

Том 69, Номер 8

ISSN 0016-7525  
Август 2024



# ГЕОХИМИЯ



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



НАУКА  
— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 69, номер 8, 2024

---

---

- Редкоэлементный состав дискордантного циркона как отражение флюидного режима палеопротерозойского гранулитового метаморфизма (Хапчанский террейн, Анабарский щит)  
*С. Г. Скублов, Н. И. Гусев, Л. И. Салимгараева, Л. Ю. Романова* 651
- Растворение Ta–Nb и Nb минералов в гранитоидных расплавах  
*В. Ю. Чевычелов, А. А. Вирюс* 665
- Органическое вещество в гидротермах Паужетского района: состав и сравнительный анализ с другими объектами  
*В. Н. Компаниченко, В. А. Потурай* 681
- Биогеохимия торфяных отложений Голоценового разреза Выдринского болота (южное Прибайкалье)  
*А. Е. Мальцев, В. А. Бобров, Г. А. Леонова, Ю. И. Прейс, М. А. Климин, В. А. Бычинский* 693
- Субаквальная разгрузка флюидов на дне оз. Байкал: состав, источники и особенности миграции в пределах структуры МГУ  
*Т. В. Погодаева, Г. Г. Ахманов, Н. А. Онищук, О. В. Шубенкова, А. В. Хабурев, О. М. Хлыстов* 714
- Метан и сульфидная сера в воде и донных отложениях водотоков степной зоны европейской части России  
*Д. Н. Гарькуша, Ю. А. Федоров, Н. С. Тамбиева* 735



## РЕДКОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ДИСКОРДАНТНОГО ЦИРКОНА КАК ОТРАЖЕНИЕ ФЛЮИДНОГО РЕЖИМА ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКОГО ГРАНУЛИТОВОГО МЕТАМОРФИЗМА (ХАПЧАНСКИЙ ТЕРРЕЙН, АНАБАРСКИЙ ЩИТ)

© 2024 г. С. Г. Скублов<sup>а, \*</sup>, Н. И. Гусев<sup>б</sup>, Л. И. Салимгараева<sup>а</sup>, Л. Ю. Романова<sup>б</sup>

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

<sup>б</sup>Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А. П. Карпинского,  
Средний пр., д. 74, Санкт-Петербург, 199106 Россия

\*e-mail: skublov@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.03.2024 г.

После доработки 14.04.2024 г.

Принята к публикации 24.04.2024 г.

Представлены новые данные о U–Pb возрасте (SHRIMP-II) и редкоэлементном составе (SIMS) циркона из гнейсов (метапелитов) хапчанской серии Хапчанского террейна Анабарского щита. В зернах циркона были обнаружены реликты магматического генезиса, протолит и область сноса, для которых конкретизировать сложно. Единственным представителем этой группы с наименее измененным составом является ядро, сохранившее  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  возраст протолита, индивидуальное значение для которого составляет  $1971 \pm 19$  млн лет. Во время гранулитового метаморфизма циркон подвергся интенсивному воздействию флюида, обогащенного несовместимыми элементами. Изменения коснулись как U–Pb изотопной системы (возраст циркона был “перезагружен” на время метаморфизма около 1920–1930 млн лет), так и состава самого циркона — магматические ядра были в значительной степени перекристаллизованы в твердом виде или растворены флюидом вплоть до практически полного исчезновения первичного циркона. В обоих случаях циркон был резко обогащен несовместимыми элементами (Ca, Ti, Pb, Sr, Ba и ряд других) в результате воздействия флюида, а сохранившиеся ядра оказались окаймлены новой популяцией циркона (черной в CL-изображении). Спектры распределения REE в перекристаллизованных ядрах приобрели нетипичный для циркона профиль “крыльев птицы”. Когда реакционная способность флюида ослабла, произошла кристаллизация основной части зерен, типичной для гранулитового циркона. По составу эта популяция циркона менее обогащена несовместимыми элементами, чем ядра. В области тяжелых REE устойчиво повторяется горизонтальный характер распределения, что свидетельствует о совместной кристаллизации циркона и граната. Оценка температуры кристаллизации основной части зерен варьирует в узком диапазоне 800–830 °C. Все домены циркона на диаграмме с конкордией Везерилла образуют единый тренд с нулевым нижним пересечением и верхним пересечением, подтвержденным конкордантным кластером со значением возраста 1920–1930 млн лет. Это значение соответствует возрасту регионального палеопротерозойского гранулитового метаморфизма. Отличительной особенностью циркона из гнейсов хапчанской серии является то, что их ядра не сохранили возрастные метки протолита, а целиком перестроились при метаморфизме как в отношении U–Pb системы, так и в отношении редкоэлементного состава, что возможно объяснить исключительной интенсивностью воздействия флюида при метаморфизме гранулитовой фации, наложенного на породы Хапчанского террейна Анабарского щита.

**Ключевые слова:** циркон, гранулиты, флюидный режим, U–Pb датирование, геохимия циркона, дискордия, Хапчанский террейн, Анабарский щит

**DOI:** 10.31857/S0016752524080015, **EDN:** IZVNII

### ВВЕДЕНИЕ

Анабарский щит представляет собой выступ глубоко эродированного основания Сибирского кратона, преобладающе сложенный породами гранулитовой фации метаморфизма. Гранулиты Анабарского щита являются полихронными и подвергались гранулитовому метаморфизму, по

меньшей мере, дважды — в архее и раннем протерозое. Наиболее ранние процессы гранулитового метаморфизма с возрастом  $2.76 \pm 0.02$  млрд лет фиксируются локально, тогда как ареальные возрастные оценки оказываются существенно моложе: 2.0–1.8 млрд лет (Розен и др., 2006). Палеопротерозойский метаморфизм гранулитовой фации проявлен в большинстве изученных архейских пород

Анабарского щита, для которых он является наложенным на архейские гранулиты (Гусев и др., 2017, 2021; Ножкин и др., 2019, 2022). Для пород Хапчанского гранулит-парагнейсового террейна, расположенного на востоке Анабарского щита (Rosen, Turkina, 2007), палеопротерозойский метаморфизм является первичным, что позволяет при исследовании гранулитов получить более корректные оценки его возраста.

Циркон широко используется для расшифровки истории и происхождения магматических, метаморфических и осадочных пород. Выяснение условий, при которых циркон является закрытой или открытой системой, имеет решающее значение для точной интерпретации полученных с его помощью данных. Высокая температура плавления и устойчивость к наложенным изменениям позволяет циркону сохранять геохронологическую и геохимическую информацию в диапазоне  $P$ - $T$  параметров, встречающихся в земной коре. Низкая подвижность U, Th, Pb и других редких элементов за счет объемной диффузии в цирконе подтверждается как экспериментальными исследованиями, так и сохранением первичной зональности и возраста исходной кристаллизации, несмотря на более молодые события высокотемпературного метаморфизма (Möller et al., 2002). Тем не менее, известно, что циркон не застрахован от изотопных и химических нарушений. При низких температурах потеря Pb может происходить в сильно поврежденных радиацией кристаллах. В высокотемпературных условиях перекристаллизация в твердом состоянии и воздействие флюидов могут нарушить U–Pb изотопную систему циркона (например, Hoskin, Black, 2000). Во многом благодаря циркону, изотопно-геохимическое изучение пород, слагающих фундамент древних щитов, позволяет решить вопросы реконструкции процессов происхождения и эволюции ранней континентальной коры (Trail, 2018). Данная работа посвящена изучению редкоземельного состава и U–Pb системы циркона в условиях гранулитового метаморфизма и возможным причинам изменения изотопно-геохимических характеристик этого минерала.

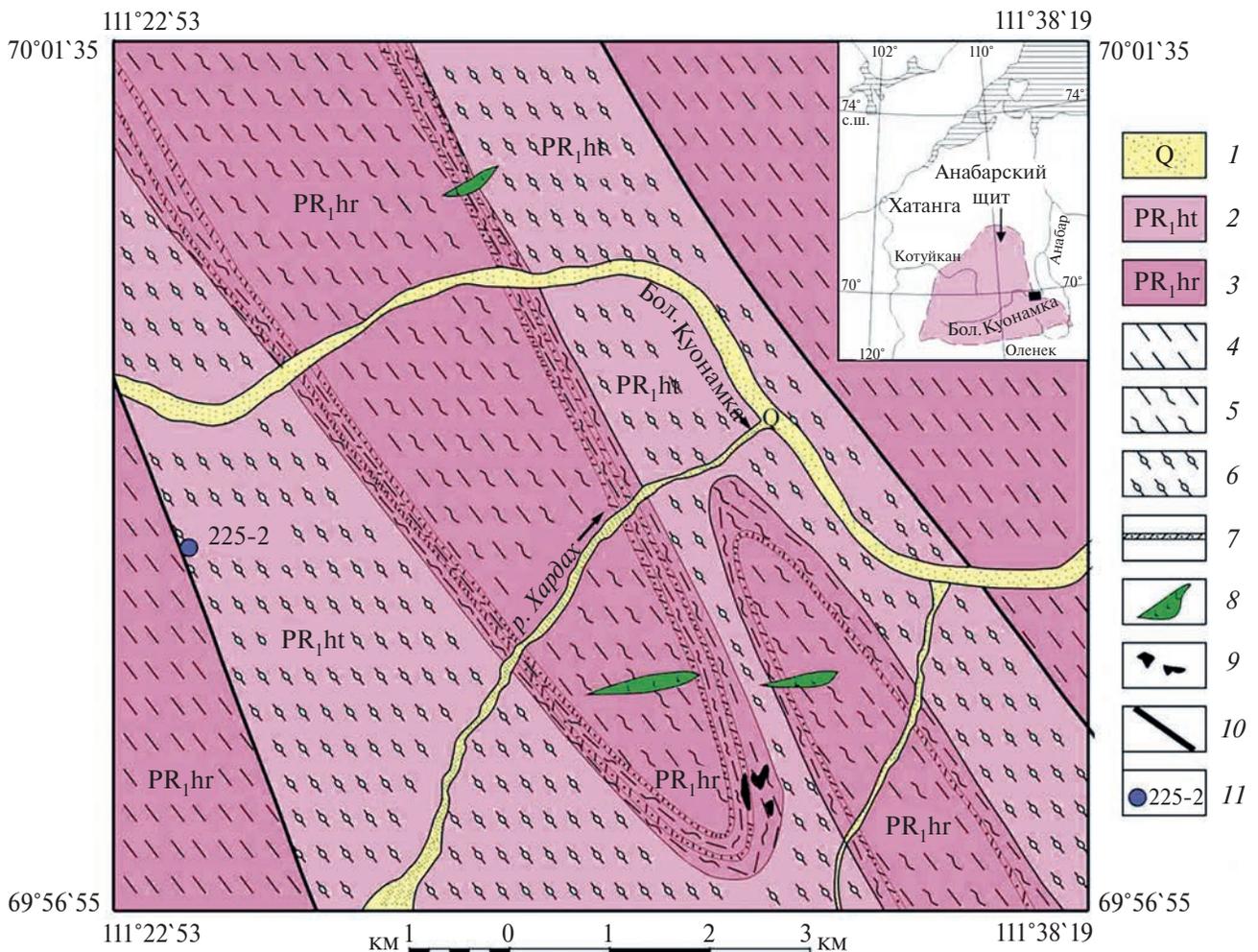
## ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В структуре Анабарского щита выделяется три террейна: Маганский, Далдынский и Хапчанский, разделенных Котуйканской и Билляхской тектоническими зонами, в которых присутствуют крупные блоки пород гранулитовой фации, испытавшие ретроградный амфиболитовый метаморфизм (Rosen et al., 1994; Гусев и др., 2017, 2021; Ножкин и др., 2019, 2022). Раннедокембрийские породы гранулитовой фации разделены на далдынскую, верхнеанабарскую и хапчанскую серии. Далдынская и верхнеанабарская серии сложены преимущественно гиперстеновыми плагиогнейсами

и двупироксен-плагиоклазовыми кристаллосланцами (метабазитами) близкого состава, поэтому позднее были объединены в один далдынский комплекс (Турченко, Розен, 2012). Далдынский комплекс относится к архею, согласно модельному Nd возрасту плагиогнейсов около 3.0 млрд лет (Розен и др., 2000) и U–Pb возрасту циркона из гиперстеновых плагиогнейсов и плагиоклазовых кристаллосланцев 3.0–3.3 млрд лет (Гусев и др., 2020). Протолиты карбонатно-гнейсовых пород хапчанской серии относят к палеопротерозою около 2.5–2.4 млрд лет, которые были метаморфизованы в условиях гранулитовой фации около 1.98–1.97 млрд лет назад (Гусев и др., 2021; Ножкин и др., 2022). Кристаллические породы Анабарского щита перекрыты неметаморфизованным мезопротерозойским чехлом, состоящим из терригенной мукунской серии и строматолито-карбонатной билляхской серии, которая древнее 1.5 млрд лет (Зайцева и др., 2016; Горохов и др., 2019, 2022).

В строении Хапчанского террейна Анабарского щита участвуют два гранулитовых комплекса. Нижний комплекс (хардахский) представлен метаинтрузивными породами (мафическими кристаллосланцами, мезократовыми и лейкократовыми гнейсами) с возрастом протолита 2.1–2.03 млрд лет и возрастом гранулитового метаморфизма около 1.96 млрд лет. Магматический источник метамагматических пород соответствует деплетированной мантии (Гусев и др., 2021). Верхний комплекс (хапчанская серия) сложен метапелитами — гранатовыми, биотитсодержащими гранат-силлиманитовыми с кордиеритом и пироксен-гранатовыми гнейсами, мраморами, кальцифирами, пироксен-скаполитовыми породами, протолиты которых формировались в Хапчанском осадочном бассейне (Zlobin et al., 2002). Для метапелитов характерна тонкая слоистость с элементами ритмичности. Геохимические особенности метапелитов указывают, что их протолитами были граувакки, подобные накапливающимся в палеозое на активных или пассивных континентальных окраинах (Zlobin et al., 2002). U–Pb возраст метаморфизма метапелитов составляет  $1928 \pm 21$  млн лет (Гусев и др., 2023).

Метапелиты хапчанской серии были изучены в пределах Хардахской площади в районе впадения р. Хардах в р. Бол. Куонамка, где Ю. П. Куликовым (Строение ..., 1986) была закартирована антиклинальная складка, в ядре которой залегают породы верхнеанабарской серии (по нашим данным, хардахского комплекса), на крыльях — хатасыннахская толща хапчанской серии (рис. 1). В западном крыле складки из типичных метапелитов Н. И. Гусевым был отобран образец 225–2 (силлиманит-биотит-гранатовый гнейс), являющийся предметом настоящего исследования. Структура породы разностерная, нематогранобластовая, текстура гнейсовидная. Рассланцевание



**Рис. 1.** Геологическая карта участка Хардах (составлена Н. И. Гусевым по материалам полевых работ 2014 года при составлении ГК-1000/3 листа R-49). 1 — аллювиальные отложения квартера (Q); 2 — хатасыннская толща хатчанской серии (PR<sub>1</sub>ht); 3 — хардахский комплекс (PR<sub>1</sub>hr); 4 — двупироксеновые плагиогнейсы биотитизированные; 5 — двупироксеновые кристаллосланцы мигматизированные, калишпатизированные и амфиболизированные; 6 — гранатые и пироксен-гранатые гнейсы, силлиманит- и кордиеритсодержащие; 7 — мраморы, карбонатно-силикатные породы и брекчии; 8 — дайки долеритов (предположительно RF); 9 — кимберлиты (T<sub>3</sub>); 10 — разрывные нарушения; 11 — место отбора пробы.

подчеркнуто вытянутыми кристаллами (иголками) силлиманита, порфиробласты граната (до 7 мм) также вытянуты в направлении рассланцевания. Калиевый полевой шпат с обилием пертитов присутствует как в матрице породы, так и во включениях в гранате. По краю зерен гранатов образуется силлиманит в результате реакции плагиоклаза с гранатом. Во включениях в краевой части гранатов встречается зеленая шпинель с кварцем, эта ассоциация встречается и в матрице породы, где часто замещается магнетитом. Методом TWQ были определены пиковые параметры метаморфизма (около 850 °C и 7 кбар), на регрессивной стадии температура снижалась до 600–700 °C.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Циркон для исследования был выделен из образца 225–2 с помощью электромагнитной сепарации и тяжелых жидкостей в минералогической лаборатории ВСЕГЕИ. Локальное U–Pb датирование циркона выполнено на ионном зонде высокого разрешения SHRIMP-II (ЦИИ ВСЕГЕИ) по стандартной методике, следуя процедуре, приведенной в (Lagionov et al., 2004). Размер аналитического кратера составлял около 20 мкм. Полученные данные обработаны с помощью программы SQUID. Величины U–Pb изотопных отношений нормированы на значения, характерные для стандартов циркона TEMORA и 91500. Ошибки единичных анализов (U–Pb изотопные отношения и возраст) приведены на уровне 1σ, погрешности значений возраста пересечения дискордией конкордии и эллипсы

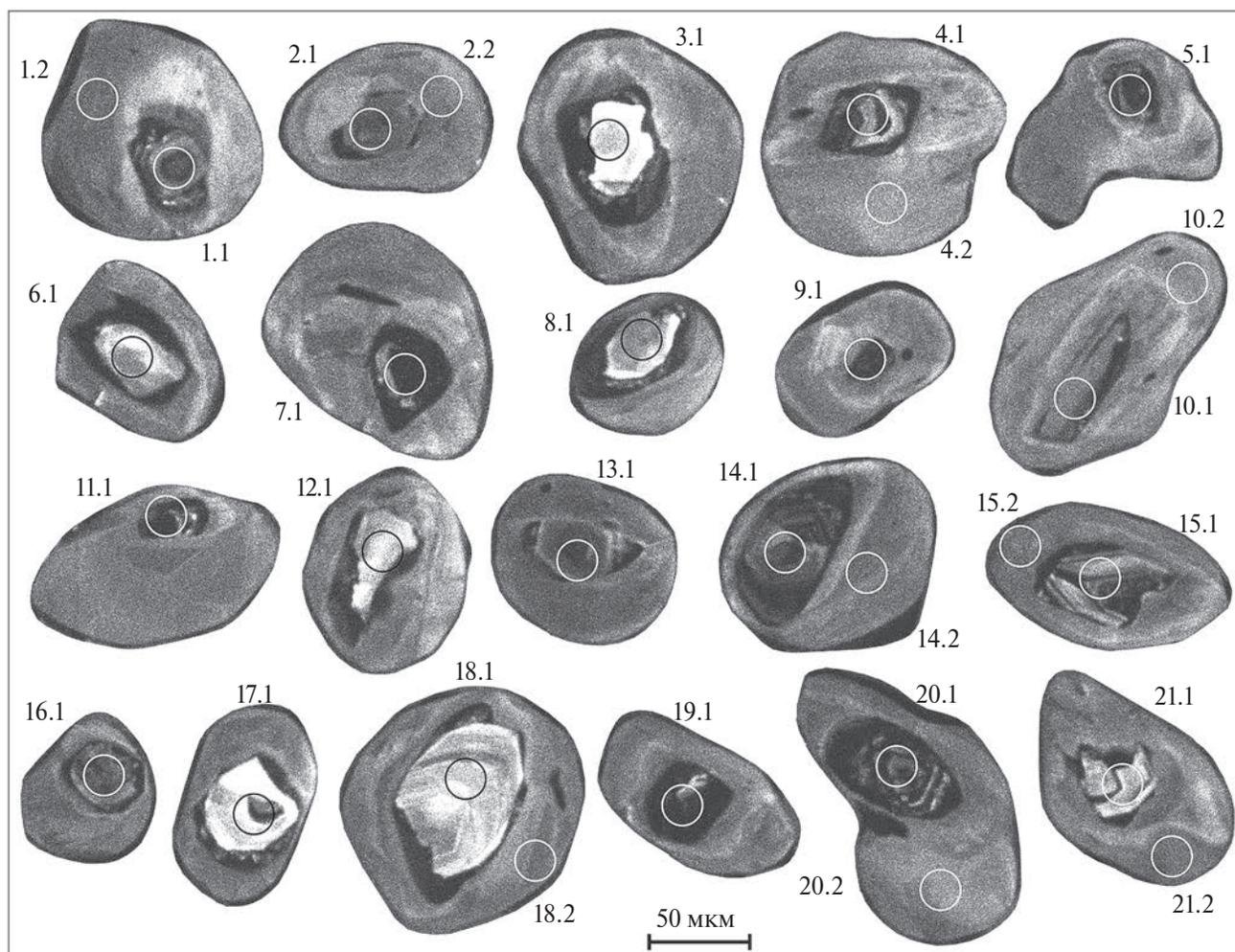
ошибок на графике с конкордией — на уровне  $2\sigma$ . Непосредственно перед датированием в ЦИИ ВСЕГЕИ была проведена съемка циркона в CL-режиме на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500S.

Содержание REE и редких элементов в цирконе определено на ионном зонде Cameca IMS-4f (ЯФ ФТИАН) в той же “точке” диаметром около 20 мкм, что и определение возраста по стандартной методике (Hinton, Upton, 1991; Федотова и др., 2008). Методика измерения летучих компонентов (вода, фтор и хлор) приведена в работах (Скублов и др., 2024). Точность определения составляет 10–15 % для элементов с концентрацией  $>1$  ppm и 10–20 % для элементов с концентрацией 0.1–1 ppm, предел обнаружения составляет 5–10 ppb. При построении спектров распределения REE состав циркона нормирован к составу хондрита CI (McDonough, Sun, 1995). Температура кристаллизации циркона рассчитана с помощью “Ti-в-цирконе” термометра (Watson et al., 2006).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

**Морфология циркона.** Выделенный циркон имеет округлую, реже изометричную форму (рис. 2), размер зерен варьирует от примерно 70 до 120–150 мкм в поперечнике. Некоторые зерна (например, с точками 15.1, 17.1 и 19.1) демонстрируют слабо удлиненную форму (коэффициент удлинения не превышает 1:2), но четко выраженные грани кристаллов, характерные для магматического циркона, при этом отсутствуют.

Практически для всех зерен свойственно гетерогенное строение — в центральной части (реже — смещенное к краю зерна) наблюдается ядро, размер которого существенно варьирует — от 20–30 до 80 мкм в поперечнике. В ряде зерен площадь ядра не превышает 10–15 % от площади сечения всего зерна (например, 9.1, 5.1, 2.1, 11.1), в других — составляет значительную часть, до 30 % и более (14.1, 18.1). У мелких по размеру ядер граница с основной частью зерен проявлена нечетко (например, 5.1 и 16.1), для более крупных ядер граница достаточно



**Рис. 2.** Изображение зерен циркона из гнейсов (образец 225–2) в режиме катодолуминесценции. Здесь и ниже номера точек анализа совпадают с табл. S1 и S2. Диаметр кратера соответствует примерно 20 мкм.

контрастная (17.1, 18.1). Внутреннее строение ядер различное — в некоторых ядрах наблюдается контрастная ростовая осцилляционная зональность (например, ядра с точками 18.1, 21.1, 20.1), характерная для циркона магматического происхождения, рисунок которой не согласен с положением границ ядра. Осцилляционная зональность может быть в СЛ-изображении как в светло-серых тонах (18.1, 21.1), так и в темно-серых (20.1, 1.1). В других случаях в ядрах зональность отсутствует, а интенсивность и характер окраски в режиме СЛ у ядра и основной массы циркона достаточно схожи (например, 10.1 и 2.1). Зачастую границы ядер корродированы и несут следы растворения. Общей закономерностью является присутствие окаймляющих ядра зон и участков, практически черных в СЛ изображении. Мощность этих зон варьирует от первых до 10–15 мкм, в результате “изъеденная” часть ядра с осцилляционной зональностью дополняется до округлых очертаний с относительно плавными границами.

Основная часть зерен, без учета ядер, достаточно однородная в СЛ изображении с преобладающей окраской в темно-серых тонах. В некоторых зернах наблюдается слабо выраженная секториальность (зерно с точкой 14.2) или пятнистая зональность с участками в более светлых тонах (7.1). В ряде случаев светло-окрашенные участки формируют подобие “тени”, повторяющей очертания ядер (например, зерна с точками 10.2, 1.2, 4.2). По совокупности признаков, в частности, присутствующая секториальность и характер окраски в СЛ, основная часть (“мантия” в зарубежной терминологии) зерен, не относящаяся к ядрам и/или каймам, является типичным гранулитовым цирконом (Vavra et al., 1999). Для некоторых зерен, в которых

ядра занимают существенную часть объема и граница ядра отчетливо читается (зерна с точками 18.1 и 14.1, основная часть зерен может быть проинтерпретирована как кайма (оболочка) вокруг ядер. В остальных случаях, когда вклад ядра в общий объем несущественен (5.1, 4.1), или его границы неконтрастны (9.1, 2.1), ядро выглядит скорее ксеногенным, захваченным и позднее переработанным при кристаллизации гранулитового циркона, составляющего основной объем зерен. Поэтому использование распространенной для гетерогенного циркона терминологии ядро-кайма/оболочка (core-rim) будет для образца 225–2 не вполне корректным, хотя для некоторых зерен наблюдается именно такое соотношение обсуждаемых выше доменов циркона.

**Геохимия циркона.** Спектры распределения REE для ядер циркона делятся на две неравноценные группы — для точки 18.1 и остальные (рис. 3а). Спектр для точки 18.1 отличается выположенным распределением в области легких REE,  $Sm_N/La_N$  отношение равняется 2.0 (табл. S1). Тяжелые REE дифференцированы в большей степени ( $Lu_N/Gd_N = 30.5$ ). Суммарное содержание REE составляет 581 ppm. Положительная Ce-аномалия редуцирована,  $Ce/Ce^*$  равняется 2.50. Проявлена отрицательная Eu-аномалия,  $Eu/Eu^*$  составляет 0.44.

Спектры распределения REE для остальных ядер подобны друг другу, отличаясь только уровнем суммарного содержания REE, которое изменяется от 906 до 3861 ppm (в среднем 2358 ppm). Спектры имеют нетипичный для циркона профиль в области легких REE с уменьшением нормированных содержаний от Ce к Eu, осложненный слабо проявленной положительной Ce-аномалией ( $Ce/Ce^*$  в среднем 1.70). Тяжелые REE дифференцированы

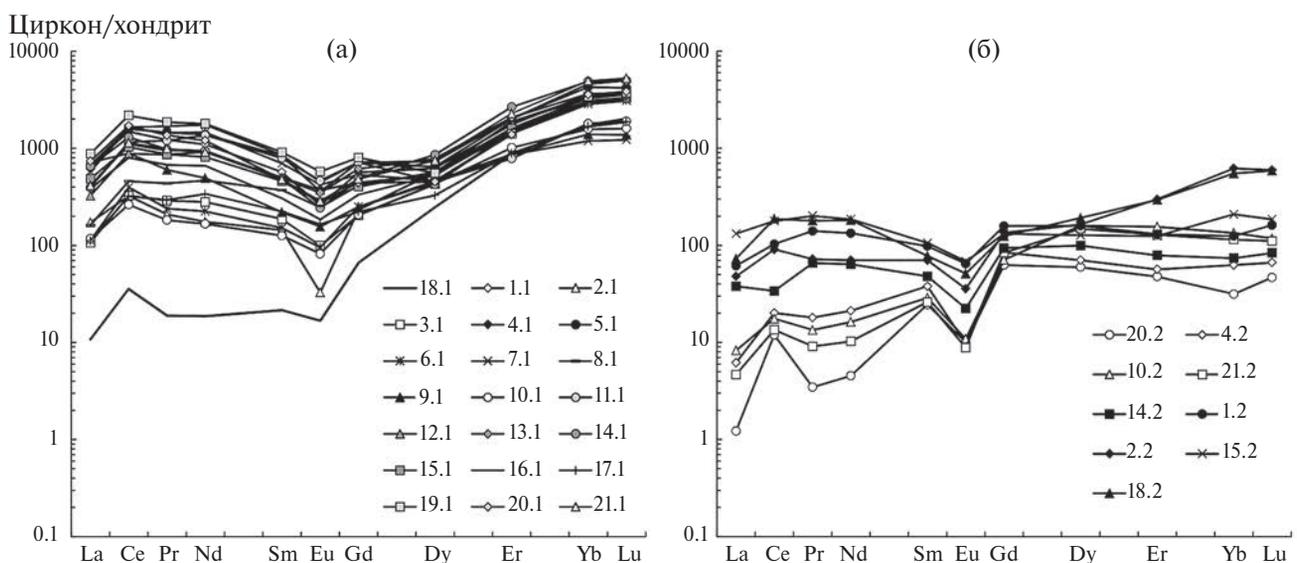


Рис. 3. Спектры распределения REE, нормированные к хондриту CI, для циркона из гнейсов (образец 225–2): (а) для ядер; (б) для основной части зерен.

в обычном для циркона направлении, с ростом от Gd к Lu ( $\text{Lu}_N/\text{Gd}_N$  в среднем составляет 8.09). Амплитуда отрицательной Eu-аномалии изменяется в широких пределах,  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  находится в диапазоне от 0.18 до 0.79, составляя в среднем 0.60. Если сравнивать ядра циркона с точкой 18.1, то содержание легких REE в среднем увеличилось в 36 раз, тяжелых REE — в 2 раза. Последнее хорошо заметно на рис. 3а, спектр для точки 18.1 практически сливается со спектрами для остальных ядер в области тяжелых REE (Dy—Lu).

Ядро циркона в точке 18.1 отличается от остальных ядер пониженным содержанием редких элементов (табл. S1). В наименьшей степени это проявлено для Hf — 9916 и 11980 ppm, соответственно. Содержание Th и U (по данным геохимического исследования циркона) отличается в 5–7 раз. Наиболее масштабно в остальных ядрах, по сравнению с точкой 18.1, увеличивается содержание Ca (от 22.6 до 555 ppm). В 6–8 раз возрастает содержание других неформульных элементов (Ti, Ba, Sr, Li). Содержание P увеличивается от 283 до 1072 ppm. Содержание Y, которое положительно коррелирует с тяжелыми REE, как и они, возрастает в 2 раза. Показательно поведение летучих компонентов. Содержание бора возрастает в 36 раз (от 3.15 до 113 ppm), воды — в 10 раз (от 1668 до 16239 ppm), фтора — в 18 раз (от 32.9 до 601 ppm), хлора — в 3 раза (от 21.4 до 74.1 ppm).

Для точки 18.1 температура кристаллизации циркона, определенная по “Ti-в-цирконе” термометру, составляет 819 °C. Для остальных ядер содержание Ti превышает пределы калибровки термометра и не может быть использовано в качестве оценки температуры (Fu et al., 2008).

Суммарное содержание REE для основной части зерен циркона варьирует от 55.1 до 468 ppm, составляя в среднем 143 ppm. Спектры распределения REE для основной части зерен демонстрируют широкий разброс в области легких REE (рис. 3б). В точках 20.2, 4.2, 10.2 и 21.2 содержание легких REE варьирует от 9.98 до 25.1 ppm, при этом спектры дифференцированы с увеличением от La к Sm. Положительная Ce-аномалия редуцирована ( $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  составляет 5.81 для точки 20.2 с минимальным содержанием легких REE и в среднем 1.88 для остальных трех точек). Для этих точек проявлена заметная отрицательная Eu-аномалия ( $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  в среднем равняется 0.21).

В точках 14.2, 2.2, 1.2, 18.2 и 15.2 содержание легких REE варьирует от 65.0 до 244 ppm, спектры в этой области субгоризонтальные и имеют выпуклую форму для точек с максимальным уровнем легких REE. Положительная Ce-аномалия практически отсутствует ( $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  составляет в среднем 1.21). В этих точках отрицательная Eu-аномалия проявлена менее существенно ( $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  в среднем равняется 0.46).

В области тяжелых REE спектры образуют более компактную область. Для точек 2.2 и 18.2 наблюдается умеренная дифференциация от Gd к Lu. В остальных точках спектры распределения тяжелых REE субгоризонтальны. Суммарное содержание тяжелых REE составляет 103 ppm.

Сравнение содержания редких элементов для основной части зерен циркона и ядер (исключая точку 18.1) демонстрирует существенные отличия этих групп по составу (табл. S2). В основной части зерен выше содержание Hf (в среднем 14548 и 11980 ppm, соответственно), содержание Li находится примерно на одном уровне, около 10–13 ppm. Содержание Th и U в ядрах больше, чем в основной части зерен, в 5–7 раз. Содержание Ca в основной части зерен составляет в среднем 26.9 ppm, что существенно ниже, чем в ядрах. Аналогично, в 6–8 раз ниже содержание других неформульных для циркона элементов (Ti, Ba, Sr, Li). Содержание P составляет в среднем 262 ppm. Содержание Y составляет в среднем всего 254 ppm, что ниже содержания в ядрах, включая точку 18.1. Содержание бора, воды и фтора в основной части зерен сопоставимо с содержанием этих компонентов в точке 18.1. Содержание хлора существенно выше (120 ppm по сравнению с 21.4 ppm в точке 18.1 и 74.1 ppm в остальных ядрах циркона).

Оценка температуры кристаллизации основной части зерен по “Ti-в-цирконе” термометру наиболее корректна для точек с пониженным уровнем содержания легких REE, поскольку содержание Ti положительно коррелирует с LREE. Соответственно, вероятно совместный привнос этих элементов под воздействием флюида при метаморфизме. В точках 20.2, 4.2, 10.2 и 21.2 значения температуры варьируют в узком диапазоне от 803 до 826 °C, составляя в среднем 814 °C.

**U-Th-Pb систематика циркона.** При локальном датировании было выполнено 30 определений возраста — 21 точка в ядра и 9 точек в основную часть зерен циркона (табл. S2). Содержание U, по данным SHRIMP-II, в ядрах варьирует от 44 (точка 18.1) до 1959 ppm (точка 20.1), составляя в среднем 430 ppm (здесь и далее в качестве среднего используется медианное значение), и отрицательно коррелируя с интенсивностью окраски в CL. Содержание Th находится в диапазоне от 18 до 242 ppm (в среднем 88 ppm). Th/U отношение для ядер изменяется от 0.04 до 0.72 при среднем значении 0.22. При этом минимальное (меньше 0.10) значение Th/U отношения установлено для ядер (точки 7.1, 9.1, 19.1 и 20.1), в которых наблюдается значительное количество черного в CL циркона, обогащенного ураном, а количество серого в CL циркона со следами осцилляционной зональности минимальное или отсутствует (точка 9.1). Отличительной особенностью всех ядер является повышенное содержание доли общего (нерадиогенного)

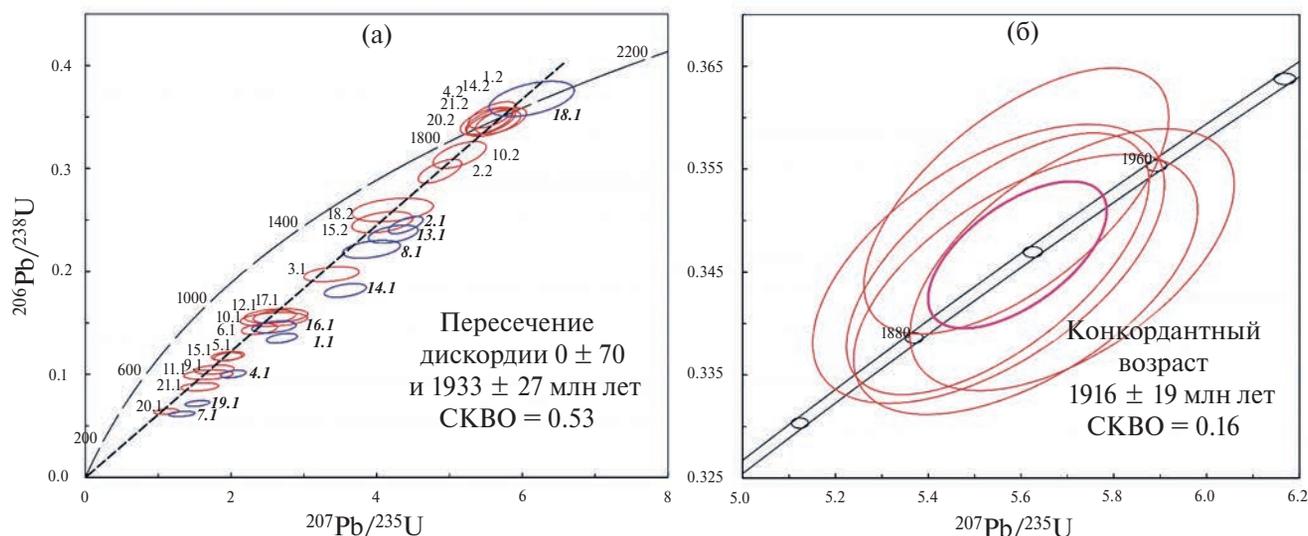


Рис. 4. График с конкордией для циркона из гнейсов (образец 225–2): (а) для всех точек (жирным курсивом подписаны точки, не использованные для построения дискордии); (б) для конкордантного кластера точек из основной части зерен (точки 4.2, 14.2, 21.2, 1.2, 20.2).

$^{206}\text{Pb}$  — в среднем 7.57 %. Минимальное содержание, 1.23 %, зафиксировано для крупного по размеру ядра светло-серого оттенка с ростовой оцилляционной зональностью, проанализированного без захвата черного в СЛ циркона, окаймляющего ядро (точка 18.1, рис. 2). Аномально высокое содержание более 10 % (12.0, 13.9 и 19.0 %) установлено для точек, где в поле анализа в основном попал черный в СЛ циркон (точки 20.1, 19.1 и 7.1 соответственно).

Циркон, представляющий основную часть зерен, отличается выдержанным и умеренным содержанием U (от 91 до 198 ppm, в среднем 122 ppm) и Th (от 11 до 66 ppm, в среднем 39 ppm). Th/U отношение варьирует от 0.08 до 0.65, составляя в среднем 0.27. Содержание доли общего  $^{206}\text{Pb}$  изменяется от 0.39 до 3.55 % (в среднем 0.75 %).

На диаграмме с конкордией Везерилла (рис. 4а) 29 точек, кроме 18.1, образуют линейный тренд, направленный от конкордии с отметками возраста около 1920–1930 млн лет к нулевому значению. При этом фигуративные точки для ядер циркона расположены в нижней части тренда — чем выше содержание U и доля общего  $^{206}\text{Pb}$ , тем ближе точка к началу конкордии. Четыре точки для основной части зерен (15.2, 18.2, 2.2 и 10.2) расположены в верхней части тренда, остальные пять образуют конкордантный кластер. Четыре точки, не находящиеся на конкордии, отличаются повышенным содержанием U и общего  $^{206}\text{Pb}$ , по сравнению с пятью конкордантными.

Для 5 точек, измеренных в основной части зерен циркона, возможно определить конкордантный возраст  $1916 \pm 19$  млн лет (СКВО = 0.16, рис. 4б). По 20 точкам (всем 9 из основной части зерен и 11 ядрам) проводится дискордия со значением верхнего пересечения  $1933 \pm 27$  млн лет

(СКВО = 0.53) и нулевым нижним пересечением (рис. 4а). Фигуративная точка 18.1, относящаяся к крупному по размеру ядру с сохранившейся оцилляционной зональностью, также расположена на конкордии, несколько выше, чем верхнее пересечение дискордии. Для этой точки индивидуальное значение  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  возраста  $1971 \pm 19$  млн лет даже с учетом погрешности отличается в большую сторону от конкордантного возраста для основной части зерен, рассчитанного по 5 точкам.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При оценке степени изменения состава циркона при перекристаллизации и кристаллизации новообразованных доменов наиболее информативными являются диаграммы сопоставления индикаторных элементов, чутко реагирующих на изменения среды кристаллизации циркона. На бинарном графике соотношения содержания P и Y (рис. 5а) наблюдается положительная корреляция между этими элементами. При этом фигуративные точки, отвечающие составу основной части зерен, расположены в области умеренных содержаний. Точки, относящиеся к ядрам, образуют обособленное поле с широким разбросом содержания P и Y. В отличие от них, точка 18.1, соответствующая ядру с характеристиками магматического циркона в распределении REE, расположена в нижней части этого поля, граничащей с точками основной части циркона. Одновременное обогащение циркона фосфором, с одной стороны, и геохимически близкими Y и тяжелыми REE, с другой стороны, показывает, что эти элементы входят в структуру циркона в соответствии со схемой гетеровалентного изоморфизма  $(Y + \text{REE})^{3+} + \text{P}^{5+} = \text{Zr}^{4+} + \text{Si}^{4+}$ , известной

под названием “ксенотимовое” замещение (Finch, Hanchar, 2003).

Индикатором флюидного воздействия на циркон является повышенное содержание в нем неформульных элементов, таких как Ca, Sr, Ba. Содержание Ca около 100 ppm можно считать условным порогом для установления факта воздействия флюидов на циркон (Geisler, Schleicher, 2000). Из девяти проанализированных основных частей циркона в шести точках содержание Ca существенно меньше этого порога, а в трех — незначительно превышает его (104–122 ppm). Ядро с точкой 18.1 также имеет низкое содержание Ca. Остальные ядра характеризуются повышенным содержанием Ca (в среднем 550 ppm), указывающим на сильное флюидное воздействие.

На графике соотношения содержания Ca и Ti (рис. 5б) все точки образуют единый тренд совместного увеличения этих элементов. Если основная часть циркона и ядро с точкой 18.1 демонстрируют пониженное содержание как Ca, так и Ti, то остальные ядра отличаются значительным ростом содержания этих элементов с широкими вариациями. Соответственно, для таких точек возросшее содержание Ti является результатом привноса флюидом, совместно с другими неформульными элементами, а не отражением роста температуры.

Аналогичная ситуация наблюдается и на бинарном графике соотношения Sr и Ba (рис. 5в). Уровень содержания Sr в цирконе, как правило, на

порядок меньше содержания Ca. Все проанализированные точки демонстрируют равномерное увеличение содержания Sr — не более 1.2 ppm для основной части циркона и точки 18.1, и от 1.2 до 8.2 ppm для остальных ядер. Содержание Ba варьирует в более широких пределах, соответственно, до 4.4 ppm и до 25.8 ppm (за исключением двух точек в ядрах с аномально высоким содержанием 61 и 83 ppm).

Показательным является соотношение содержания Hf и отношения  $Lu_N/Gd_N$ , являющегося индикатором степени выполаживания спектра распределения REE в области тяжелых редкоземельных элементов (рис. 5г). Горизонтальный характер распределения HREE указывает, прежде всего, на совместную кристаллизацию циркона и метаморфического граната (Rubatto, 2002; Скублов и др., 2012). Образованный при метаморфизме циркон, как правило, отличается от магматического циркона повышенным содержанием Hf. Компактное положение фигуративных точек основной части циркона в правом нижнем углу диаграммы Hf– $Lu_N/Gd_N$  подтверждает предположение о кристаллизации этой популяции при метаморфизме совместно с гранатом. Менее высокое содержание Hf и дифференцированный характер распределения HREE указывают на магматическую природу ядер циркона, хотя и нарушенную в разной степени в результате воздействия флюида. Примечательно, что на данном графике точка ядра 18.1 заметно дистанционирована от точек, относящихся к метаморфической

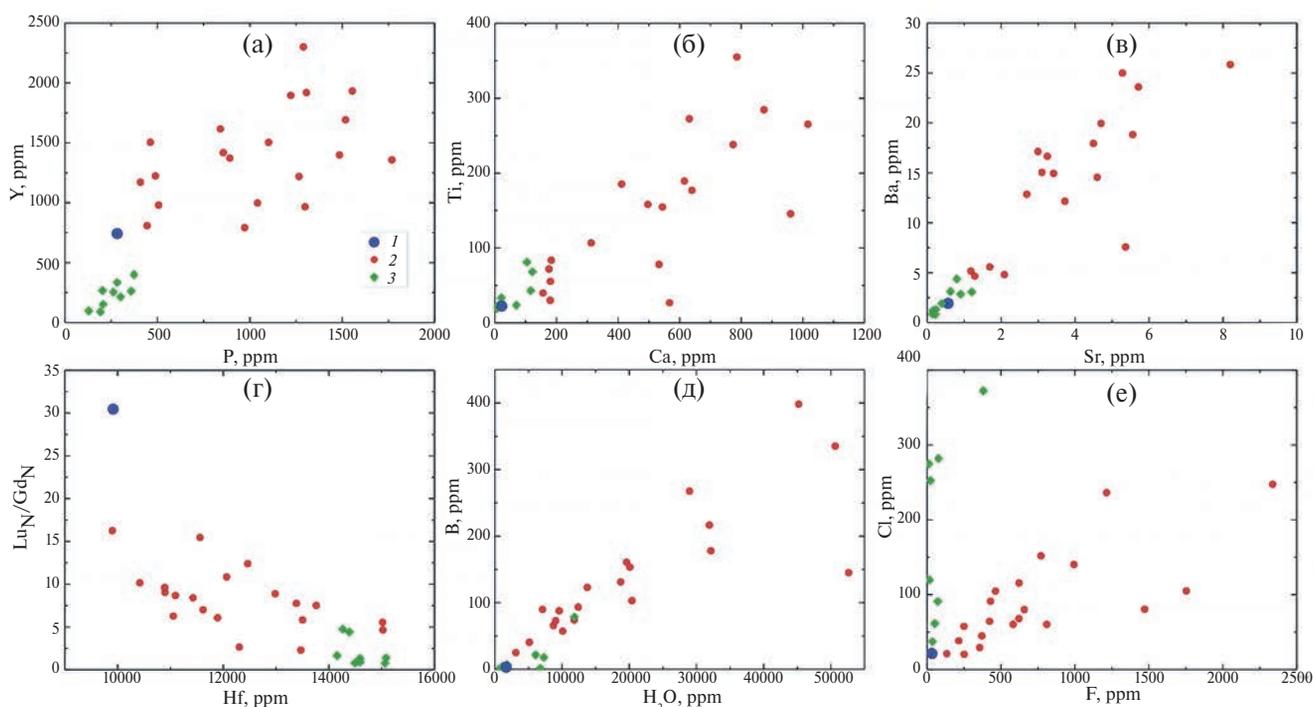


Рис. 5. Соотношение редких элементов (P–Y (а); Ca–Ti (б); Sr–Ba (в); Hf– $Lu_N/Gd_N$  (г);  $H_2O$ –B (д); F–Cl (е) для зерен циркона из гнейсов хапчанской серии (образец 225–2). Условные обозначения (рис. 5 и 6): 1 — минимально измененное ядро (точка 18.1); 2 — измененные ядра; 3 — основная часть зерен циркона.

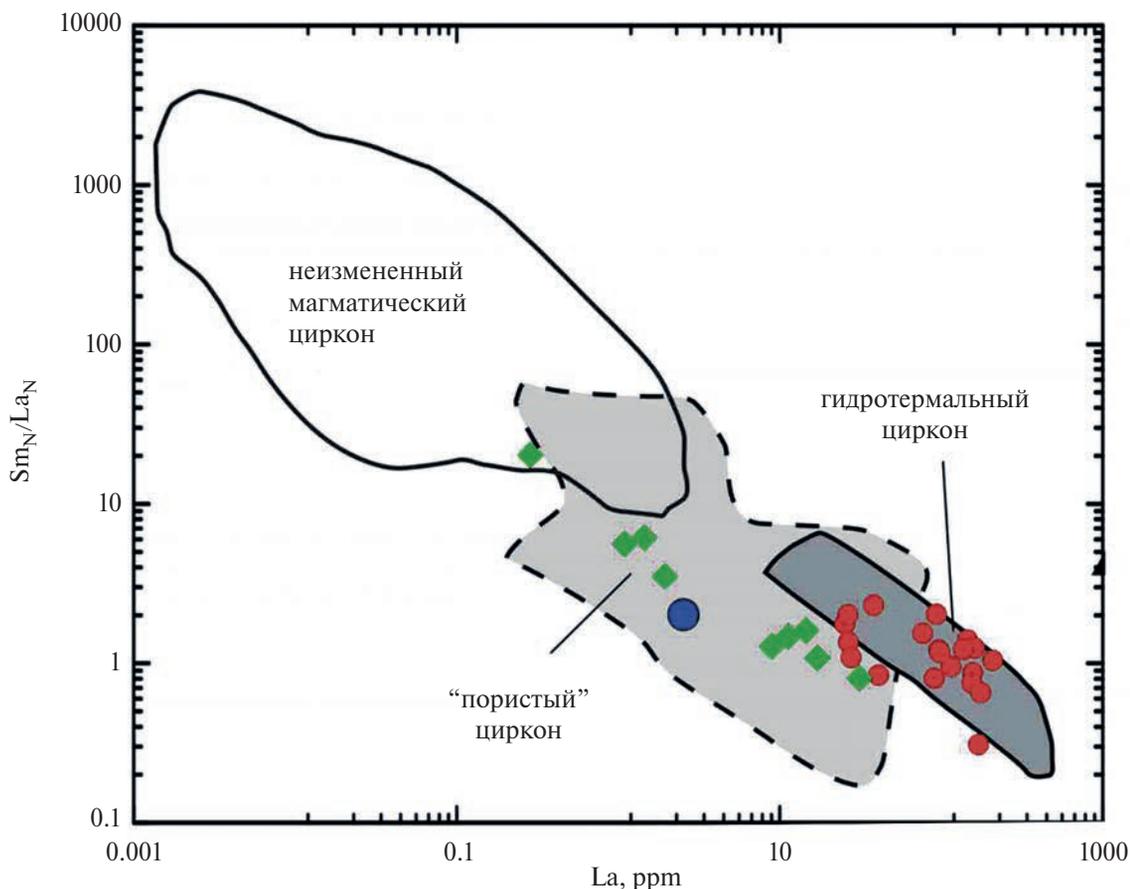


Рис. 6. Соотношение La и  $Sm_N/La_N$ -отношения для циркона из гнейсов хапчанской серии (образец 225–2). Поля составов приведены по (Hoskin, 2005; Grimes et al., 2009; Bouvier et al., 2012). Условные обозначения см. на рис. 5.

основной части циркона, что говорит о максимально сохранившихся в точке 18.1 геохимических магматических характеристиках.

Соотношение содержания в цирконе  $H_2O$  и  $V$ , элемента-индикатора флюидного воздействия, также указывает на меньшую степень изменения состава под влиянием флюида для основной части циркона, и более значительную степень изменения — для ядер, кроме точки 18.1, отличающихся от основной части циркона существенным увеличением содержания этих компонентов (рис. 5д).

На диаграмме соотношения галогенов в составе циркона (F и Cl) тренды для составов основной части и ядер разделяются (рис. 5е). Основная часть циркона демонстрирует рост содержания Cl (до 372 ppm) при относительно низком и постоянном содержании F. Ядра циркона отличаются пропорциональным увеличением содержания галогенов, при этом содержание Cl не превышает 250 ppm.

На диаграмме соотношения содержания La и отношения  $Sm_N/La_N$ , предложенного (Hoskin, 2005), характеризующего степень фракционирования LREE, половина фигуративных точек для основной части циркона и ядро с точкой 18.1 расположены в области пересечения полей неизменного

магматического и “пористого” циркона, преобразованного под воздействием флюида (рис. 6). Остальные точки компактно сгруппированы в поле гидротермального циркона, отличающегося максимальным уровнем содержания легких REE и пологим спектром их распределения. Эволюция составов циркона от магматических в сторону гидротермальных характеристик в результате воздействия флюидов и/или флюидонасыщенных расплавов наблюдается как на позднемагматических этапах, так и при аллохимическом метаморфизме и постмагматических процессах (Zhao et al., 2022; Скублов и др., 2024).

Ранее было установлено, что циркон из гранулитов далдынской серии Анабарского щита, по сравнению с цирконом из гранулитов других регионов мира, имеет геохимические признаки, отражающие воздействие флюида, обогащенного несовместимыми элементами (инверсию Eu-аномалии и редуцирование Ce-аномалии, выполаживание спектра в области LREE, обогащение неформульными элементами — Ca, Ti, Sr; Сергеева и др., 2016). По-видимому, такие особенности являются региональными, и фиксируются также в рассмотренном выше гранулитовом цирконе.

В итоге возможно предположить следующую модель (рис. 7) образования гетерогенного циркона, обнаруженного в метапелитах (гнейсах) хапчанской серии Хапчанского террейна Анабарского щита. Вначале был образован магматический циркон (I на рис. 7), протолит и область сноса для которого конкретизировать сложно. После разрыва неустойчивого кристаллического массива, зерна циркона попали в состав осадочной породы. Единственным наименее измененным представителем этой группы (протолита) является ядро (точка 18.1 на рис. 2), индивидуальное значение  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  возраста для которого составляет  $1971 \pm 19$  млн лет. Содержание Hf около 10000 ppm и дифференцированный характер распределения тяжелых REE в этой точке позволяют предположить, что протолитом выступили гранитоиды.

Во время гранулитового метаморфизма осадочных пород магматический циркон подвергся интенсивному воздействию флюида. Изменения коснулись как U–Pb изотопной системы (возраст циркона был “перезагружен” на время метаморфизма около 1920–1930 млн лет, за исключением одного зерна, точка 18.1), так и состава самого циркона — магматические ядра были в значительной степени перекристаллизованы в твердом виде (II, по механизму, изложенному в (Hoskin, Black, 2000)). Далее, некоторые ядра были растворены вплоть до практически полного исчезновения первичного магматического циркона (III). В обоих случаях состав циркона был резко обогащен несовместимыми

элементами (Ca, Ti, Pb, Sr, Ba и ряд других), а сохранившиеся ядра оказались окаймлены новой популяцией циркона (черной в CL-изображении). Образование черного в CL циркона, повсеместно присутствующего в ядрах, вероятно, было связано непосредственно с метаморфическим флюидом, на что указывает аномально высокое содержание летучих компонентов ( $\text{H}_2\text{O}$ , V и галогенов). Хотя гранулитовый метаморфизм и считается условно “сухим”, а связанный с ним флюид — преимущественно углекислотным, были получены данные о возможных вариациях его состава: возрастание активности воды и возникновение щелочных концентрированных рассолов (Touret, Huizenga, 2011; Бушмин и др., 2020). Следует отметить преобладание F над Cl в процессе преобразования магматических ядер. Спектры распределения REE в перекристаллизованных ядрах приобрели нетипичный для циркона профиль “крыльев птицы”, ранее установленный для минералов, испытавших интенсивное флюидное воздействие. На дискриминационной диаграмме (рис. 6) фигуративные точки для ядер попадают в поле циркона гидротермально-метасоматического генезиса.

После ослабления реакционной способности флюида, произошла кристаллизация основной части зерен циркона (IV на рис. 7). Ее особенностью является характерное внутреннее строение с незакономерной секториальностью и окраской в серых тонах в CL-изображении, типичное для гранулитового циркона (Finch, Hanchar, 2003). По составу

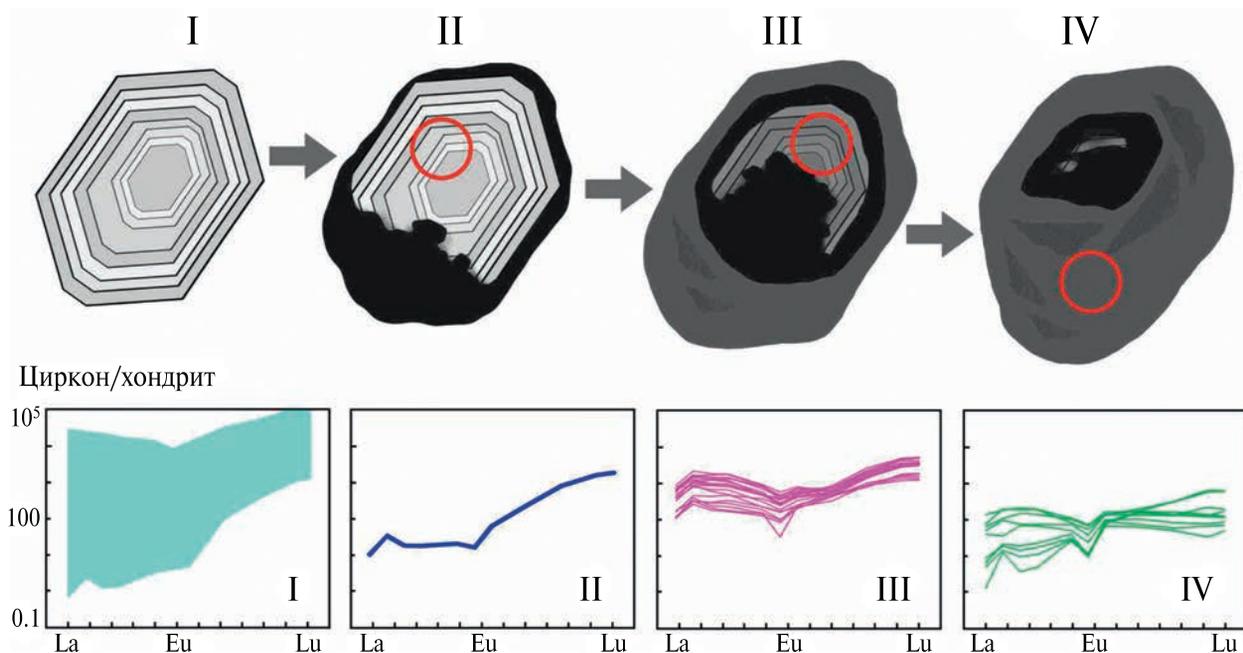


Рис. 7. Модель перекристаллизации магматического циркона в процессе палеопротерозойского гранулитового метаморфизма при активном флюидном воздействии в Хапчанском террейне Анабарского щита (пояснения приведены в тексте). Выделенная область соответствует составу цирконов из гранитоидов по (Belousova et al., 2002).

эта популяция циркона менее обогащена несовместимыми элементами, чем ядра, и более выдержанная по составу. Общее содержание REE в цирконе становится меньше, чем в ядрах, примерно в 15 раз. В области тяжелых REE устойчиво повторяется горизонтальный характер распределения, что свидетельствует о совместной кристаллизации циркона и граната. На дискриминационной диаграмме основная часть зерен находится в области “пористого” циркона (подвергнувшегося флюидному воздействию), в которую, как правило, попадает также и метаморфический циркон. Оценка температуры кристаллизации основной части зерен по “Ti-в-цирконе” термометру проведена для точек с пониженным уровнем содержания легких REE и Ti, которые могут совместно привноситься флюидом при метаморфизме. Для 4 точек значения температуры варьируют в узком диапазоне 800–830 °С, что в целом согласуется с независимыми оценками параметров гранулитового метаморфизма.

Все изученные домены циркона — как измененные при метаморфизме ядра (за исключением наименее измененного ядра с возрастом около 1970 млн лет), так и основная популяция гранулитового циркона — основная часть зерен, на диаграмме с конкордией Везерилла образуют единый тренд, большинство точек в котором лежит на дискордии с нулевым нижним пересечением и верхним пересечением, подтвержденным конкордантным кластером со значением возраста около 1920–1930 млн лет. Это значение возраста соответствует ранее полученным для района исследования оценкам времени палеопротерозойского гранулитового метаморфизма. Совершенно нетипичным является только то, что ядра циркона не сохранили (за одним исключением) возрастные метки магматического протолита, а целиком перестроились при метаморфизме как в отношении U–Pb изотопной системы, так и в отношении редкоэлементного состава, также нехарактерного как для магматического, так и для гранулитового циркона. Единственным на данный момент объяснением наблюдаемых изотопно-геохимических особенностей циркона является исключительная интенсивность воздействия флюида при метаморфизме гранулитовой фации, наложенного на породы Хапчанского террейна Анабарского щита.

На основании проведенного исследования вытекают некоторые региональные следствия. Магматический циркон с возрастом  $1971 \pm 19$  млн лет в ядре зерна 18.1 (рис. 2, к сожалению, единичное зерно), дает основание предполагать, что при формировании метапелитов хапчанской серии происходил разрыв гранитоидов билляхского комплекса (U–Pb возраст циркона  $1983 \pm 3$ – $1971 \pm 4$  млн (Смелов и др., 2012), к тому времени уже вышедших на поверхность в Билляхской тектонической зоне. Тем самым, время завершения осадконакопления в Хапчанском бассейне

ограничивается интервалом 1980–1930 млн лет. В связи с тем, что гранитоиды билляхского комплекса не подверглись существенному метаморфизму, подтверждается заключение О. М. Розена с коллегами (2006), что метаморфизм с возрастом 1920–1930 млн лет был проявлен не повсеместно.

## ВЫВОДЫ

Результаты исследования редкоэлементного состава и U–Pb возраста циркона из гнейсов хапчанской серии Хапчанского террейна Анабарского щита позволяют сделать следующие выводы:

1. Гранулитовый палеопротерозойский метаморфизм оказал сильное воздействие на U–Pb систему циркона, показывающую время регионального метаморфизма около 1920–1930 млн лет.

2. В результате интенсивного воздействия флюида, обогащенного несовместимыми элементами, магматические ядра были перекристаллизованы или растворены флюидом вплоть до полного исчезновения первичного циркона. В обоих случаях состав циркона был резко обогащен несовместимыми элементами (Ca, Ti, Pb, Sr, Ba и ряд других), а сохранившиеся ядра оказались окаймлены новой популяцией циркона, черной в CL-изображении. Спектры распределения REE в перекристаллизованных ядрах приобрели нетипичный для циркона профиль “крыльев птицы”, являющийся индикатором воздействия флюида (Скублов, 2005).

3. Основная часть (“мантия”) зерен, типичная для гранулитового циркона и включающая перекристаллизованные ядра, менее обогащена несовместимыми элементами, что свидетельствует об ослаблении реакционной способности флюида. В области тяжелых REE устойчиво повторяется горизонтальный характер распределения, что свидетельствует о совместной кристаллизации циркона и граната. Оценка температуры кристаллизации циркона варьирует в узком диапазоне 800–830 °С.

*Авторы признательны научному редактору журнала А. Б. Кузнецову и рецензентам Т. В. Каулиной и Е. Н. Терехову за высказанные замечания и внимание к работе. Авторы благодарят Е. В. Потапова и С. Г. Симакина (ЯФ ФТИ РАН) за помощь в аналитических исследованиях циркона.*

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-00098, <https://rscf.ru/project/23-27-00098/>.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бушмин С. А., Вапник Е. А., Иванов М. В., Лебедева Ю. М., Савва Е. В. (2020) Флюиды гранулитов высоких давлений. *Петрология*. **28**(1), 23–54.  
 Bushmin S. A., Ivanov M. V., Lebedeva Y. M., Savva E. V., Vapnik Y. A. (2020) Fluids in high-pressure granulites. *Petrology*. **28**(1), 17–46.

- Горохов И. М., Кузнецов А. Б., Семихатов М. А., Васильева И. М., Ризванова Н. Г., Липенков Г. В., Дубинина Е. О. (2019) Раннерифейская билляхская серия Анабарского поднятия (Северная Сибирь): изотопная С—О геохимия и Рb—Рb возраст доломитов. *Стратиграфия. Геол. корреляция*. **27**(5), 19–35.
- 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 Рb в доломитах билляхской серии Анабарского поднятия: метод ступенчатого растворения в хемостратиграфии и геохронологии. *Стратиграфия. Геол. корреляция*. **30**(4), 22–51.
- Гусев Н. И., Сергеева Л. Ю., Скублов С. Г., Бережная Н. Г., Ларионов А. Н. (2017) Состав и соотношения ранне- и позднеархейских гранулитов в бекелехской толще Анабарского щита (Сибирский кратон). *Регион. геология и металлогения*. (70), 17–35.
- Гусев Н. И., Сергеева Л. Ю., Ларионов А. Н., Скублов С. Г. (2020) Реликты зоархейской континентальной коры Анабарского щита, Сибирский кратон. *Петрология*. **28**(2), 115–138.
- Гусев Н. И., Романова Л. Ю., Скублов С. Г. (2023) Эволюция метаморфизма в Хапчанской зоне Анабарского щита по редкоземельному составу циркона из гнейсов. *Современные проблемы геохимии*. Материалы конференции молодых ученых (Иркутск, 11–16 сентября 2023 г.) Иркутск: Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, 48–50.
- Гусев Н. И., Сергеева Л. Ю., Скублов С. Г. (2021) Свидетельства субдукции палеопротерозойской океанической коры в Хапчанском поясе Анабарского щита Сибирского кратона. *Петрология*. **29**(2), 115–135.
- Зайцева Т. С., Семихатов М. А., Горохов И. М., Сергеев В. Н., Кузнецов А. Б., Ивановская Т. А., Мельников Н. Н., Константинова Г. В. (2016) Изотопная геохронология и биостратиграфия рифейских отложений Анабарского массива, Северная Сибирь. *Стратиграфия. Геол. корреляция*. **24**(6) 3–29.
- Ножкин А. Д., Лиханов И. И., Савко К. А., Крылов А. А., Серов П. А. (2019) Сапфириносодержащие гранулиты Анабарского щита. *Геохимия*. **64**(5), 486–502.
- Nozhkin A. D., Likhonov I. I., Savko K. A., Krylov A. A., Serov P. A. (2019) Sapphirine-bearing granulites of the Anabar Shield. *Geochem. Int.* **57**(5), 524–539.
- Ножкин А. Д., Туркина О. М., Сальникова Е. Б., Лиханов И. И., Савко К. А. (2022) Чарнокиты центральной части Анабарского щита: распространение, петрографический состав, возраст и условия формирования. *Геохимия*. **67**(8), 703–716.
- Nozhkin A. D., Turkina O. M., Sal'nikova E. B., Likhonov I. I., Savko, K. A. (2022) Charnokites of the central part of the Anabar Shield: distribution, petrogeochemical composition, age, and formation conditions. *Geochem. Int.* **60**(8), 711–723.
- Розен О. М., Журавлев Д. З., Суханов М. К., Бибилова Е. В., Злобин В. Л. (2000) Изотопно-геохимические и возрастные характеристики раннепротерозойских террейнов, коллизионных зон и связанных с ними анортозитов на северо-востоке Сибирского кратона. *Геология и геофизика*. **41**(2), 163–180.
- Розен О. М., Манаков А. В., Зинчук Н. Н. (2006) *Сибирский кратон: формирование, алмазоносность*. М.: Научный мир, 212.
- Сергеева Л. Ю., Скублов С. Г., Гусев Н. И., Мельник А. Е. (2016) Геохимия циркона из гранулитов далдынской серии, Анабарский щит. *Записки РМО*. (6), 20–44.
- Скублов С. Г. (2005) Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах. СПб.: Наука, 147 с.
- Скублов С. Г., Левашова Е. В., Мамыкина М. Е., Гусев Н. И., Гусев А. И. (2024) Полифазный Белокурихинский массив гранитов, Горный Алтай: изотопно-геохимическое исследование циркона. *Записки Горного института*, 1–24.
- Скублов С. Г., Березин А. В., Бережная Н. Г. (2012) Общие закономерности состава цирконов из эцлогитов по редким элементам применительно к проблеме возраста эцлогитов Беломорского подвижного пояса. *Петрология*. **20**(5), 470–494.
- Смелов А. П., Котов А. Б., Сальникова Е. Б., Ковач В. П., Березкин В. И., Кравченко А. А., Добрецов В. Н., Великославинский С. Д., Яковлева С. З. (2012) Возраст и продолжительность формирования Билляхской зоны тектонического меланжа, Анабарский щит. *Петрология*. **20**(3), 315–330.
- Строение земной коры Анабарского щита (ред. В. М. Моралев) (1986). М.: Наука. 198 с.
- Турченко С. И., Розен О. М. (2012) Минерагения Анабарского щита. *Отечественная геология*. (3), 8–16.
- Федотова А. А., Бибилова Е. В., Симакин С. Г. (2008) Геохимия циркона (данные ионного микрозонда) как индикатор генезиса минерала при геохронологических исследованиях. *Геохимия*. (9), 980–997.
- Fedotova A. A., Bibikova E. V., Simakin S. G. (2008) Ion-microprobe zircon geochemistry as an indicator of mineral genesis during geochronological studies. *Geochem. Int.* **46**(9), 912–927.
- Belousova E. A., Griffin W. L., O'Reilly S. Y., Fisher N. L. (2002) Igneous zircon: trace element composition as an indicator of source rock type. *Contrib. Mineral. Petrol.* **143**(5), 602–622.
- Bouvier A. S., Ushikubo T., Kita N. T., Cavosie A. J., Kozdon R., Valley J. W. (2012) Li isotopes and trace elements as a petrogenetic tracer in zircon: insights from Archean TTGs and sanukitoids. *Contrib. Mineral. Petrol.* **163**(5), 745–768.
- Finch R. J., Hancher J. M. (2003) Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals. *Rev. Mineral. Geochem.* **53**(1), 1–25.

- Fu B., Page F. Z., Cavosie A. J., Fournelle J., Kita N. T., Lackey J. S., Wilde S. A., Valley J. W. (2008) Ti-in-zircon thermometry: Applications and limitations. *Contrib. Mineral. Petrol.* **156**, 197–215.
- Geisler T., Schleicher H. (2000) Improved U–Th–total Pb dating of zircons by electron microprobe using a simple new background modeling procedure and Ca as a chemical criterion of fluid-induced U–Th–Pb discordance in zircon. *Chem. Geol.* **163**, 269–285.
- Grimes C. B., John B. E., Cheadle M. J., Mazdab F. K., Wooden J. L., Swapp S., Schwartz J. J. (2009) On the occurrence, trace element geochemistry, and crystallization history of zircon from in situ ocean lithosphere. *Contrib. Mineral. Petrol.* **158**(6), 757–783.
- Hinton R. W., Upton B. G. J. (1991) The chemistry of zircon: variations within and between large crystals from syenite and alkali basalt xenoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **55**, 3287–3302.
- Hoskin P. W. O. (2005) Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **69**(3), 637–648.
- Hoskin P. W. O., Black L. P. (2000) Metamorphic zircon formation by solid-state recrystallization of protolith igneous zircon. *J. Metam. Geol.* **18**, 423–439.
- Larionov A. N., Andreichev V. A., Gee D. G. (2004) The Vendian alkaline igneous suite Northern Timan: zircon ages of gabbros and syenites. In: The Neoproterozoic Timanide Orogen of Eastern Baltica (Eds D. G. Gee, V. Pease). *Geol. Soc., London, Mem.* **30**, 69–74.
- McDonough W. F., Sun S. S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223–253.
- Möller A., O'Brien P. J., Kennedy A., Kroner A. (2002) Polyphase zircon in ultrahigh-temperature granulites (Rogaland, SW Norway): constraints for Pb diffusion in zircon. *J. Metam. Geol.* **20**, 727–740.
- Rosen O. M., Condie K. C., Natapov L. M., Nozhkin A. D. (1994) Archean and Early Proterozoic evolution of the Siberian craton: a preliminary assessment. *Developments in Precambrian Geology.* **11**, 411–459.
- Rosen O. M., Turkina O. M. (2007) The oldest rock assemblages of the Siberian Craton. In: Precambrian ophiolites and related rocks. *Development in Precambrian Geology.* **15**, 793–842.
- Rubatto D. (2002) Zircon trace element geochemistry: partitioning with garnet and the link between U–Pb ages and metamorphism. *Chem. Geol.* **184**, 123–138.
- Touret J. L., Huizenga J. M. (2011) Fluids in granulites. *Geol. Soc. Amer. Mem.* **207**, 25–37.
- Trail D. (2018) An accessory mineral and experimental perspective on the evolution of the early crust. *Amer. Mineral.* **103**, 1335–1344.
- Vavra G., Schmid R., Gebauer D. (1999) Internal morphology, habit and U–Th–Pb microanalysis of amphibolite-to-granulite facies zircons: geochronology of the Ivrea Zone (Southern Alps). *Contrib. Mineral. Petrol.* **134**, 380–404.
- Watson E. B., Wark D. A., Thomas J. B. (2006) Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contrib. Mineral. Petrol.* **151**, 413–433.
- Zhao X., Li N. B., Huizenga J. M., Zhang Q. B., Yang Y. Y., Yan S., Yang W. B., Niu H. C. (2022) Granitic magma evolution to magmatic-hydrothermal processes vital to the generation of HREEs ion-adsorption deposits: Constraints from zircon texture, U–Pb geochronology, and geochemistry (2022). *Ore Geol. Rev.* **146**, 104931.
- Zlobin V. L., Rosen O. M., Abbyasov A. A. (2002) Two metasedimentary basins of the Early Precambrian granulites of the Anabar Shield (Polar Siberia): normative mineral compositions calculated by the MINLITH program and basin facies interpretations. *Fluvial Sedimentology VII. IAS Sp. Publ.* **35**, 275–291.

**TRACE ELEMENT COMPOSITION OF DISCORDANT ZIRCON  
AS A REFLECTION OF THE FLUID REGIME OF PALEOPROTEROZOIC  
GRANULITE METAMORPHISM  
(KHAPCHAN TERRANE, ANABAR SHIELD)**

© 2024 S. G. Skublov<sup>a, \*</sup>, N. I. Gusev<sup>b</sup>, L. I. Salimgaraeva<sup>a</sup>, L. Yu. Romanova<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences,  
Makarova emb. 2, Saint Petersburg, 199034 Russian*

<sup>b</sup>*A. P. Karpinsky Russian Geological Research Institute,  
Sredny Prospect 74, St. Petersburg, 199106 Russian*

*\*e-mail: skublov@yandex.ru*

New data on the U–Pb age (SHRIMP-II) and anomalous trace element composition (SIMS) of zircon from gneisses of the Khapchan Group of the Anabar Shield are presented. The gneisses contain igneous zircon with a core whose age is  $1971 \pm 19$  Ma. During the main stage of granulite metamorphism, the igneous zircon cores became enriched in incompatible elements (Ca, Ti, Pb, Sr, Ba) and were surrounded by a new zircon population (black in the CL image). The REE distribution patterns in the recrystallized cores acquired a “bird’s wing” profile atypical for zircon. At the final stage of metamorphism, after the fluid lost its reactivity, a new population of zircon crystallized, less enriched in incompatible elements and with a typical REE patterns for granulite zircon. The horizontal pattern of HREE distribution is consistently repeated, which indicates the co-crystallization of zircon and garnet. The estimated crystallization temperature of the main part of zircon varies in a narrow range of 800–830 °C. All zircon domains in the Wetherill diagram with concordia form a single trend with a zero lower intercept and a concordant upper intercept around 1920–1930 Ma. This value corresponds to the age of regional Paleoproterozoic granulite metamorphism. A unique feature of zircon from the Khapchan gneisses is that the zircon cores did not retain the age marks of the protolith, but were completely reset during metamorphism both in terms of the U–Pb system and the trace element composition, which can be explained by the exceptional intensity of the impact of fluid during metamorphism of the granulite facies, superimposed on the rocks of the Khapchan terrane of the Anabar Shield.

**Keywords:** zircon, granulites, fluid regime, U-Pb dating, zircon geochemistry, discordia, Khapchan terrane, Anabar Shield

УДК 550.42

## РАСТВОРЕНИЕ Ta–Nb И Nb МИНЕРАЛОВ В ГРАНИТОИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2024 г. В. Ю. Чевычелов<sup>а</sup>, \*, А. А. Вирюс<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д. С. Коржинского РАН,  
ул. Академика Осипьяна, д. 4, г. Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: chev@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 03.10.2023 г.

После доработки 18.04.2024 г.

Принята к публикации 25.04.2024 г.

Экспериментально определены эффективные растворимости (максимальные содержания) Ta и Nb в модельных гранитоидных литий-фтористых расплавах различной щелочности и глиноземистости при растворении Ta–Nb и Nb минералов: пироклора, микролита, ильменорутила и ферроттапиолита при  $T = 650–850$  °C и  $P = 100$  и  $400$  МПа, а также изучено распределение Ta и Nb в системах минерал–расплав. При растворении пироклора в гранитоидных расплавах при  $P = 100$  МПа и  $T = 650–850$  °C наибольшие эффективные растворимости Nb (0.7–1.8 мас. %) определены в щелочном расплаве, они значительно (до 0.03–0.5 мас. %) уменьшаются в субглиноземистом и высокоглиноземистом расплавах. Повышение температуры увеличивает растворимость (содержание) Nb в расплаве. При растворении микролита получены сходные зависимости растворимости Ta. В высокоглиноземистом гранитоидном расплаве микролит остается устойчивым, в то время как пироклор становится нестабильным. Установлено, что в щелочном и субглиноземистом расплавах уменьшение давления от 400 до 100 МПа не оказывает существенного влияния на растворение микролита и пироклора, при этом в высокоглиноземистом расплаве содержания Ta и Nb заметно уменьшаются. Зависимости растворимости и распределения Nb между гранитоидными расплавами и ильменорутилом от щелочности–глиноземистости расплава сходны с таковыми при растворении колумбита и танталита. От них отличаются зависимости, полученные при растворении ферроттапиолита, пироклора и микролита.

**Ключевые слова:** эксперимент, растворение, распределение, модельные гранитоидные расплавы, пироклор, микролит, ильменорутил, ферроттапиолит

**DOI:** 10.31857/S0016752524080025, **EDN:** IZRBL5

### ВВЕДЕНИЕ

Геологические данные свидетельствуют о важной роли магматических процессов при образовании альбититовых, грейзеновых и других генетических типов редкометальных месторождений Ta, Nb, Sn, W, Mo и др. (Сырицо, 2002; Linnen, Cuneo, 2005; Шекина и др., 2013; Melcher et al., 2017). Эти металлы имеют высокое сродство к кислороду и к гранитному расплаву, благодаря чему накапливаются в остаточном расплаве, обогащая поздние дифференциаты эволюционных гранитных серий. Такие месторождения, как правило, ассоциированы с высокодифференцированными многофазными обогащенными фтором гранитными плутонами. Например, тантал–ниобиевое оруденение в редкометальных литий-фтористых гранитах Восточного Забайкалья в значительной степени связано с магматическим этапом формирования этих гранитных массивов (Бескин и др., 1994а, 1994б; Зарайский и др., 2008; Баданина и др., 2010).

В процессе кристаллизации гранитного расплава концентрация в нем редких элементов может

существенно изменяться. Основным фактором, контролирующим накопление этих элементов в остаточном расплаве или их отложение в составе породообразующих и собственных акцессорных минералов, является совместимость этих элементов с минералами или расплавом, а также растворимость акцессорных минералов в расплаве и, возможно, сосуществующем высокотемпературном флюиде. Эта растворимость определяется температурой, давлением и составом расплава. Ниобий и тантал являются несовместимыми высокозарядными элементами (HFSE). Они не могут встраиваться в структурную решетку большинства породообразующих минералов и поэтому концентрируются в силикатных расплавах при фракционной кристаллизации до насыщения расплава компонентами собственных акцессорных минералов.

Фракционирование Ta и Nb в условиях земной коры во многом определяется процессами флюидно–магматического взаимодействия и дифференциации гранитоидных магматических расплавов. Экспериментальные исследования

физико–химических условий этих процессов ранее проводились преимущественно с минералами группы колумбита–танталита (Linnen, Kerpler, 1997; Чевычелов и др., 2010; Bartels et al., 2010; Van Lichtervelde et al., 2010; McNeil et al., 2020; Chevychelov, 2022), в меньшей степени пирохлора–микролита (Чевычелов и др., 2019; McNeil et al., 2020) и, как правило, при величине Nb/Ta отношения в расплаве больше единицы (Linnen, Kerpler, 1997; Green, 1995; Hoffman, 1988).

В данной публикации представлены экспериментальные данные об эффективных растворимостях (содержаниях, концентрациях насыщения) Ta и Nb в модельных гранитоидных расплавах различной щелочности и глиноземистости при растворении таких Ta–Nb минералов как пирохлор, микролит, ильменорутит и ферротатиолит при  $T = 650–850\text{ }^\circ\text{C}$  и  $P = 100–400\text{ МПа}$ , а также результаты изучения распределения Ta и Nb в системах минерал–расплав. Величина Nb/Ta отношения, как в расплаве, так и в исследованных минералах изменялась в широком диапазоне от 0.04–0.05 до 2–3. Полученные результаты позволяют оценить устойчивость и возможности кристаллизации этих Ta–Nb и Nb минералов в высокотемпературных условиях непосредственно из обогащенных летучими компонентами магматических расплавов.

Следует уточнить, что *эффективной растворимостью компонента в расплаве* (концентрацией насыщения) авторы называют максимально возможное содержание этого компонента в расплаве, сосуществующем с содержащим этот компонент минералом (фазой), при данных  $P$ - $T$ - $X$  условиях.

*Пирохлор*  $(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$ , *микролит*  $(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{Ta}_2\text{O}_6(\text{F}, \text{OH})$  и их твердые растворы являются типичными минералами пегматитов и высокодифференцированных гранитов, причем пирохлор более характерен для пегматитов нефелиновых сиенитов (а также карбонатитов), а микролит — для альбитизированных гранитных пегматитов и гранитов. Так, тантал–ниобиевые руды в редкометальных литий–фтористых гранитах Орловского и Этыкинского месторождений Восточного Забайкалья содержат минералы колумбит–танталитового  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$  и пирохлор–микролитового  $(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$  рядов (Бескин и др., 1994а, 1994б). *Ильменорутит*  $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_2$  встречается в гранитных пегматитах в ассоциации с колумбитом, фергюсонитом, самарскитом, бериллом и др., а также в альбитизированных участках щелочных нефелин–полевошпатовых пегматитов в ассоциации с пирохлором, цирконом, ильменитом, сфеном. *Ферротатиолит*  $\text{Fe}^{2+}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$  относится к очень редким аксессуарным минералам гранитных пегматитов. Он имеет практический одинаковый химический состав с ферротанталитом, отличаясь тетрагональной сингонией (танталит имеет ромбическую сингонию).

## ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В наших экспериментах была использована диффузионная методика, которая заключалась в растворении в расплаве минерала и последующем микронзондовом определении состава приконтактной зоны расплава (Chevychelov, 2022). При этом измерялись содержания компонентов вдоль диффузионных профилей их растворения в расплаве, а сами профили мы старались расположить перпендикулярно к границе минерал–расплав.

Растворение минерала в гранитоидном расплаве лимитируется диффузионными процессами, вследствие весьма низких коэффициентов диффузии Ta и Nb. Существование контакта расплав–минерал обеспечивает постоянство концентрации диффундирующих компонентов на границе раздела. При постоянных  $P$ - $T$  условиях, пока существует кристаллическая фаза, состав расплава на границе с ней существенно не изменяется и соответствует составу ликвидуса на диаграмме состояния системы гранитный расплав — растворяемый минерал (Эпельбаум, 1980, 1986; Чехмир, 1984; Чехмир и др., 1991). Поэтому метод измерения содержаний компонентов вдоль диффузионных профилей не требует полного достижения равновесия в системе по всему объему расплава, что особенно важно для вязких гранитоидных расплавов. При этом существенно уменьшается длительность проведения экспериментов, по сравнению с методом прямого насыщения расплава компонентами минерала вблизи контакта, а также отсутствует необходимость проведения экспериментов различной длительности. Нужно отметить, что вышесказанное заключение о постоянстве концентраций диффундирующих компонентов на границе раздела фаз и соответствии состава расплава на границе составу ликвидуса строго выполняется только при постоянном составе минерала. В нашем случае растворяемые природные минералы представляют собой твердые растворы, составы которых могли слабо изменяться даже на близких расстояниях, поэтому помимо анализа диффузионных профилей растворения мы также измеряли содержания Ta и Nb в расплаве на расстоянии 7–20 мкм от границы минерала. Это делалось для подтверждения результатов диффузионной методики и набора статистики. Проведенные нами эксперименты имели большую длительность, и авторы полагают, что полученные содержания достаточно близки к концентрациям насыщения данного расплава этими компонентами при заданных  $P$ - $T$  условиях.

В экспериментах использовались отдельные кусочки, растворяемых Ta–Nb и Nb минералов, размером 1–3 мм (табл. 1). Эти природные минералы переменного состава могли незначительно (до первых процентов основных компонентов) изменять

**Таблица 1.** Составы Ta–Nb и Nb минералов<sup>a</sup>, растворяемых в гранитоидных расплавах (в мас. %, нормировано к 100 %)

Минерал, место нахождения	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>b</sup>	CaO	Na <sub>2</sub> O	F/O = F <sup>b</sup>
<i>Пироклор (Pcl)</i> , щелочные пегматиты, Вишневогорский массив, Южный Урал	63.1	-	4.2	2.2	2.1	-	16.3	6.5	5.5/2.7
<i>ОН, Са-микролит<sup>c</sup> (Mic)</i> , гранитные пегматиты, штат Минас-Жерайс, Бразилия	4.8	73.9	1.3	-	-	1.0 <sup>b</sup>	14.7	1.2	1.2/0.6
<i>Ильменорутит (Ilmrt)</i> , пегматиты, д. Селянкино, Ильменские горы, Южный Урал	14.8	-	77.6	-	-	7.6 <sup>b</sup>	-	-	-
<i>Ферротациолиит<sup>d</sup> (Tap-Fe)</i> , гранитные пегматиты, штат Минас-Жерайс, Бразилия	6.7	78.3	-	-	-	13.7	-	-	-

Примечания.<sup>a</sup> Минералы для проведения экспериментов были любезно предоставлены нам И. В. Пековым и Н. В. Чукановым. <sup>b</sup> В микролите и ильменорутите содержания оксида железа приведены в виде Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe<sup>+3</sup>). <sup>c</sup> Часть кислорода, замещенного в составе минерала на F и OH. <sup>d</sup> Микролит дополнительно содержит 1.4 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.4 MnO и 0.2 MgO. <sup>e</sup> Ферротациолиит дополнительно содержит 1.3 SnO<sub>2</sub>.

свой состав даже в пределах каждого отдельного зерна.

Из гелевых смесей были наплавлены исходные водонасыщенные модельные гаплогранитоидные стекла состава SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O с добавками 0.5 мас. % CaO и 1 мас. % LiF. В экспериментах были использованы стекла трех составов, исходно отличающиеся по показателю насыщения алюминием, мол. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) = A/NK: 0.64 — щелочной состав, 1.10 — субглиноземистый состав и 1.70 — высокоглиноземистый состав (табл. 2). Все три состава исходно содержали ≈ 80.5 мол. % SiO<sub>2</sub> и одинаковое мольное отношение Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O = 2.36. Ниже в статье также приводится другой показатель насыщения алюминием в гранитоидных стеклах после опыта: A/CNK = мол. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(CaO + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O). Гелевые смеси готовились по стандартной методике, подробно описанной ранее (Чевычелов и др., 2010). Конечная температура отжига смесей составляла 600 °С. Затем гелевые смеси плавил в течение 2–3 сут. при P = 0.1 МПа и медленном ступенчатом подъеме температуры до 1500 °С. Полученные стекла растирали в порошок, добавляли CaO и LiF и тщательно перемешивали и перетирали в ступке. Можно предположить, что

высокий показатель насыщения расплава алюминием A/NK = 1.70 в третьем высокоглиноземистом составе (табл. 2) объясняется присутствием фтора (добавка LiF + раствор HF), так как в статье (Acosta-Vigil et al., 2003) показано, что для обычного гранитного расплава максимальное значение параметра A/CNK составляет ≈ 1.2.

Полученные смеси (160–170 мг) вместе с добавленным 0.2 н раствором HF (40–47 мг, исх. pH ≈ 2.0) плавил в заваренных ампулах при T = 960 °С, P = 100 МПа и фугитивности кислорода, f<sub>O<sub>2</sub></sub>, соответствующей буферу Ni–NiO, в течение 7 ч. Это делалось с целью получения флюидонасыщенного максимально однородного гранитоидного стекла. Для обеспечения надежной работы буфера Ni–NiO в этих опытах была использована методика тройных ампул: во внутренней ампуле — стекло с раствором, в средней — буфер Ni–NiO с H<sub>2</sub>O, во внешней — чистая H<sub>2</sub>O. Эта методика использовалась только в подготовительных опытах при наплавлении исходных стекол. В основных экспериментах по изучению растворимости минералов трехампульная методика не использовалась. Известно (Burnham et al., 2012), что ниобий и тантал присутствуют в расплаве только в виде пятизарядных

**Таблица 2.** Химические составы, мольные отношения и нормативные составы гелевых смесей, плавлением которых были получены модельные гранитоидные расплавы (в мас. %, нормировано к 100 %)

Составы	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	A/NK <sup>a</sup>	N/K <sup>a</sup>	SiO <sub>2</sub> , мол. %	Qz <sup>b</sup>	Ab <sup>b</sup>	Or <sup>b</sup>	Ns <sup>b</sup>	Crn <sup>b</sup>
Щелочной состав ( <i>Grn-0.64</i> )	75.11	11.87	7.92	5.11	0.64	2.36	80.7	29.2	32.6	30.2	8.0	-
Субглиноземистый состав ( <i>Grn-1.10</i> )	73.56	16.14	6.27	4.03	1.10	2.36	80.2	21.7	53.1	23.8	-	1.5
Высокоглиноземистый состав ( <i>Grn-1.70</i> )	72.85	19.22	4.83	3.11	1.70	2.36	80.2	32.9	40.9	18.4	-	7.9

Примечания.<sup>a</sup> A/NK — показатель насыщения алюминием = мол. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O). N/K — мол. Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O. <sup>b</sup> Индексы минералов: Qz — кварц, Ab — альбит, Or — ортоклаз, Ns — силикат натрия (в реальных породах — эгирин и Na-амфиболы), Crn — корунд (в реальных породах — топаз).

катионов при всех возможных значениях летучести кислорода (от  $IW + 6.7$  до  $IW - 4.3$ ). Для наплавления оптически “беспузырного” стекла использовалась специально разработанная методика, которая заключалась в том, что перед плавлением из порошка стекла удаляли воздух, замещая его водным раствором (Чевычелов и др., 2005). Наплавленные стекла содержали  $\approx 4$  мас. %  $H_2O$  и были в условиях опытов водонасыщенными (Johannes, Holtz, 1996).

Основные эксперименты по изучению растворимости минералов в модельных гранитоидных расплавах проводились на установке “Сосуд высокого газового давления с внутренним нагревом, СВГД-7” при  $T = 650, 750$  и  $850$  °C (погрешность до  $\pm 5$  °C) и  $P = 100$  и  $400$  МПа (погрешность до  $\pm 1$  и  $\pm 5$  МПа). Опыты проводились в заваренных Pt ампулах. Они имели большую длительность, которая составляла от 4 до 10 суток в зависимости от температуры и давления. Длительность подбиралась таким образом, чтобы в алюмосиликатном стекле от границы с минералом можно было измерить достаточно хорошо выраженные диффузионные профили содержаний Nb и Ta. При снаряжении опытов на дно ампулы заливали от 4 до 40 мас. % 0.1 н раствора HF, чтобы расплав в условиях эксперимента оставался водонасыщенным. Затем засыпали порошок синтезированного стекла. В центре стекла помещали один достаточно крупный или несколько (до четырех) небольших кусочков минерала, как бы делая “сэндвич”: стекло—минерал—стекло. Засыпанную смесь уплотняли, ампулу продували Ar из газового баллона и заваривали, контролируя каждый этап прецизионным взвешиванием с точностью  $10^{-5}$  г. В процессе опыта порошок стекла плавился, и минерал диффузионным путем растворялся в алюмосиликатном расплаве. В ампуле также присутствовала не растворившаяся в расплаве (избыточная) флюидная фаза.

После окончания эксперимента определялись содержания компонентов в стекле вдоль профилей. В результате обработки этих анализов были рассчитаны растворимости компонентов в гранитоидных расплавах в изученных условиях. Из полученных образцов готовились препараты для исследования методом рентгеноспектрального электронно-зондового анализа (РСЭЗА). Концентрации  $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $FeO(Fe_2O_3)$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  и F определяли методом РСЭЗА, используя сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Tescan Vega II XMU, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) INCAx-sight ( $U = 20$  кВ,  $I \approx 0.3-0.4$  нА,  $\tau = 70$  с). Анализы гранитоидных стекол проводили сканированием площадок  $5 \times 5$  мкм или  $10 \times 10$  мкм. Минералы анализировали сфокусированным зондом.

Концентрации Ta, Nb, Ti и F в этих же стеклах и минералах дополнительно с более высокой точностью определяли с помощью того же СЭМ,

используя волновой (кристалл-дифракционный) спектрометр INCA Wave 700 ( $U = 20$  кВ,  $I \approx 20-21$  нА, размер зонда 1300–1600 нм, общее время анализа  $\tau \approx 250$  с, Ti  $K\alpha_{1,2}$  PÉT (PM-20) и LiF (PM-25 и PM-26), Ta  $M\alpha_{1,2}$  PÉT, Nb  $L\alpha_{1,2}$  PÉT, F  $K\alpha_{1,2}$  TAP, эталоны металлические Ti, Ta, Nb, на F —  $CaF_2$ , сканирование зондом площадок  $5 \times 5$  мкм). Используемый СЭМ был оснащен одним волновым и одним энергодисперсионным спектрометрами. С помощью волнового спектрометра обычно в составе гранитоидного стекла анализировали по очереди два выбранных для этого элемента, все остальные элементы в этом же анализе определяли, с помощью менее прецизионного ЭДС. К сожалению, при этом вследствие применения большого тока и большего времени анализа происходило искажение общего анализа за счет потерь (уменьшения содержания) более летучих элементов (Na, K и др.). Поэтому концентрации отдельных элементов (Ta, Nb, Ti, F) в гранитоидных стеклах прецизионно анализировали, используя волновой спектрометр (табл. 4), а общий химический состав стекол определяли в других анализах, используя только ЭДС (табл. 3).

Анализ каждого образца стекла проводили вдоль нескольких (2–4) профилей, перпендикулярных к поверхности раздела минерал—стекло. Обычная длина профиля составляла от 100 до 1000 мкм. Расстояние между отдельными анализами вблизи границы минерала было 10 мкм, а с удалением возрастало до 50–500 мкм. Число замеров по каждому профилю составляло от 7 до 15. Измеренные методом РСЭЗА профили по отношению к фазовой границе минерал—расплав в трех пространственных измерениях не всегда являлись строго перпендикулярными, вследствие недостаточно ровных границ у кусочков минерала, и малого размера экспериментальных образцов. Поэтому измерения проводили вдоль нескольких профилей. Полученные вдоль профилей анализы были аппроксимированы с помощью экспоненциальных уравнений, и затем были рассчитаны предельные (максимальные) концентрации Nb, Ta и Ti в расплаве непосредственно на границе с минералом, которые соответствуют эффективной растворимости данного компонента в расплаве. Полученные по нескольким профилям результаты для каждого образца затем усреднялись.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО РАСТВОРЕНИЮ ПИРОХЛОРА И МИКРОЛИТА

Химические составы наименее измененных участков гранитоидных стекол (удаленных от вплавленных минералов на расстояние 300–1500 мкм), полученные с использованием ЭДС, даны в табл. 3. В этой таблице мы не приводим, содержания Nb, Ta, Ti и Fe, кроме упомянутых

в примечании, так как их величины, по данным ЭДС, ниже среднеквадратичных отклонений  $2\sigma$ .

Содержания Ta, Nb и F в гранитоидных стеклах вблизи границы расплавленных минералов (7–20 мкм от границы), по данным *волнового спектрометра*, представлены в табл. 4. К сожалению, мы не располагаем полными химическими анализами исследуемых стекол вблизи или на границе

с расплавленными минералами, так как полученные с помощью ЭДС анализы отличаются слишком большими отклонениями  $2\sigma$  (см. выше). Помимо результатов, приведенных в табл. 4, содержания Ta и Nb в расплавах были рассчитаны путем аппроксимации снятых РСЭЗА профилей (рис. 1) с помощью экспоненциальных уравнений, как это описано выше.

**Таблица 3.** Химический состав наименее измененных гранитоидных стекол после экспериментов по растворению пирохлора, микролита, ильменорутила и ферроттапиолита при  $T = 650\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 100$  и 400 МПа (РСЭЗА, ЭДС, мас. %, норм. к 100 %) <sup>а</sup>

Минерал, номер опыта, $T$ , $^\circ\text{C}$	$P$ , МПа	A/CNK <sup>б</sup>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	F	n <sup>в</sup>
Пирохлор, PM-5, 850	100	0.63 <sup>г</sup>	74.1	11.4	0.5	7.1	5.2	≤ 0.5 <sup>е</sup>	10
		1.06	73.5	15.6	0.3	5.9	4.1	≤ 0.6 <sup>е</sup>	13
		1.40	72.4	17.6	0.6	4.9	3.2	1.3	9
Пирохлор, PM-4, 750	100	0.64	75.4	11.6	0.4	7.2	5.0	≤ 0.3 <sup>е</sup>	7
		1.10	73.5	15.8	≤ 0.2 <sup>е</sup>	5.8	4.1	≤ 0.5 <sup>е</sup>	7
		1.45	72.4	17.8	0.4	4.8	3.3	1.2	4
Пирохлор, PM-6, 650	100	0.62	78.4	10.3	0.3	7.8	3.0	≤ 0.1 <sup>е</sup>	10
		1.06	73.7	15.4	0.3	5.8	4.1	≤ 0.7 <sup>е</sup>	16
		1.72	73.8	17.7	≤ 0.2 <sup>е</sup>	3.6	3.6	1.1	9
Пирохлор, PM-9, 750	400	0.69 <sup>г</sup>	74.7	11.7	0.4	6.5	5.2	≤ 0.3 <sup>е</sup>	31
		1.05	73.6	15.6	0.4	5.8	4.3	≤ 0.4 <sup>е</sup>	32
		1.33	73.5	17.1	0.6	5.0	3.3	≤ 0.6 <sup>е</sup>	31
Микролит, PM-17, 750	100	0.69	75.3	11.7	0.5	6.4	5.2	0.9	7
		1.10	74.1	15.3	0.4	5.1	4.5	≤ 0.6 <sup>е</sup>	7
		1.52	74.1	17.4	0.4	4.4	3.2	≤ 0.5 <sup>е</sup>	7
Микролит, PM-10, 750	400	0.71	75.8	12.0	0.4	6.5	5.2	≤ 0.1 <sup>е</sup>	7
		1.06	73.7	15.6	0.4	5.7	4.2	≤ 0.3 <sup>е</sup>	4
		1.43	74.7	16.7	0.4	4.4	3.4	≤ 0.4 <sup>е</sup>	5
Ильменорутил, PM-20, 850	100	0.72 <sup>д</sup>	75.5	11.5	0.4	5.9	5.0	≤ 0.6 <sup>е</sup>	7
		1.13	74.0	15.5	0.3	5.1	4.3	≤ 0.7 <sup>е</sup>	7
		1.61	73.8	17.6	≤ 0.2 <sup>е</sup>	4.1	3.4	≤ 0.7 <sup>е</sup>	8
Ильменорутил, PM-25, 750	100	0.69	74.3	12.3	0.3	7.1	5.1	0.9	7
		1.12	72.7	16.0	≤ 0.2 <sup>е</sup>	5.8	4.1	1.3	7
		1.61	72.0	18.9	0.4	4.6	3.2	0.9	7
Ильменорутил, PM-26, 650	100	0.57	78.1	10.0	0.5	8.3	2.7	≤ 0.4 <sup>е</sup>	13
		1.12	72.1	16.7	≤ 0.2 <sup>е</sup>	6.3	3.8	1.0	9
		1.89	73.0	18.7	≤ 0.2 <sup>е</sup>	3.4	3.6	1.1	17
Ферроттапиолит, PM-21, 850	100	0.68	75.1	12.0	0.3	6.8	5.4	≤ 0.4 <sup>е</sup>	6
		1.08	73.3	15.8	0.3	5.6	4.4	≤ 0.6 <sup>е</sup>	6
		1.58	73.0	18.3	≤ 0.2 <sup>е</sup>	4.5	3.4	≤ 0.5 <sup>е</sup>	8
Ферроттапиолит, PM-24, 750	100	0.67	74.3	12.3	0.4	7.3	5.3	≤ 0.5 <sup>е</sup>	8
		1.15	72.5	16.4	0.3	5.6	4.1	1.1	7
		1.60	71.7	19.0	0.3	4.7	3.3	0.9	5
Ферроттапиолит, PM-22, 650	100	0.69	78.0	11.0	≤ 0.2 <sup>е</sup>	7.1	3.6	≤ 0.1 <sup>е</sup>	7
		1.30	77.4	14.3	≤ 0.2 <sup>е</sup>	4.3	3.4	≤ 0.5 <sup>е</sup>	7
		1.85	73.4	18.6	≤ 0.2 <sup>е</sup>	3.5	3.7	≤ 0.6 <sup>е</sup>	6

Примечания. <sup>а</sup>  $2\sigma$  среднеквадратичные отклонения в анализах составляли: SiO<sub>2</sub> 1.4–1.8 мас.%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5–0.8 мас.%; CaO 0.2–0.3 мас.%; Na<sub>2</sub>O 0.4–0.6 мас.%; K<sub>2</sub>O 0.3–0.4 мас.%; F 0.7–1.3 мас.%. <sup>б</sup> Показатель насыщения алюминием (мольное Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(CaO + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) отношение) в алюмосиликатном стекле. <sup>в</sup> Количество анализов. <sup>г</sup> Данные стекла содержат дополнительно по 1.2 мас. % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. <sup>д</sup> Это стекло содержит дополнительно 0.9 мас. % TiO<sub>2</sub>. <sup>е</sup> Ниже предела обнаружения.

**Таблица 4.** Содержания Ti, Ta, Nb и F в гранитоидных стеклах вблизи границы растворяемых минералов (7–20 мкм от границы) после экспериментов (РСЭЗА, волновой спектрометр, мас. %)

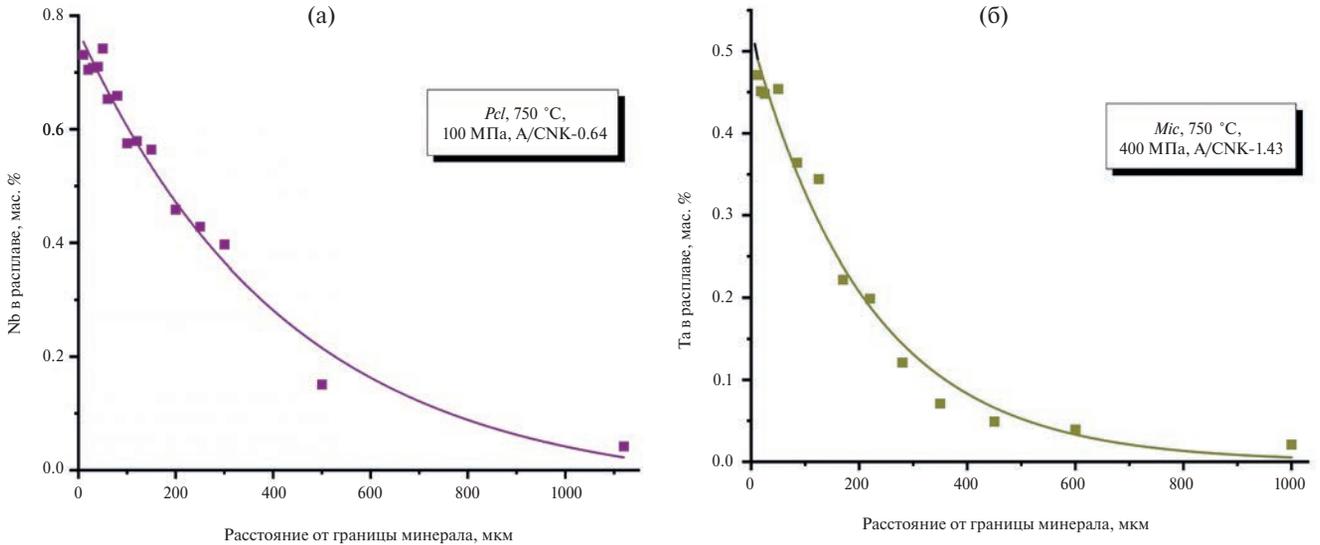
Минерал, номер опыта, $T$ , °C	$P$ , МПа	A/CNK <sup>a</sup>	Ti ( $2\sigma$ ) <sup>b</sup>	Ta ( $2\sigma$ ) <sup>b</sup>	Nb ( $2\sigma$ ) <sup>b</sup>	F ( $2\sigma$ ) <sup>b</sup>
Пироклор, PM-5, 850	100	0.63	-	-	1.7–1.8 (0.1)	1.0–1.1 (0.17)
		1.06	-	-	0.3–0.4 (0.04)	1.1–1.3 (0.2)
		1.40	-	-	0.3–0.5 (0.04)	1.7–2.1 (0.2)
Пироклор, PM-4, 750	100	0.64	-	-	0.6–1.0 (0.06)	0.7–1.0 (0.16)
		1.10	-	-	0.08–0.13 (0.03)	0.8–1.0 (0.16)
		1.45	-	-	0.11–0.14 (0.03)	1.6–1.9 (0.2)
Пироклор, PM-6, 650	100	0.62	-	-	0.5–0.7 (0.05)	0.4–0.7 (0.14)
		1.06	-	-	0.03–0.05 (0.01)	0.8–1.0 (0.16)
		1.72	-	-	0.05–0.10 (0.01)	-
Пироклор, PM-9, 750	400	0.69	-	-	0.7–0.9 (0.05)	0.3–0.6 (0.13)
		1.05	-	-	0.10–0.15 (0.02)	0.5–0.6 (0.14)
		1.33	-	-	0.18–0.20 (0.02)	0.9–1.2 (0.2)
Микролит, PM-17, 750	100	0.69	-	0.6–0.7 (0.07)	0.02–0.03 (0.02)	-
		1.10	-	0.05–0.11 (0.04)	≤ 0.02 <sup>b</sup>	-
		1.52	-	0.28–0.34 (0.05)	≤ 0.02 <sup>b</sup>	-
Микролит, PM-10, 750	400	0.71	-	0.4–0.6 (0.06)	0.03–0.05 (0.02)	-
		1.06	-	0.15–0.18 (0.04)	0.02 (0.02)	-
		1.43	-	0.42–0.47 (0.05)	0.07–0.08 (0.02)	-
Ильменорутил, PM-20, 850	100	0.72	2.6–2.7 (0.08)	-	1.0–1.2 (0.07)	-
		1.13	0.45–0.49 (0.03)	-	0.07–0.10 (0.02)	-
		1.61	0.24–0.30 (0.02)	-	0.03–0.04 (0.02)	-
Ильменорутил, PM-25, 750	100	0.69	1.3–1.6 (0.07)	-	0.4–0.8 (0.06)	-
		1.12	0.49–0.52 (0.03)	-	0.12–0.16 (0.02)	-
		1.61	0.17–0.25 (0.02)	-	0.02–0.04 (0.02)	-
Ильменорутил, PM-26, 650	100	0.57	1.5–1.8 (0.07)	-	0.16–0.29 (0.04)	-
		1.12	0.28–0.37 (0.02)	-	0.02–0.04 (0.02)	-
		1.89	0.14–0.24 (0.02)	-	≤ 0.02 <sup>b</sup>	-
Ферротапиолит, PM-21, 850	100	0.68	-	2.1–2.9 (0.13)	0.24–0.29 (0.03)	-
		1.08	-	0.43–0.56 (0.05)	0.03–0.07 (0.02)	-
		1.58	-	0.6–0.8 (0.06)	0.02–0.03 (0.02)	-
Ферротапиолит, PM-24, 750	100	0.67	-	0.5–0.7 (0.07)	0.03–0.06 (0.02)	-
		1.15	-	0.24–0.30 (0.04)	≤ 0.02 <sup>b</sup>	-
		1.60	-	0.26–0.39 (0.05)	≤ 0.02 <sup>b</sup>	-
Ферротапиолит, PM-22, 650	100	0.69	-	0.6–0.9 (0.08)	0.03–0.07 (0.02)	-
		1.30	-	0.22–0.43 (0.05)	0.02–0.03 (0.02)	-
		1.85	-	0.09–0.22 (0.04)	≤ 0.02 <sup>b</sup>	-

Примечания.<sup>a</sup> Показатель насыщения алюминием (мольное  $Al_2O_3/(CaO + Na_2O + K_2O)$  отношение) в алюмосиликатном стекле. <sup>b</sup> Содержание элемента, в скобках дано  $2\sigma$  среднеквадратичное отклонение. <sup>c</sup> Ниже предела обнаружения.

Экспериментальные исследования с пироклором и микролитом были проведены при  $P = 100–400$  МПа и  $T = 650–850$  °C. При растворении пироклора в модельных гранитоидных расплавах (табл. 4, рис. 2) при  $P = 100$  МПа и  $T = 650–850$  °C наибольшие эффективные растворимости (максимальные содержания) Nb (0.7–1.8 мас. %) определены в щелочном расплаве, они значительно (до 0.03–0.4 мас. %) уменьшаются в расплаве субглиноземистого состава и остаются практически на

том же уровне (0.05–0.5 мас. %) в высокоглиноземистом расплаве (Чевычелов и др., 2019).

С повышением температуры растворимость пироклора увеличивается. При  $P = 100$  МПа зависимости содержания Ta при растворении микролита в таких же гранитоидных расплавах аналогичны зависимостям, полученным для Nb при растворении пироклора. Изменение давления по-разному влияет на растворение пироклора и микролита в зависимости от состава гранитоидного расплава.

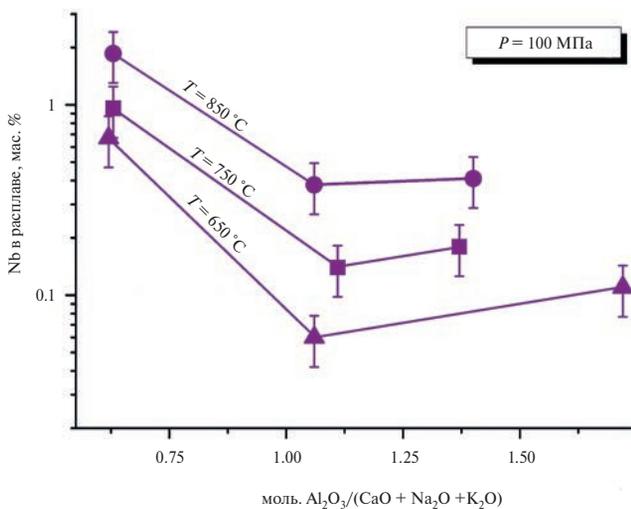


**Рис. 1.** Примеры РСЭЗА профилей (а) Nb при растворении пироклора в щелочном гранитоидном расплаве (750 °С, 100 МПа, оп. РМ-4) и (б) Та при растворении микролита в высокоглиноземистом гранитоидном расплаве (750 °С, 400 МПа, оп. РМ-10).

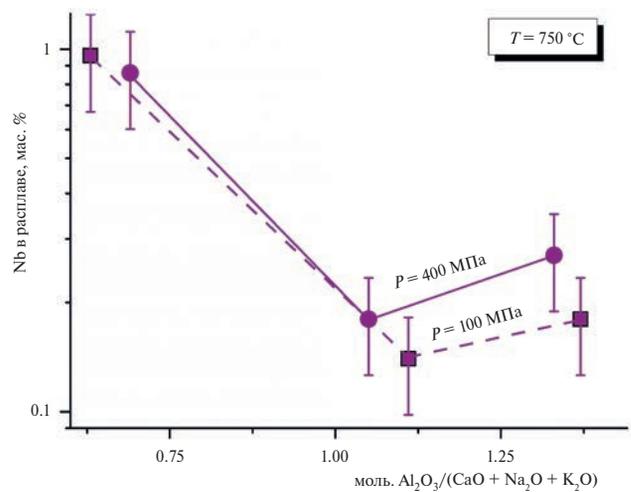
Установлено, что в щелочном и субглиноземистом расплавах уменьшение давления от 400 до 100 МПа не оказывает существенного влияния на растворение микролита и пироклора, а в высокоглиноземистом расплаве с падением давления содержания Та и Nb уменьшаются приблизительно в 1.5 раза (рис. 3 и 4). Результаты позволяют предполагать возможность кристаллизации этих минералов в высокотемпературных условиях непосредственно из высокоглиноземистых (плюмазитовых) магматических расплавов.

На рисунке 5 наши результаты по растворению пироклора при  $P = 100$  МПа и  $T = 750$  °С

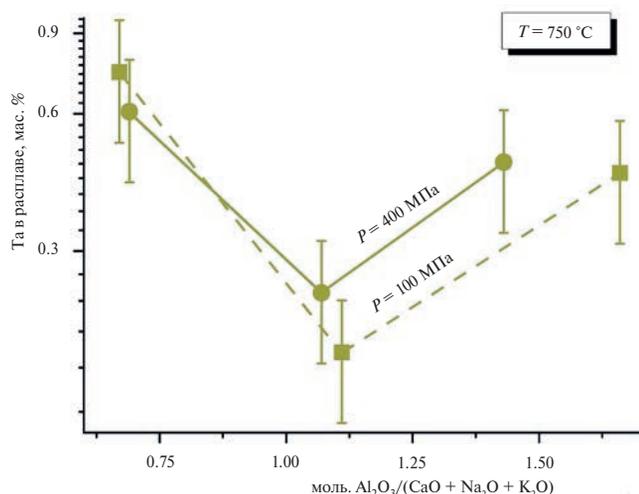
сравниваются с полученными ранее при растворении колумбита и танталита. Эффективная растворимость Nb в щелочном и субглиноземистом расплавах при растворении пироклора заметно ниже, чем при растворении колумбита или танталита, но, в отличие от последних, в высокоглиноземистом расплаве содержание Nb увеличивается относительно содержания в субглиноземистом составе. При этом при растворении богатого ниобием пироклора (67 мас. % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) содержание Nb в расплаве в несколько раз ниже, чем при растворении менее богатого Nb колумбита (58 мас. % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (Чевычелов и др., 2010; Чевычелов, 2013) и даже заметно ниже, чем при растворении танталита



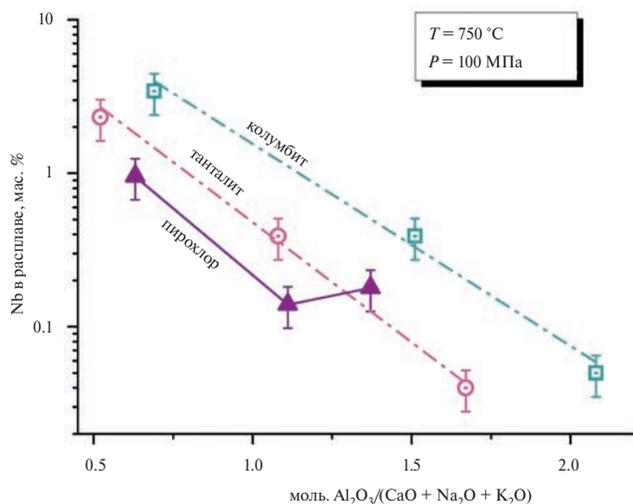
**Рис. 2.** Температурные зависимости эффективных растворимостей (максимальных содержаний) Nb в гранитоидных расплавах с различной щелочностью–глиноземистостью при растворении в них пироклора.



**Рис. 3.** Влияние давления ( $P = 100$  и  $400$  МПа) на содержание Nb в гранитоидных расплавах при растворении в них пироклора.



**Рис. 4.** Влияние давления ( $P = 100$  и  $400$  МПа) на содержание Ta в гранитоидных расплавах при растворении в них микролита.



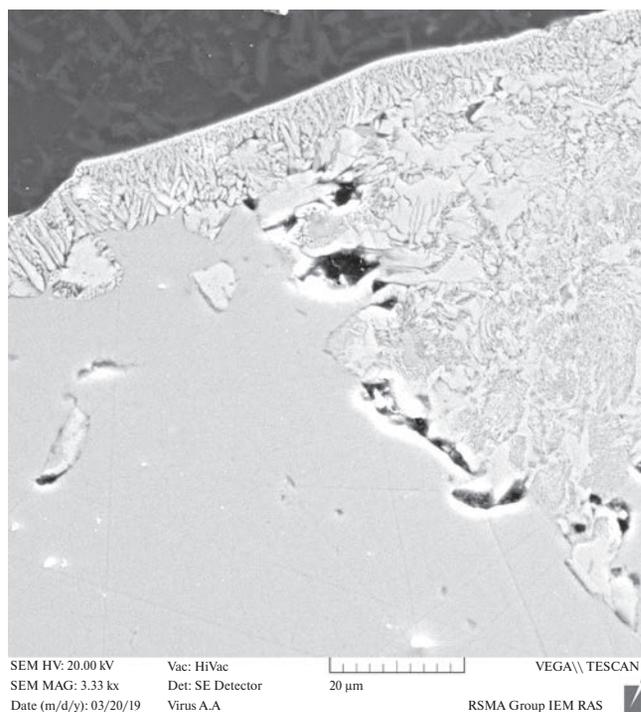
**Рис. 5.** Эффективные растворимости Nb в различных гранитоидных расплавах при растворении в них пирохлора при  $T = 750$  °C и  $P = 100$  МПа. Сравнение с нашими ранее полученными данными по растворению колумбита (Чевычелов и др., 2010) и танталита (Chevychelov, 2022).

(38 мас. %  $Nb_2O_3$ ) (Chevychelov, 2022). Вид зависимости содержания Nb от щелочности-глиноземистости расплава слева на рисунке 5 остается как у колумбита и танталита: содержание Nb максимально в щелочном расплаве и с увеличением глиноземистости оно уменьшается. Линия зависимости на графике в диапазоне  $A/CNK = 0.6–1.1$  практически параллельна зависимостям для колумбита и танталита. Но при дальнейшем увеличении глиноземистости в правой части рисунка (при показателе  $A/CNK = 1.1–1.45$ ) наклон линии меняется на противоположный, и содержание Nb в расплаве начинает увеличиваться.

При этом пирохлор в высокоглиноземистом расплаве становится неустойчивым, и в нем выделяется краевая зона от 10 до 150 мкм мощностью, показанная на рис. 6, в которой состав минерала начинает меняться (табл. 5). В первую очередь из пирохлора выносятся Na, F, в меньшей степени Ca, и минерал, как “губка”, пропитывается гранитоидным расплавом. Между отдельными “островками” пирохлора “затекает” стекло, которое растворяет минерал.

Таким образом, экспериментально показано, что в магматических условиях при  $P = 100$  МПа и  $T = 650–850$  °C в высокоглиноземистых (плюмазитовых) Li-F гранитных расплавах пирохлор является неустойчивым. В то же время из щелочных гранитоидных, обогащенных Ca, Na и F, остаточных магматических расплавов этот минерал мог бы кристаллизоваться с большей вероятностью, чем колумбит–танталит, так как для кристаллизации пирохлора требуется заметно меньшая концентрация насыщения расплава ниобием.

При повышении давления до 400 МПа влияние щелочности–глиноземистости расплава на растворимости пирохлора и микролита уменьшается (рис. 7). Наибольшие содержания Nb (0.7–0.9 мас. %) и Ta (0.4–0.6 мас. %) характерны для щелочных гранитоидных расплавов с показателем  $A/CNK = 0.69–0.71$  (табл. 4), в расплавах субглиноземистого состава при  $A/CNK = 1.05–1.06$  содержания Nb и Ta значительно (в 6 и 3 раза) уменьшаются до 0.10–0.15



**Рис. 6.** Разложение (неустойчивость) пирохлора в высокоглиноземистом гранитоидном расплаве (оп. РМ-6, 650 °C, 100 МПа,  $A/CNK = 1.7$ ). Черное — стекло; серое однородное поле — неизменный пирохлор.

**Таблица 5.** Изменение (неустойчивость) состава пироксидов в высокоглиноземистом гранитоидном расплаве (оп. РМ-6, 650 °С, 100 МПа, А/СНК = 1.7) (мас. %, норм. к 100 %)

Разновидности пироксидов	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	F
Исходный пироксид (из табл. 1)	63.1	-	4.2	-	2.2	2.1	16.3	6.5	-	5.5
Неизменный пироксид (оп. РМ-6)	67.7	-	4.4	-	0.9 <sup>a</sup>	-	17.5	5.0	-	4.5
Измененный пироксид в краевой зоне (оп. РМ-6)	69.4	8.3	4.1	2.0	0.9 <sup>a</sup>	-	13.8	0.7	0.4	0.4

Примечания. <sup>a</sup> Содержания Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вероятно занижены, а содержания La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не определены, из-за больших аналитических погрешностей при определении этих элементов методом ЭДС. 2σ среднеквадратичные отклонения в анализах составляли: 1.1–1.2 мас. % для Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 1.4–1.5 мас. % для La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

и 0.15–0.18 мас. %, соответственно, и затем в высокоглиноземистых расплавах при А/СНК = 1.33–1.43 снова возрастают примерно в 1.5–3 раза до 0.18–0.20 мас. % Nb и 0.42–0.47 мас. % Ta. Тренды зависимости содержаний Nb при растворении пироксидов и Ta при растворении микролита в расплавах являются довольно близкими между собой в пределах погрешности определения. Тренд содержания Nb в расплаве при растворении микролита по своей форме также подобен двум рассмотренным, но содержание в нем ниже на порядок, что связано с низким содержанием Nb в составе микролита. Данные по изменению Nb/Ta отношения в гранитоидных расплавах при растворении микролита по сравнению с Nb/Ta отношением в самом микролите рассмотрены ниже (табл. 6).

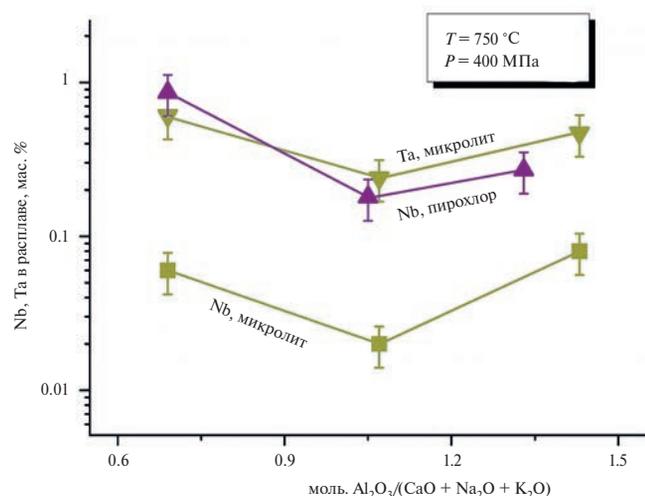
При давлении 400 МПа при растворении в высокоглиноземистом расплаве пироксид также становится неустойчивым в краевой приконтактной зоне. Микролит, в отличие от пироксидов, при растворении в высокоглиноземистом расплаве в изученных условиях является стабильным и не меняет свой состав в краевой зоне. При растворении микролита, также как и пироксидов, в высокоглиноземистом расплаве содержания Nb и Ta

увеличиваются относительно содержаний в субглиноземистом расплаве, в то время как при растворении колумбита и танталита эти содержания уменьшаются. По-видимому, дефицит в первую очередь Na, а возможно и Ca, K в высокоглиноземистых расплавах влияет на увеличение растворимости в них пироксидов и микролита, содержащих эти элементы. Можно предположить, что из высокоглиноземистых гранитоидных расплавов, в отличие от щелочных составов, будут кристаллизоваться минералы группы колумбита–танталита, а не группы микролита (пироксидов).

При растворении пироксидов и микролита в гранитоидных расплавах помимо содержаний Ta и Nb нами исследованы содержания F при различных *P-T-X* параметрах. В экспериментах по растворению пироксидов по данным волнового спектрометра (табл. 4, 750 и 850 °С, 100 и 400 МПа) показано, что содержание F в высокоглиноземистом расплаве увеличивается в два раза относительно щелочного и субглиноземистого расплавов. Можно предположить, что в этих экспериментах F как-то связан с Al в составе высокоглиноземистого расплава. Эта зависимость прослеживается также и по данным ЭДС анализа (табл. 3), то есть высокоглиноземистый расплав, как вблизи, так и вдали от минерала, обогащается фтором. Возможно, что данное обогащение обусловлено фтором, поступающим в расплав при растворении пироксидов, так как, по данным ЭДС, подобное обогащение не наблюдается при растворении других минералов (табл. 3), а, к сожалению, более прецизионные данные волнового спектрометра по фтору для большей части экспериментов отсутствуют.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО РАСТВОРЕНИЮ ИЛЬМЕНОРУТИЛА И ФЕРРОТАПИОЛИТА

Экспериментальные исследования по растворению ильменорутила и ферротатапиолита были проведены при *P* = 100 МПа и *T* = 650–850 °С. Химические составы наименее измененных гранитоидных стекол после экспериментов, полученные с использованием ЭДС на расстоянии 300–1500 мкм



**Рис. 7.** Эффективные растворимости Nb и Ta в гранитоидных расплавах при растворении пироксидов и микролита при повышенном давлении.

от границы минерала, даны в табл. 3. Содержания Ta, Nb и Ti в гранитоидных стеклах вблизи границы вплавленных минералов (7–20 мкм от границы) по данным *волнового спектрометра* представлены в табл. 4.

В результате исследований установлено, что ильменорутил оставался стабильным при его растворении в субглиноземистых и высокоглиноземистых гранитоидных расплавах во всем исследованном диапазоне температуры, а в щелочном расплаве только при  $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Чевычелов и др., 2020). В то же время в щелочном расплаве при  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  на поверхности исходного минерала образуется кайма, около 20 мкм мощностью, в составе которой появляются такие примеси как (в мас. %):  $3.4\text{ SiO}_2$ ,  $0.8\text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $0.3\text{ K}_2\text{O}$  и уменьшаются содержания  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (до 9.7 мас. %) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (до 5.1 мас. %). При  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  в щелочном расплаве поверхность ильменорутила была покрыта тонкой 10–20 мкм каймой, состоящей из титанита (в мас. %):  $6.8\text{ Nb}_2\text{O}_5$ ,  $29.3\text{ SiO}_2$ ,  $38.1\text{ TiO}_2$ ,  $23.4\text{ CaO}$  и  $2.4\text{ Na}_2\text{O}$ .

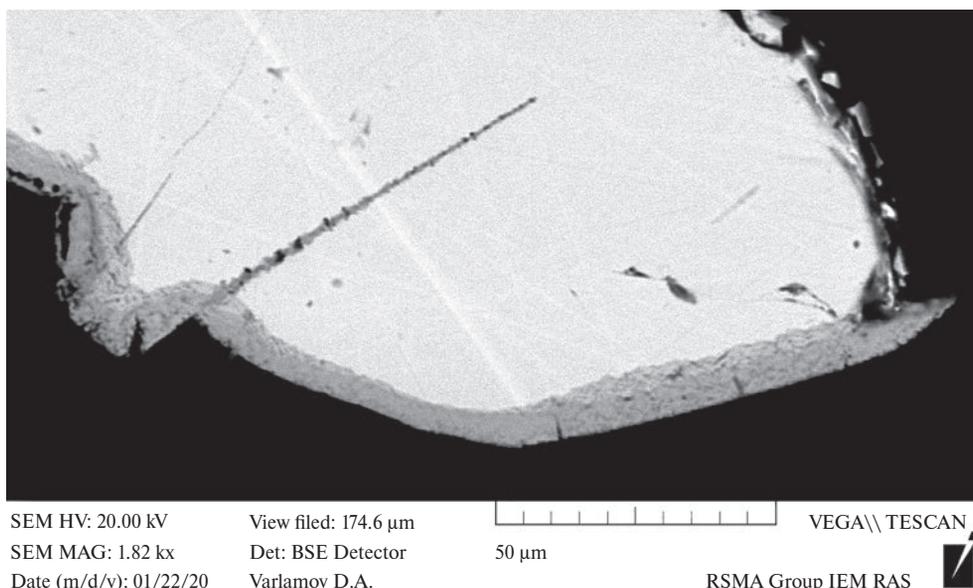
Ферротитиолит при растворении в высокоглиноземистом расплаве оказался устойчив при всех температурах эксперимента, а в щелочном и субглиноземистом расплавах на поверхности исходного минерала образуется тонкая кайма, мощностью не более 5–10 мкм (рис. 8). Кайма имеет состав близкий к микролиту (в мас. %):  $72.1\text{ Ta}_2\text{O}_5$ ,  $6.1\text{ Nb}_2\text{O}_5$ ,  $11.1\text{ CaO}$ ,  $4.9\text{ Na}_2\text{O}$  и  $3.3\text{ F}$ , и может содержать также до 2.6 мас. %  $\text{FeO}$ , а при  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  — до 5.4 мас. %  $\text{SiO}_2$  и 0.8 мас. %  $\text{SnO}_2$ .

Таким образом, экспериментально показано, что при  $T = 650\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P = 100\text{ МПа}$  ильменорутил и ферротитиолит устойчивы в высокоглиноземистом расплаве, ильменорутил был

устойчив также в субглиноземистом расплаве и при  $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$  в щелочном расплаве.

Гранитоидные стекла после экспериментов при  $T = 750, 850\text{ }^{\circ}\text{C}$  являются гомогенными. В высокоглиноземистом стекле встречаются отдельные редкие игольчатые кристаллы силлиманита–муллита размером приблизительно  $1 \times 20\text{ мкм}$ . При  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдалась повышенная пористость и значительная неравномерная раскристаллизация стекол с образованием альбита, калиевого полевого шпата, кварца и слюды. Максимальная степень раскристаллизации и пористости наблюдалась в субглиноземистом составе (местами до 60–90 мас. % кристаллов), в высокоглиноземистом составе она могла составлять до 40–75 мас. %, а в щелочном составе до 25–60 мас. %. При проведении анализов мы, по возможности, выбирали чистые нераскристаллизованные или наименее раскристаллизованные участки стекол.

На растворение ильменорутила в гранитоидных расплавах наибольшее влияние оказывает щелочность–глиноземистость расплава (табл. 4). Так, максимальное содержание Nb (1.0–1.2 мас. %) было получено в щелочном расплаве с  $A/CNK = 0.72$ , оно уменьшается до 0.12–0.16 мас. % в расплаве субглиноземистого состава ( $A/CNK = 1.12$ ) и затем еще понижается до 0.02–0.04 мас. % в высокоглиноземистом расплаве ( $A/CNK = 1.61$ ). Влияние температуры менее значимо по сравнению с составом расплава. В щелочном расплаве увеличение температуры от  $650$  до  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  все же оказывает положительное влияние на содержание Nb, а в субглиноземистом и высокоглиноземистом расплавах при  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  содержания Nb лишь чуть выше, чем при  $850$  и  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Содержание Ti при растворении ильменорутила



**Рис. 8.** Тонкая кайма, образующаяся на поверхности ферротитиолита при его растворении в щелочном ( $A/CNK = 0.67$ ) гранитоидном расплаве при  $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 100\text{ МПа}$ .

в этих расплавах изменяется подобно Nb. Вследствие более высокого содержания Ti в ильменорутиле, абсолютные величины содержаний Ti в расплавах существенно выше, чем Nb (2.6–2.7 мас. % в щелочном, 0.49–0.52 мас. % в субглиноземистом и 0.24–0.30 мас. % в высокоглиноземистом). При замене содержаний Nb и Ti в расплаве на их коэффициенты распределения между расплавом и ильменорутилом ( $D_i = \frac{\text{расплав } C_i}{\text{минерал } C_i}$ ) мы компенсируем разницу в содержаниях Nb и Ti в минерале. В этом случае (рис. 9) распределение этих двух элементов является близким в пределах погрешностей. Как правило, в щелочном расплаве коэффициент распределения Nb несколько превышает такой коэффициент для Ti, а в высокоглиноземистом расплаве имеет место обратная зависимость.

На растворимость ферротатаполита щелочность–глиноземистость гранитоидного расплава оказывает заметно меньшее влияние по сравнению с растворимостью других исследованных нами тантало–ниобатов. Хотя общий вид зависимостей сохраняется прежним: максимальные содержания Ta и Nb (2.1–2.9 и 0.24–0.29 мас. %, соответственно) получены в щелочном расплаве с  $A/CNK = 0.68$ , содержания этих металлов уменьшаются до 0.43–0.56 и 0.03–0.07 мас. % в субглиноземистом расплаве ( $A/CNK = 1.08$ ) и затем слабо изменяются в высокоглиноземистом расплаве ( $A/CNK = 1.58$ ), увеличиваясь до 0.6–0.8 мас. % для Ta и уменьшаясь до 0.02–0.03 мас. % для Nb (табл. 4). При 850 °C содержание Nb в щелочном расплаве существенно выше, чем при 650–750 °C, а в субглиноземистом и особенно в высокоглиноземистом расплавах температурные различия в содержании Nb

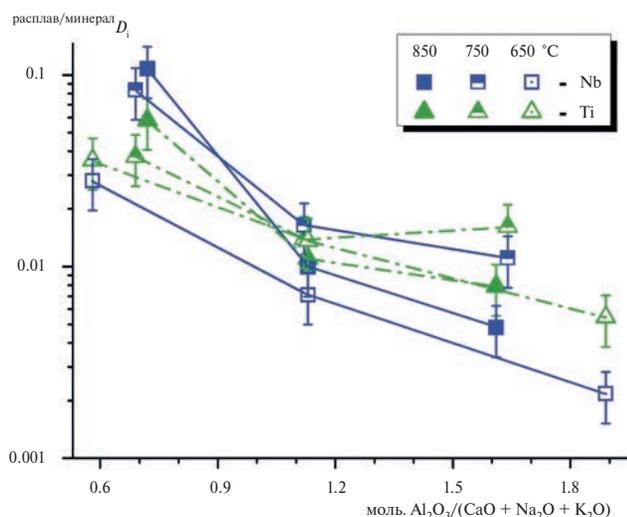


Рис. 9. Распределение Nb и Ti между гранитоидным расплавом и ильменорутилом в зависимости от щелочности–глиноземистости расплава при  $T = 650\text{--}850$  °C и  $P = 100$  МПа.

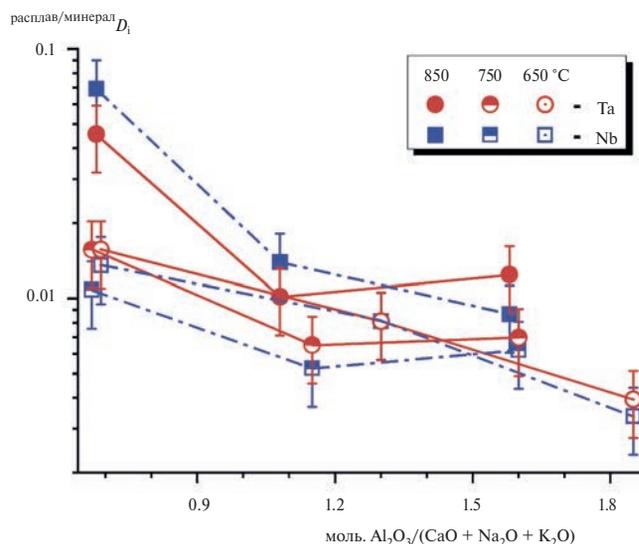


Рис. 10. Распределение Ta и Nb между гранитоидным расплавом и ферротатаполитом в зависимости от щелочности–глиноземистости расплава при  $T = 650\text{--}850$  °C и  $P = 100$  МПа.

уменьшаются и находятся в пределах погрешности определения. Содержания Ta (от 2.9 до 0.09 мас. %) в расплавах заметно выше содержаний Nb (от 0.29 до  $\leq 0.02$  мас. %), что объясняется разницей в содержании этих металлов в минерале. Использование коэффициентов распределения Ta и Nb между расплавом и ферротатаполитом ( $D_i$ ) позволяет учесть эту разницу в составе минерала. В этом случае (рис. 10) распределение этих двух элементов практически совпадает в пределах погрешностей. В большинстве экспериментов коэффициенты распределения Ta были чуть выше коэффициентов Nb, что согласуется с другими исследованиями (Hoffman, 1988; Чевычелов, 2013), и только при 850 °C в щелочном и субглиноземистом расплавах получена обратная зависимость.

Следует отметить, что Fe в значимых концентрациях в гранитоидных расплавах нами не обнаружено, вследствие, как возможного его поглощения Pt стенками ампул, так и из-за невысоких концентраций в растворяемых минералах (максимально до 13.7 мас. % FeO в ферротатаполите) и большой погрешности  $2\sigma$  ЭДС анализа (0.3–0.5 мас. % FeO).

#### ОБСУЖДЕНИЕ И СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО РАСТВОРЕНИЮ Ta–Nb И Nb МИНЕРАЛОВ В ГРАНИТОИДНЫХ РАСПЛАВАХ

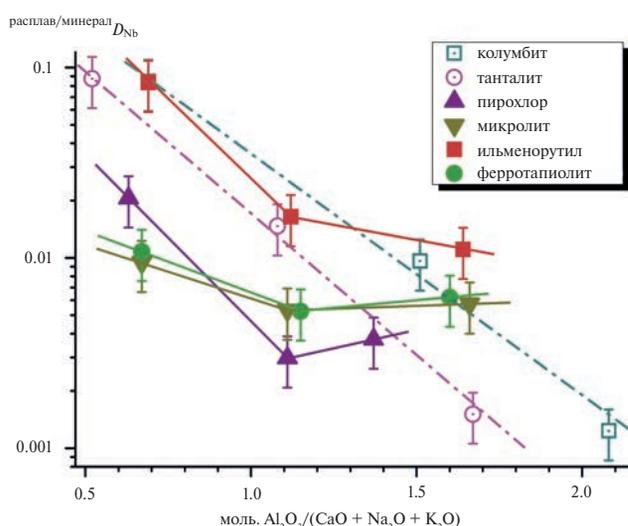
Сопоставление полученных данных по растворению пирохлора, микролита, ильменорутила и ферротатаполита в модельных гранитоидных расплавах с результатами по растворению колумбита (Чевычелов и др., 2010; Чевычелов, 2013)

и танталита (Chevychelov, 2022), при  $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P = 100\text{ МПа}$  показывает, что зависимость распределения (и эффективной растворимости) Nb при растворении ильменорутила в щелочных и субглиноземистых расплавах сходна с зависимостями при растворении колумбита и танталита (рис. 11, зависимости первого типа). В то время как зависимости второго типа, полученные при растворении ферротатапиолита, пироклора и микролита в этих же расплавах, расположены на рисунке 11 существенно ниже. В высокоглиноземистых расплавах результаты по распределению (и эффективной растворимости) Nb при растворении всех рассмотренных Ta–Nb и Nb минералов попадают в пределах погрешности в одно поле, ограниченное трендами для колумбита и танталита, за исключением ильменорутила, для которого получен несколько более высокий коэффициент  $D_{\text{Nb}}^{\text{расплав/минерал}}$ .

Таким образом, наблюдаются два типа зависимостей коэффициентов распределения ниобия при растворении Ta–Nb и Nb минералов в гранитоидных расплавах с различной щелочностью и глиноземистостью. С ростом показателя глиноземистости расплава для зависимостей первого типа характерно значительное уменьшение коэффициента распределения Nb во всем диапазоне исследованных расплавов, а для зависимостей второго типа этот коэффициент изменяется в меньшей степени, уменьшаясь от щелочного к субглиноземистому расплаву, а затем с переходом к высокоглиноземистому расплаву он начинает слабо увеличиваться. При этом коэффициенты распределения Nb для обоих выделенных типов заметно различаются между собой в щелочных расплавах, в субглиноземистых расплавах различия между ними уменьшаются, а в области высокоглиноземистых расплавов они сближаются. Такие два типа зависимостей могут быть обусловлены структурными особенностями рассматриваемых минералов (Гуляева и др., 2019; Кукушкин и др., 2012; Linnen, Keppler, 1997), присутствием летучих компонентов (ОН, F) в составе пироклора и микролита или другими причинами. Для их выяснения требуются дополнительные исследования.

Можно предположить, что в опытах с пироклором (второй тип зависимостей) увеличение содержания Nb в высокоглиноземистом расплаве, по сравнению с субглиноземистым, связано с повышенным содержанием в нем фтора. В то же время для двух других отнесенных ко второму типу минералов (микролит и ферротатапиолит) в высокоглиноземистом расплаве повышенного содержания F не наблюдается (табл. 3).

Nb/Ta отношения в расплаве и минералах при растворении микролита и ферротатапиолита в сравнении с Nb/Ta отношениями при растворении колумбита и танталита (Чевычелов и др., 2010; Chevychelov, 2022), а также Nb/Ti отношения



**Рис. 11.** Распределение Nb между гранитоидным расплавом и различными Ta–Nb и Nb минералами в зависимости от щелочности–глиноземистости расплава при  $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P = 100\text{ МПа}$ . Зависимости первого типа получены при растворении колумбита, танталита и ильменорутила; зависимости второго типа — при растворении пироклора, микролита и ферротатапиолита.

в расплаве и минерале при растворении ильменорутила приведены в табл. 6. Ранее нами было установлено, что при растворении колумбита и танталита Nb/Ta отношение в расплаве всегда ниже, чем в минерале. Было показано, что наибольшей величины это отношение достигает в щелочном расплаве, оно уменьшается в субглиноземистом и становится минимальным в высокоглиноземистом расплаве (табл. 6). Это связано с более высоким сродством Ta относительно Nb к гранитоидному и, особенно, к высокоглиноземистому расплаву (Chevychelov, 2022; Linnen, Keppler, 1997). Также было показано, что с падением температуры величина Nb/Ta отношения в расплаве уменьшается. К сожалению, результаты наших экспериментов по растворению микролита и ферротатапиолита не всегда однозначно подтверждают указанные выше закономерности, вследствие малых содержаний Nb в этих минералах и значительных  $2\sigma$  при их определении даже с помощью волнового спектрометра. Однако результаты опыта РМ-21 по растворению ферротатапиолита при  $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P = 100\text{ МПа}$  подтверждают ранее полученные закономерности. Установлено уменьшение Nb/Ta отношения в расплавах от 0.10–0.11 в щелочном, до 0.07–0.13 в субглиноземистом и до 0.03–0.05 в высокоглиноземистом. При растворении микролита (опыты РМ-17 и РМ-10) при увеличении давления от 100 до 400 МПа и  $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$  величина Nb/Ta отношения в расплаве увеличивается и становится больше, чем в минерале. При этом Nb/Ta отношение в расплавах в зависимости

**Таблица 6.** Nb/Ta и Nb/Ti отношения в гранитоидных расплавах после экспериментов по растворению микролита, ферроттапиолита, ильменорутила, колумбита и танталита

Минерал, номер опыта, T, °C	P, МПа	Nb/Ta в минерале	Nb/Ti в минерале	A/CNK или A/NKMF <sup>a</sup>	N <sub>проф</sub> <sup>б</sup>	Nb/Ta <sup>в</sup> в расплаве	Nb/Ti <sup>в</sup> в расплаве
Микролит, PM-17, 750	100	0.05–0.06	-	0.69	3	0.03–0.04	-
				1.10	3	≤ 0.19	
				1.52	3	≤ 0.05	
Микролит, PM-10, 750	400	0.05–0.06	-	0.71	2	0.08	-
				1.06	2	0.11–0.13	
				1.43	2	0.17	
Ферроттапиолит, PM-21, 850	100	0.07–0.08	-	0.68	2	0.10–0.11	-
				1.08	2	0.07–0.13	
				1.58	3	0.03–0.05	
Ферроттапиолит, PM-24, 750	100	0.07–0.08	-	0.67	3	0.06–0.09	-
				1.15	3	≤ 0.05	
				1.60	3	≤ 0.04	
Ферроттапиолит, PM-22, 650	100	0.07–0.08	-	0.69	3	0.05–0.08	-
				1.30	3	0.07–0.09	
				1.85	3	≤ 0.10	
Колумбит <sup>г</sup> , G-8, 750	100	2.65–2.75	-	0.69	4–9	1.85–1.95	-
				1.51	2	1.55–1.70	
				2.08	2	0.25–0.50	
Танталит <sup>г</sup> , TM-3, TM-8, 750	100	0.70–0.80	-	0.52–0.70	4	0.69–0.83	-
				1.08–1.09	4	0.45–0.50	
				1.67–1.72	3–4	0.10–0.15	
Ильменорутил, PM-20, 850	100	-	0.20–0.26	0.72	3	-	0.38–0.44
				1.13	3	-	0.16–0.20
				1.61	3	-	0.13
Ильменорутил, PM-25, 750	100	-	0.20–0.26	0.69	4	-	0.31–0.50
				1.12	4	-	0.24–0.31
				1.61	4	-	0.12–0.16
Ильменорутил, PM-26, 650	100	-	0.20–0.26	0.57	4	-	0.11–0.16
				1.12	4	-	0.07–0.11
				1.89	4	-	≤ 0.08

Примечания. <sup>a</sup> A/CNK или A/NKMF — показатели насыщения алюминием гранитоидных стекол после опыта: A/CNK = мол. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(CaO + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) в опытах с микролитом, ферроттапиолитом и ильменорутилом, а A/NKMF = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O+MnO+FeO) в опытах с колумбитом и танталитом. <sup>б</sup> Количество проанализированных профилей (объяснение в тексте). <sup>в</sup> Концентрации получены с помощью волнового спектрометра. Погрешности анализа составляли от 0.02 до 0.30 мас. % в зависимости от T-P-X параметров (в доверительном интервале P = 0.95). При низких содержаниях погрешности минимальны. Содержания Nb в анализах микролита и ферроттапиолита близки к погрешности анализа. <sup>г</sup> Данные экспериментов с танталитом взяты из (Chevychelov, 2022), а экспериментов с колумбитом из (Чевычелов и др., 2010; Чевычелов, 2013).

от их щелочности–глиноземистости изменяется противоположным образом, а именно, оно минимально (0.08) в щелочном, возрастает (0.11–0.13) в субглиноземистом и становится наибольшим (0.17) в высокоглиноземистом.

При растворении ильменорутила (опыты PM-20, PM-25 и PM-26) установлены положительные зависимости величины Nb/Ti отношения от температуры и щелочности расплава. Так, при T = 750 °C и P = 100 МПа это отношение в расплавах заметно уменьшается от 0.31–0.50 в щелочном, до 0.24–0.31 в субглиноземистом и до 0.12–0.16

в высокоглиноземистом, а с падением температуры от 850 до 650 °C Nb/Ti отношение в щелочном расплаве уменьшается от 0.38–0.44 до 0.11–0.16.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При растворении Ta–Nb и Nb минералов (пироксена, микролита, ильменорутила и ферроттапиолита) в модельных гранитоидных расплавах при T = 650–850 °C и P = 100 и 400 МПа экспериментально определены эффективные растворимости (максимальные содержания) Ta и Nb в этих расплавах, отличающихся по показателю насыщения

алюминием (А/НК): 0.64 щелочной, 1.10 субглиноземистый, 1.70 высокоглиноземистый составы, а также изучено распределение Та и Nb в системах минерал–расплавы.

2. При растворении пироклора и микролита в модельных гранитоидных расплавах при  $P = 100$  МПа наибольшие эффективные растворимости Nb и Та получены в щелочных расплавах. Растворимости Nb и Та заметно уменьшаются в субглиноземистых и высокоглиноземистых расплавах. Установлены положительные температурные зависимости растворимостей (содержаний) Nb и Та в расплаве. В высокоглиноземистом гранитоидном расплаве микролит является устойчивым, в то время как пироклор становится нестабильным. Эффективная растворимость Nb в щелочном и субглиноземистом расплавах при растворении пироклора, содержащего 67 мас. %  $Nb_2O_5$ , заметно ниже, чем при растворении колумбита (58 мас. %  $Nb_2O_5$ ) или танталита (38 мас. %  $Nb_2O_5$ ). Можно предположить, что из щелочных остаточных магматических расплавов, обогащенных Са, Na и F, пироклор мог бы кристаллизоваться с большей вероятностью, чем колумбит–танталит, так как для его образования требуется заметно меньшая концентрация насыщения расплава Nb.

3. Изменение давления по-разному влияет на растворение пироклора и микролита в зависимости от состава гранитоидного расплава. Установлено, что в щелочном и субглиноземистом расплавах уменьшение давления от 400 до 100 МПа не оказывает существенного влияния на растворение микролита и пироклора, а в высокоглиноземистом расплаве с падением давления содержания Та и Nb уменьшаются приблизительно в 1.5 раза. Результаты позволяют предполагать, что с понижением давления из высокоглиноземистых (плюмазитовых) гранитоидных расплавов, в отличие от щелочных составов, кристаллизация минералов группы колумбита–танталита более вероятна по сравнению с минералами из группы микролита (пироклора).

4. Экспериментально показано, что при  $T = 650–850$  °С и  $P = 100$  МПа ильменорутит и ферротатиолит устойчивы в высокоглиноземистом расплаве, ильменорутит устойчив также в субглиноземистом расплаве и при  $T = 650$  °С в щелочном расплаве.

5. Выделены два типа зависимостей коэффициентов распределения Nb между гранитоидным расплавом и минералом при растворении Та–Nb и Nb минералов. К первому типу относятся зависимости эффективной растворимости и распределения Nb при растворении колумбита, танталита и ильменорутита, а ко второму типу — зависимости, полученные при растворении пироклора, микролита и ферротатиолита. С ростом показателя насыщения алюминием расплава для зависимостей первого типа характерно значительное

уменьшение коэффициента распределения Nb во всем диапазоне исследованных составов, а для зависимостей второго типа этот коэффициент изменяется в меньшей степени, уменьшаясь от щелочного к субглиноземистому расплаву, а затем с переходом к высокоглиноземистому расплаву он начинает слабо увеличиваться. При этом коэффициенты распределения Nb для обоих выделенных типов заметно различаются между собой в щелочных расплавах, в субглиноземистых расплавах различия между ними уменьшаются, а в области высокоглиноземистых расплавов они сближаются.

6. При растворении ферротатиолита установлено уменьшение Nb/Та отношения в расплаве с увеличением глиноземистости расплава. При растворении микролита с увеличением давления от 100 до 400 МПа величина Nb/Та отношения в расплаве увеличивается и становится больше, чем в минерале. При этом Nb/Та отношение в расплаве в зависимости от щелочности–глиноземистости увеличивается с ростом глиноземистости. К сожалению, вследствие низких содержаний Nb в микролите и ферротатиолите, полученные в наших экспериментах Nb/Та отношения в расплаве не всегда однозначно подтверждают закономерности, установленные в экспериментах с колумбитом и танталитом. При растворении ильменорутита установлены положительные зависимости величины Nb/Ti отношения от температуры и щелочности расплава.

*Авторы благодарны Н. В. Чуканову и И. В. Пекову за любезно предоставленные образцы минералов: пироклора, микролита, ильменорутита и ферротатиолита. Авторы весьма признательны рецензентам и научному редактору, замечания и предложения которых способствовали значительной переработке и улучшению статьи.*

*Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0004.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баданина Е. В., Сырицо Л. Ф., Волкова Е. В., Томас Р., Грамболл Р. Б. (2010) Состав расплава Li–F гранитов и его эволюция в процессе формирования рудоносного Орловского массива в Восточном Забайкалье. *Петрология* **18**(2), 139–167.
- Бескин С. М., Гребенников А. М., Матиас В. В. (1994а) Хангилайский гранитный плутон и связанное с ним Орловское месторождение тантала в Забайкалье. *Петрология* **2**(1), 68–87.
- Бескин С. М., Загорский В. Е., Кузнецова Л. Г., Курсинов И. И., Павлова В. Н., Прокофьев В. Ю., Цыганов А. Е., Шмакин Б. М. (1994б) Этыкинское редкометальное рудное поле в Восточном Забайкалье (Восточная Сибирь). *Геология рудных месторождений* **36**(4), 310–325.
- Гуляева Р. И., Петрова С. А., Чумарев В. М., Мансурова А. Н. (2019) Высокотемпературная теплоемкость

- и термическое расширение  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . *Физика твердого тела* **61**(10), 1985–1992.
- Зарайский Г. П., Чевычелов В. Ю., Аксюк А. М., Коржинская В. С., Котова Н. П., Редькин А. Ф., Бородулин Г. П. (2008) Экспериментальное обоснование физико-химической модели образования месторождений тантала, связанных с литий–фтористыми гранитами. *Экспериментальные исследования эндогенных процессов. Памяти академика В. А. Жарикова*. Черногородка: Редакционно–издательский отдел ИПХФ РАН, 86–109.
- Кукушкин С. А., Тентилова И. Ю., Пронин И. П. (2012) Механизм фазового превращения пироклорной фазы в перовскитовую в пленках цирконата–титаната свинца на кремниевых подложках. *Физика твердого тела* **54**(3), 571–575.
- Сырицо Л. Ф. (2002) Мезозойские гранитоиды Восточного Забайкалья и проблемы редкометалльного рудообразования. СПб.: Изд-во С. — Петерб. ун-та, 360 с.
- Чевычелов В. Ю. (2013) Распределение летучих, породообразующих и рудных компонентов в магматических системах: экспериментальные исследования. Автореф. дис. ... д–ра геол. — мин. наук. Черногородка: Институт экспериментальной минералогии РАН, 62 с.
- Чевычелов В. Ю., Бородулин Г. П., Зарайский Г. П. (2010) Растворимость колумбита  $(\text{Mn, Fe})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$  в гранитоидных и щелочных расплавах при 650–850 °С и 30–400 МПа: экспериментальные исследования. *Геохимия* (5), 485–495.
- Chevychelov V. Yu., Borodulin G. P., Zaraisky G. P. (2010) Solubility of columbite,  $(\text{Mn, Fe})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$ , in granitoid and alkaline melts at 650–850 °C and 30–400 MPa: an experimental investigation. *Geochem. Int.* **48**(5), 456–464.
- Чевычелов В. Ю., Вирюс А. А., Шаповалов Ю. Б. (2019) Растворение пироклора и микролита в щелочных, субглиноземистых и высокоглиноземистых гранитоидных расплавах. *ДАН* **489**(6), 626–630.
- Чевычелов В. Ю., Вирюс А. А., Шаповалов Ю. Б. (2020) Распределение Nb, Ta, Ti, Ce и La между гранитоидными магматическими расплавами и минералами. *ДАН. Науки о Земле* **495**(1), 19–25.
- Чевычелов В. Ю., Зарайский Г. П., Борисовский С. Е., Борков Д. А. (2005) Влияние состава расплава и температуры на распределение Ta, Nb, Mn и F между гранитным (щелочным) расплавом и фторсодержащим водным флюидом: фракционирование Ta, Nb и условия рудообразования в редкометалльных гранитах. *Петрология* **13**(4), 339–357.
- Чехмир А. С. (1984) Экспериментальное изучение диффузионных процессов в магматических расплавах. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Черногородка: Институт экспериментальной минералогии АН СССР, 23 с.
- Чехмир А. С., Симакин А. Г., Эпельбаум М. Б. (1991) Динамические явления во флюидно–магматических системах. М.: Наука, 142 с.
- Шекина Т. И., Граменицкий Е. Н., Алферьева Я. О. (2013) Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения. *Петрология* **21**(5), 499–516.
- Эпельбаум М. Б. (1980) Силикатные расплавы с летучими компонентами. М.: Наука, 256 с.
- Эпельбаум М. Б. (1986) Флюидно–магматическое взаимодействие как процесс формирования и фактор эволюции гранитоидных магм и рудоносных флюидов. *Эксперимент в решении актуальных задач геологии*. М.: Наука, 29–47.
- Acosta-Vigil A., London D., Morgan VI G.B., Dewers T. A. (2003) Solubility of excess alumina in hydrous granitic melts in equilibrium with peraluminous minerals at 700–800 °C and 200 MPa, and applications of the aluminum saturation index. *Contrib Mineral Petrol.* **146**, 100–119.
- Bartels A., Holtz F., Linnen R. L. (2010) Solubility of manganotantalite and manganocolumbite in pegmatitic melts. *Amer. Mineral.* **95**, 537–544.
- Burnham A. D., Berry A. J., Wood B. J., Cibin G. (2012) The oxidation states of niobium and tantalum in mantle melts. *Chem. Geol.* **330–331**, 228–232.
- Chevychelov V. Yu. (2022) Tantalite solubility in granitoid melts and evaluation of the Ta and Nb diffusion coefficients. *Petrology* **30**(6), 652–670.
- Green T. H. (1995) Significance of Nb/Ta as an indicator of geochemical processes in the crust–mantle system. *Chem. Geol.* **120**, 347–359.
- Hoffman A. W. (1988) Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **90**, 297–314.
- Johannes W., Holtz F. (1996) Petrogenesis and experimental petrology of granitic rocks. *Minerals and Rocks*. № 22. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 335 p.
- Linnen R. L., Cuney M. (2005) Granite–related rare–element deposits and experimental constraints on Ta–Nb–W–Sn–Zr–Hf mineralization. *Rare–Element Geochemistry and Mineral Deposits: Geological Association of Canada*. (Eds. R. L. Linnen and I. M. Samson). *GAC Short Course Notes*. **17**, 45–67.
- Linnen R. L., Keppler H. (1997) Columbite solubility in granitic melts: consequences for the enrichment and fractionation of Nb and Ta in the Earth’s crust. *Contrib. Mineral. Petrol.* **128**, 213–227.
- McNeil A.G., Linnen R. L., Flemming R. L. (2020) Solubility of wodginite, titanowodginite, microcline, pyrochlore, columbite–(Mn) and tantalite–(Mn) in flux-rich haplogranitic melts between 700° and 850 °C and 200 MPa. *Lithos* **352–353**, 105239.
- Melcher F., Graupner T., Gabler H.-E., Sitnikova M., Oberthur T., Gerdes A., Badanina E., Chudy T. (2017) Mineralogical and chemical evolution of tantalum–(niobium–tin) mineralisation in pegmatites and granites. Part II: Worldwide examples (excluding Africa) and an overview of global metallogenetic patterns. *Ore Geology Reviews* **89**, 946–987.
- Van Lichtervelde M., Holtz F., Hanchar J. M. (2010) Solubility of manganotantalite, zircon and hafnon in highly fluxed peralkaline to peraluminous pegmatitic melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* **160**, 17–32.

**DISSOLUTION OF Ta–Nb AND Nb MINERALS IN GRANITOID MELTS**© 2024 V. Yu. Chevychelov<sup>a</sup>, \*, A. A. Viryus<sup>a</sup>*<sup>a</sup>D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences (IEM RAS),  
Academician Osipyayn str., 4, Chernogolovka, Moscow district, 142432 Russian Federation**\*e-mail: chev@iem.ac.ru*

The effective solubilities (maximum contents) of Ta and Nb in acidic magmatic lithium-fluoride melts of varying alkalinity and alumina content were experimentally determined at the dissolution of Ta–Nb and Nb minerals: pyrochlore, microlite, ilmenorutile and ferrotapiolyte at  $T = 650\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $P = 100$  and  $400\text{ MPa}$ , and also the partitioning of Ta and Nb in mineral–melt systems was studied. When pyrochlore is dissolved in granitoid melts at  $P = 100\text{ MPa}$  and  $T = 650\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the highest effective solubilities of Nb (0.7–1.8 wt. %) are obtained in alkaline melt; they decrease significantly (up to 0.03–0.5 wt. %) in subaluminous and peraluminous melts. Increasing the temperature increases the solubility (content) of Nb in the melt. When dissolving microlite, similar dependences of Ta solubility were obtained. In peraluminous granitoid melt microlite remains stable, while pyrochlore becomes unstable. It has been established that in alkaline and subaluminous melts, a decrease in pressure from 400 to 100 MPa does not have a significant effect on the dissolution of microlite and pyrochlore, while in the peraluminous melt the Ta and Nb contents noticeably decrease. The dependences of the solubility of Nb and partitioning of Nb between granitoid melts and ilmenorutile on the alkalinity–alumina content of the melt are similar to those for the dissolution of columbite and tantalite. The dependences obtained by dissolving ferrotapiolyte, pyrochlore and microlite differ from them.

**Keywords:** experiment, dissolution, partitioning, granitoid melts, pyrochlore, microlite, ilmenorutile, ferrotapiolyte

УДК 550.46(282.257.21)

## ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ГИДРОТЕРМАХ ПАУЖЕТСКОГО РАЙОНА: СОСТАВ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ С ДРУГИМИ ОБЪЕКТАМИ

© 2024 г. В. Н. Компаниченко<sup>а, \*</sup>, В. А. Потурай<sup>а, \*\*</sup>

<sup>а</sup>Институт комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН,  
ул. Шолом-Алейхема, 4, Биробиджан, 679016 Россия

\*e-mail: kompanv@yandex.ru; \*\*e-mail: poturay85@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.04.2024 г.

После доработки 13.05.2024 г.

Принята к публикации 13.05.2024 г.

Исследован состав органического вещества (ОВ) средней летучести в конденсате пароводяной смеси (КПС) из глубоких эксплуатационных скважин Паужетского геотермального месторождения. Методами твердофазной экстракции и хромато-масс-спектрометрии в исследуемом КПС установлено 17 органических соединений, среди которых 14 компонентов относятся к алифатическим и ароматическим углеводородам (УВ). Именно эти компоненты резко преобладают в Паужетской гидротермальной системе и в ряде других геотермальных месторождений на Камчатке, составляя более 60 %. По особенностям молекулярно-массового распределения предельных УВ, высокой температуре Паужетского месторождения (более 108 °С на устьях скважин) и отсутствию явно биогенных компонентов их происхождение связывается с термогенными процессами, которые заключаются в преобразовании органических остатков под действием высоких температур и давления. Остальные соединения гораздо меньше распространены и представлены, в основном, кислородсодержащими компонентами (кетоны, альдегиды, спирты). Сходство спектра органических соединений в КПС из Паужетского и Узонского геотермальных районов отчасти может быть связано с их экстрагированием из вулканогенно-осадочных толщ, содержащих захороненное органическое вещество.

**Ключевые слова:** конденсат пароводяной смеси, органическое вещество, углеводороды, молекулярно-массовое распределение, генезис

**DOI:** 10.31857/S0016752524080036, **EDN:** IZJEUJ

### ВВЕДЕНИЕ

Паужетское геотермальное месторождение расположено в пределах Курило-Камчатской островной дуги на сочленении трех основных вулканических поясов Камчатки (Апрелков, 1971). Изучение этого района началось в советское время, когда был осуществлен комплекс исследований, включающий геологические, геофизические и гидрогеологические изыскания, целью которых было установление условий формирования этой гидротермальной системы, картирование термоконтролирующих гидрогеологических структур, изучение бальнеологических свойств растворов и т.д. (Пийп, 1937; Иванов, 1961; Аверьев, 1966; и др.). В то время здесь была построена первая в СССР ГеоЭС мощностью 11 МВт (Феофилактов, 2022). Исследования Паужетского месторождения были продолжены и после этого, когда были получены новые важные данные по этому району (Сугробов и др., 2016; Рычагов, 2017; Феофилактов, 2022). На сегодняшний день, Паужетское геотермальное месторождение и одноименная гидротермальная

система являются одними из наиболее изученных на Камчатке.

Данные о содержаниях органического вещества в гидротермах Паужетского района разрозненные. Еще в прошлом веке для Нижне-Кошелевских источников приводились содержания 0.3 мг/л органического вещества (ОВ), экстрагируемого хлороформом (Бескровный, Кудрявцева, 1977). В 70-х годах группа ученых во главе с Л. М. Мухиным изучала наличие и концентрации аминокислот в термальных растворах и конденсатах пароводяной смеси в контексте проблемы зарождения жизни в нескольких геотермальных районах Камчатки, в том числе и в Паужетском (Мухин и др., 1979). Всего в горячих источниках ими было установлено 12 аминокислот биогенного генезиса, представлявших продукты жизнедеятельности термофильных микроорганизмов. Однако в стерильном конденсате пароводяной смеси из скважин Паужетского месторождения ими была обнаружена простейшая аминокислота глицин, что позволило авторам высказать предположение о ее абиогенном генезисе и возможности ее участия в возникновении первичных форм жизни в гидротермальной среде

на ранней Земле. Стоит отметить исследования ОВ в других гидротермальных системах Камчатки, которые не затрагивали напрямую Паужетский геотермальный район, но позволили увидеть картину особенностей состава ОВ и его распределения в конденсате пароводяной смеси (КПС) и высокотемпературных термальных водах, а также в нефтепроявлениях вблизи выходов горячих источников (Бескровный, Лебедев, 1971; Галимов и др., 2015; Исидоров и др., 1991; Калинин, 1975; Коноплева и др., 2018; Конторович и др., 2011; Фурсенко и др., 2014; Швец, Селецкий, 1968; Vazhenova et al., 1998; Simoneit et al., 2009). Например, в нефтепроявлениях кальдеры Узон было установлено преобладание четных низкомолекулярных *n*-алканов над нечетными (Галимов и др., 2015). В контексте исследования стерильных КПС Паужетского района представляют интерес данные по ОВ в высокотемпературных КПС Лос Умерос в Мексике (Sanchez-Avila et al., 2021), где также было установлено доминирование четных углеводородов (УВ), связанное авторами с процессами гидротермального изменения/разложения ОВ и термогенным генезисом *n*-алканов.

Таким образом, к настоящему времени имеются некоторые данные по составу аминокислот и общему содержанию ОВ в гидротермах данного района. Однако в стороне от изучения осталась наиболее многочисленная группа — органические соединения средней летучести, которая представляет значительный интерес и широко представлена в природе. Именно эти компоненты изучались нами на основе анализа проб стерильного КПС, отобранных из скважин Паужетского месторождения, результаты исследования которых приводятся в настоящей работе.

Так как в работе речь пойдет об ОВ в высокотемпературном стерильном КПС, следует отметить, что известны два основных механизма не биогенного происхождения ОВ в гидротермальных системах — термогенные и абиогенные процессы. К термогенным процессам относятся как термическое разложение высокомолекулярных органических компонентов (белков, липидов, ДНК) на более простые, так и перегруппировка соединений в условиях высоких температур и давления (конденсация, расщепление, гидролиз, окисление, гидрирование и др.) (Konn et al., 2015; Rushdi, Simoneit, 2006). Абиогенные процессы — это химические реакции синтеза ОВ из неорганических молекул. В основном, они сводятся к восстановлению оксидов углерода водородом. Это имеет место преимущественно в высокотемпературных гидротермальных системах на дне океанов в результате процессов серпентинизации (Сорохтин и др., 2018; Aubrey et al., 2009; Cleaves et al., 2009; Fu et al., 2015; Holm, Charlou, 2001; Taran et al., 2010). Кроме этого, присутствие водорода именно в Камчатских гидротермальных системах может быть результатом взаимодействия с вулканами среднего состава. Для района Кошелевского

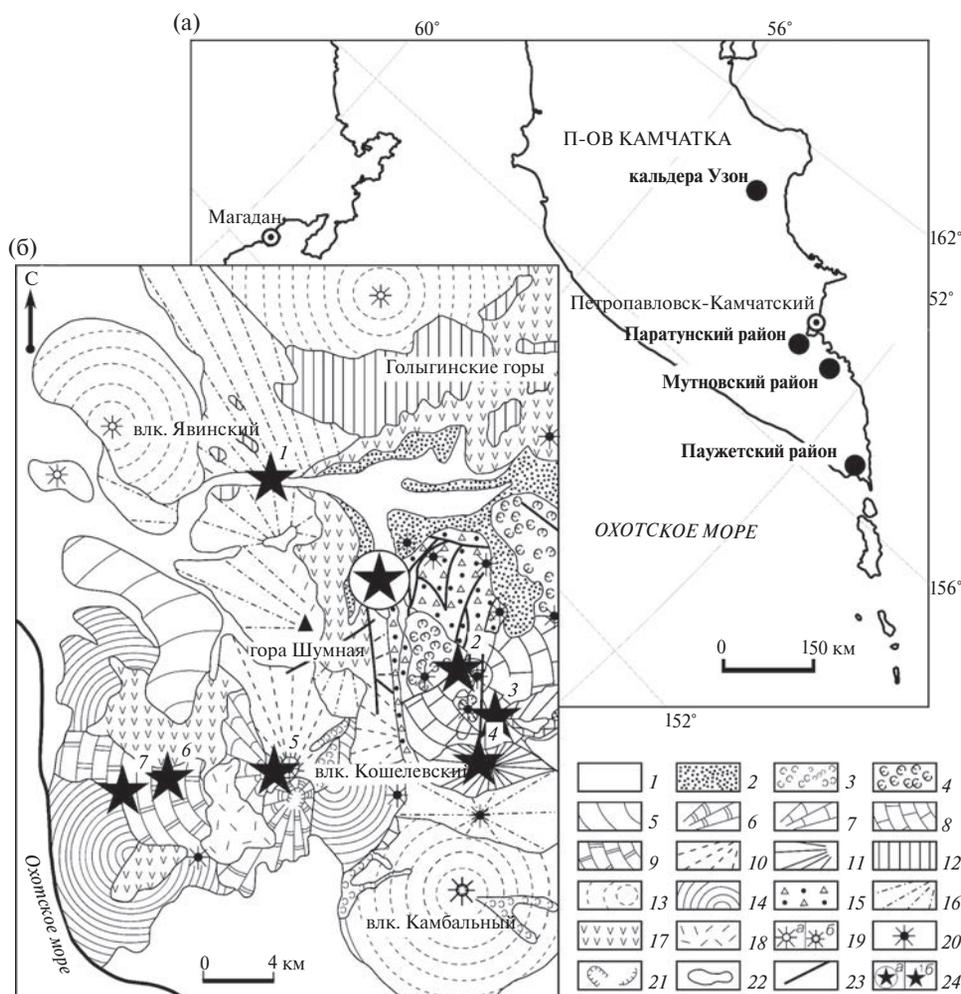
вулкана, к которому приурочено Паужетское геотермальное месторождение, есть данные по анализу газовой фазы в естественных газовых и парогазовых выходах. Водород есть почти во всех пробах с максимальным количеством до 3.54 % в объеме газовой фазы (Литасов, 1991).

На сегодняшний день нет надежных критериев определения генезиса УВ. Тем не менее, в качестве определенных маркеров происхождения ОВ используются данные по молекулярно-массовому распределению *n*-алканов.  $\Sigma n-C_{10}-C_{14}$  — эти гомологи не являются типичными для живых организмах. По мнению (Шульга, Пересыпкин, 2012), *n*-алканы  $n-C_{10}-C_{14}$  гидротермальной биотой не синтезируются. Гомологи  $n-C_{15}$ ,  $n-C_{17}$ ,  $n-C_{19}$  синтезируются гидробионтами. *n*-алканы с длиной углеродной цепи до  $n-C_{22}$  и доминированием нечетных гомологов характерны для бактерий. Углеводород  $n-C_{25}$  синтезируется цианобактериями и при максимальном его содержании можно говорить о цианобактериальном происхождении *n*-алканов. Характерные “растительные” гомологи —  $n-C_{25}$ ,  $n-C_{27}$ ,  $n-C_{29}$ ,  $n-C_{31}$ , синтезируются как часть эпикутанулярного воска листьев наземных растений (Hunt, 1979; Wang et al., 2019). Кроме этого, для расшифровки молекулярно-массового распределения *n*-алканов применяется ряд критериев (proxies), таких как CPI, ACL, OEP (Bray, Evans, 1961; Umoh et al., 2021; Wang et al., 2019). ACL (Average Chain Length) — средневзвешенное значение различных длин углеродных цепей (показывающий преобладание *n*-алканов в определенной области, в зависимости от длины углеродной цепи). Индексы нечетности OEP (odd-to-even predominance) — отношение нечетных гомологов к ближайшим четным.  $OEP < 1$  и  $> 1$  говорит о доминирующем биогенном источнике ОВ, а близкое к единице значение может свидетельствовать о высокой степени преобразования ОВ (в частности, в результате процессов термодиссоциации). Подробно об используемых критериях и формулы их расчета можно посмотреть в работе (Потурай, Компаниченко, 2019). При рассмотрении вопроса о происхождении ОВ также учитывается наличие или отсутствие характерных биогенных соединений в исследуемых водах — например, стероидов, наличие которых в Паужетских КПС не установлено, что, возможно, связано с действием высоких температур в геотермальном резервуаре, при которых высокомолекулярные соединения разрушаются до низкомолекулярных компонентов.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Геологическое строение Паужетского района*

Паужетский геотермальный район (более точно — Паужетско-Камбально-Кошелевский, согласно уточнению С. Н. Рычагова (Рычагов и др., 2009)) входит в состав Южно-Камчатской геотермальной



**Рис. 1.** Обзорная карта с местом расположения Паужетской гидротермальной системы (а) и схематическая геологическая карта Паужетско-Камбально-Кошелёвского геотермального района (б), по (Феофилактов и др., 2021), с изменениями: 1–3 — голоценовые отложения: 1 — аллювиальные, пролювиальные и ледниковые, 2 — пирокластические пемзовые, 3 — базальты и андезибазальты действующих вулканов и отдельные потоки лав; 4–6 — верхнеплейстоцен-голоценовые отложения: 4 — дацитовые и риолитовые экструзивные куполы и их лавовые потоки, 5 — андезиты Восточно-Кошелёвского вулкана, 6 — андезибазальты Центрально-Кошелёвского вулкана; 7, 8 — верхнеплейстоценовые отложения: 7 — андезиты вулкана Валентин, 8 — андезибазальты вулкана Черные Скалы; 9–12 — среднеплейстоценовые отложения: 9 — андезиты Западно-Кошелёвского вулкана, 10 — базальты Древне-Кошелёвского вулкана, 11 — андезибазальты Камбального хребта, 12 — игнимбриты и спекшиеся туфы риодацитов и риолитов Голыгинского хребта; 13 — нижне-средне-плейстоценовые вулканы базальтового и андезибазальтового составов; 14 — нижнеплейстоценовые лавы и туфы базальтов и андезибазальтов; 15, 16 — верхнеплиоцен-средне- и нижнеплейстоценовые отложения: 15 — вулканогенно-осадочные породы паужетской свиты, 16 — лавы и туфы древних вулканов; 17 — миоценовые, преимущественно вулканогенные, нерасчленённые отложения; 18 — рыхлые отложения различного генезиса и возраста; 19–21 — вулканические морфоструктуры: 19 — конусы вулканов (а — простые, б — с вершинным кратером), 20 — шлаковые конусы, мелкие моногенные вулканы и экструзии, 21 — кальдеры и остатки бортов кальдер; 22 — литологические границы; 23 — разрывные тектонические нарушения; 24 — крупные термопроявления: а — Паужетское геотермальное месторождение, б — остальные термопроявления (1 — Первые Горячие Ключи; 2–4 — группы термальных полей Камбального хребта: 2 — Северо-Камбальная, 3 — Центрально-Камбальная, 4 — Южно-Камбальная; 5, 6 — термоаномалии Кошелёвского вулканического массива: 5 — Верхне-Кошелёвская, 6 — Нижне-Кошелёвская; 7 — Сивучинские термальные источники).

провинции (Аверьев, 1966) и находится в зоне Курило-Камчатской островной дуги на сочленении трех основных вулканических поясов Камчатки (Апрелков, 1971). Его географическое положение и схематическая геологическая карта показаны на рис. 1. В строении месторождения принимают

участие вулканогенно-осадочные, вулканические и интрузивные породы основного, среднего и кислого состава, возраст которых определяется в интервале от миоцена до плейстоцена (Феофилактов, 2022). Верхняя часть разреза сложена потоками лав андезидацитов и андезибазальтов, образованных на

этапе формирования тектоно-магматического поднятия Камбального хребта, а также туфами и туффитами верхнепаужетской подсыты и верхнечетвертичными отложениями Паужетского грабена. Выделяется несколько термальных полей в пределах месторождения: Восточно-, Верхне-, Южно- и Нижне-Паужетское (Феофилактов и др., 2021; Феофилактов, 2022).

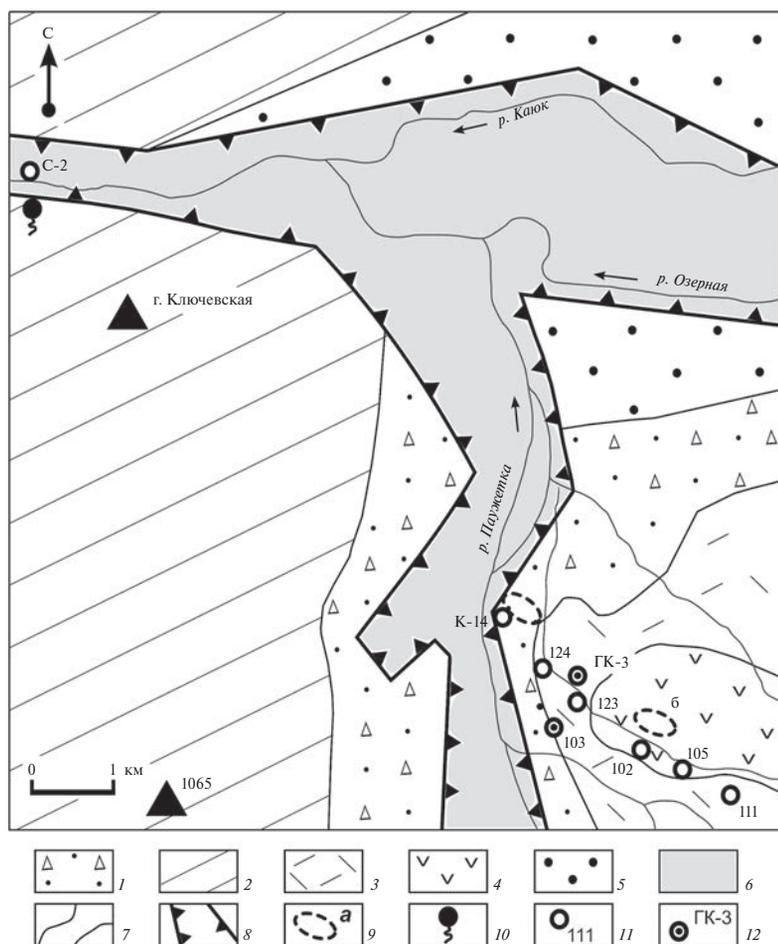
Паужетская гидротермальная система относится к вододоминирующему типу. Термальные воды нейтральные до слабощелочных. Типичный состав воды — хлоридно-натровый. Общая минерализация равна 3–3.2 г/л в горячих источниках и 2.6–3.7 г/л в скважинах. Основными газами являются  $N_2$  и  $CO_2$  (Феофилактов, 2022). Температура растворов нижнего водоносного горизонта достигает 220 °С. С 1966 года работает Паужетская геотермальная электростанция. Глубокий пароводяной резервуар вскрыт несколькими десятками скважин (рис. 2). Глубина большинства из них колеблется от 600 до 1200 метров. Температура на устьях скважин составляет от 108 до 151 °С, давление от 1.7 до 5.1 бар. Пар и водный конденсат разделяются в устьях скважин, пар приводит в движение турбины Паужетской станции, а горячая вода свободно стекает вниз, образуя горячие водопады

и гейзеритовые отложения, представленные водонасыщенным аморфным кварцем. В конце пути потоки конденсата достигают реки, превращая ее в необычный, достаточно горячий поток.

В настоящей работе приводятся результаты исследования двух эксплуатационных скважин — № ГК-3 и № 103 (рис. 2). Пробы отбирались на устьях скважин и представляли собой стерильный КПС. Скважина № ГК-3 дает на выходе слабощелочной КПС (рН около 7.7), глубина ее составляет 1200 м, максимальная температура на отметке 800 м — 228 °С, давление на устье колеблется в пределах от 1.5–2 до 4–5 бар. Скважина № 103 представлена также КПС, глубиной 626 м, температура на отметке 620 м — 202 °С, давление на устье 4.3–5.1 бар. Однократное измерение температуры пароводяной смеси на устьях в исследуемых скважинах в период отбора проб показало 108 °С в скважине ГК-3 (под давлением 1.7 бар) и 124 °С в скважине 103 (под давлением 5.1 бар).

#### Методика исследования

В ходе исследования проводился анализ органических компонентов в КПС, отобранных из двух эксплуатационных скважин Паужетского месторождения. Разделение жидкой и паро-газовой



**Рис. 2.** Схематическая геологическая карта района Паужетской гидротермальной системы, по (Феофилактов и др., 2021), с изменениями и дополнениями: 1 — Паужетская свита; 2 — магматический комплекс г. Ключевской; 3, 4 — лаво-экструзивные комплексы Камбального вулканического хребта: 3 — дациты и риолиты, 4 — андезиты и андезибазальты; 5 — пемзовые отложения верхнечетвертичного возраста; 6 — аллювиальные валунно-галечные отложения; 7 — литологические границы; 8 — границы грабенов (Озерновского и Паужетского); 9 — основные термальные поля: а — Верхне-Паужетское, б — Восточно-Паужетское; 10 — Первые Горячие Ключи (Пионерлагерь); 11 — глубокие геотермальные скважины и их номера; 12 — геотермальные скважины, из которых производился отбор проб для анализа ОВ.

фазы происходило в сепараторе. Жидкая фаза (конденсат) сливалась в бутылки из темного стекла емкостью 1 л, промытые хромовой смесью, метанолом и дистиллированной водой для последующего анализа через специальный кран в сепараторе. На месте отбора проводилась твердофазная экстракция для концентрирования микропримесей ОВ в малом объеме растворителя. Были использованы модифицированные картриджи (сорбент был извлечен из стандартного пластикового картриджа и помещен в самодельный стеклянный футлярчик). Качественный анализ проводился методом капиллярной газовой хроматомасс-спектрометрии (Soniassy et al., 1994) на Shimadzu GCMS-QP2010S в лаборатории г. Хабаровска (КЦЭМиП, аналитик — В.Л. Рапопорт). Подробное описание методики приводится в работах (Компаниченко и др., 2016; Потурай, 2023).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Всего в КПС исследуемых скважин Паужетского района установлено 17 органических соединений, которые относятся к 9 гомологическим рядам (табл. 1). Максимальные относительные концентрации показывают гомологические ряды нормальных алканов (44.1–48.4 %), сквалена (13.9–36.6 %) и ароматических УВ, включая галогенсодержащие и биароматические УВ (12.1–20.3 %). Остальные ряды органических компонентов (изоалканы,

кетоны, альдегиды и спирты) в сумме занимают 2.9–21.7 %. По площадям пиков в единицах прибора в скважине 103 установлено больше органического вещества (качественно — по количеству соединений и количественно) — 917694, чем в скважине ГК-3—715029.

В исследуемых КПС найдено 9 алифатических УВ. Из них 7 низкомолекулярных *n*-алканов состава  $n-C_{10}-C_{17}$ . Максимальный пик на хроматограмме обеих скважин принадлежит *n*-додекану ( $n-C_{12}$ ), который занимает 11.5–13.3 % от состава ОВ (105713 в скважине 103 и 95256 в скважине ГК-3 в единицах прибора). Состав *n*-алканов в Паужетских КПС практически идентичен. Были установлены только низкомолекулярные гомологи состава  $n-C_{10}-C_{17}$ . Высокомолекулярные гомологи найдены не были. Кроме *n*-алканов, к установленным алифатическим УВ относятся изоалкан, найденный только в скважине № 103, и сквален, зафиксированный в значительных относительных концентрациях в обеих скважинах. К сожалению, точную структуру изоалкана распознать не удалось, однако, по времени удерживания вещества (8.348 мин) он находится в низкомолекулярной области ( $C_{9-10}$ ). К ароматическим УВ, установленным в исследуемых КПС, относятся собственно ароматические УВ (арены) — диэтил- и триметилбензолы, галогенсодержащие соединения (трихлорбензол) и нафталин.

**Таблица 1.** Идентифицированные компоненты в экстракте КПС из скважин Паужетской гидротермальной системы

Гомологический ряд	№ п/п	Наименование компонента	Скв. ГК-3		Скв. 103	
			доля, %	площадь пика*	доля, %	площадь пика*
1. <i>n</i> -алканы	1	декан	11	78572	9	82166
	2	додекан	13.3	95256	11.5	105713
	3	тридекан	2.9	20499	3.3	29663
	4	тетрадекан	8.6	61615	6.9	63332
	5	пентадекан	5.1	36994	5.7	52016
	6	гексадекан	4.6	32759	3.5	32459
	7	гептадекан	2.9	19989	4.2	38950
2. Изоалканы	8	изоалкан	—	—	2.4	20934
3. Ароматические УВ	9	1,3-диэтилбензол	2.1	15581	—	—
	10	диэтилбензол	—	—	2.4	20924
	11	триметилбензол	—	—	3.1	28631
4. Cl-ароматические УВ	12	трихлорбензол	8.6	61390	13	120787
5. Биароматические УВ	13	нафталин	1.4	10086	1.8	15979
6. Кетоны	14	2-гептадеканон	—	—	9.2	84685
7. Альдегиды	15	октадеканаль	—	—	4.8	44776
8. Спирты	16	2-ундеценол-1	2.9	20252	5.3	49173
9. Каротиноиды (терпены)	17	сквален	36.6	262036	13.9	127506
Итого			100	715029	100	917694

\*Площадь пика указана в единицах прибора; “—” — компонент не установлен.

К остальным органическим веществам, найденным в КПС из скважин Паужетского месторождения, относятся кислородсодержащие органические соединения, занимающие от 3 до 19 % от состава ОВ. Они представлены спиртом (2-ундеценол-1), кетоном (2-гептадеканон) и альдегидом (октадеканаль).

## ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Общая характеристика органического вещества Паужетского месторождения*

Как уже отмечалось, температура исследуемого КПС Паужетского района в период опробования составляла 108–124 °С. При такой температуре конденсат является практически стерильным, то есть лишенным жизни. Хотя на сегодняшний день известны гипертермофильные микроорганизмы, выживающие при температурах до 122 °С, но найдены они в районах “черных курильщиков” на дне океана в условиях высокого гидростатического давления (Kazem, Lovley, 2003). Кроме этого, в подповерхностных областях температура Паужетской гидротермальной системы гораздо выше 124 °С, что исключает существование в нем микроорганизмов. Следовательно, ОВ, установленное в ней, должно иметь не биогенное происхождение.

Максимальных относительных концентраций в исследуемых водах достигают алифатические и ароматические УВ. Среди алифатических УВ доминируют нормальные алканы, молекулярно-массовое распределение которых используется для определения происхождения ОВ в водном объекте. Так как ниже будут представлены результаты сравнительного анализа состава ОВ Паужетского месторождения с другими термопроявлениями на Камчатке, целесообразно рассмотреть молекулярно-массовое распределение n-алканов и рассчитанные геохимические индексы вкпе с другими данными по Камчатке, поэтому более подробно, молекулярно-массовое распределение n-алканов будет проанализировано в следующем разделе.

К алифатическим УВ относится и сквален — каротиноид, предшественник тритерпеноидов, и промежуточное звено в биосинтезе бактериальных гопаноидов, что указывает на его возможное биогенное происхождение, так как он мог попасть в термальную зону из нисходящей ветви гидротермальной системы, где более низкие температуры и соответственно, возможно участие микроорганизмов. Температура кипения этого соединения выше, чем температура на устье скважины и в глубинном резервуаре, поэтому он мог сохраниться в конденсате пароводяной смеси. Однако не исключается вклад термокаталитических процессов в происхождение сквалена, учитывая отсутствие микроорганизмов в самом гидротермальном резервуаре (производство

микробного метана и других низкомолекулярных УВ возможно только до температур 122 °С (Etiopie, Sherwood Lollar, 2013; Reeves, Fiebig, 2020; Takai et al., 2008)) и литературные данные (García-Sánchez et al., 2022; Simoneit et al., 2009).

Ароматические соединения — это доминирующие органические вещества в термальных водах, т.к. гидротермальные условия благоприятны для образования низкомолекулярных ароматических УВ (Sanchez-Avila et al., 2021; Tassi et al., 2015). Воды с температурой более 65 °С содержат различные арены. При повышении температуры воды ОВ разлагается и содержание ароматических УВ увеличивается. Арены доминируют при пороге 80 °С (Szabo, Varga, 2019). Следует отметить, что ароматические УВ не являются типичными компонентами для живых организмов, так как многие из этих соединений токсичны, поэтому нет достаточных оснований для того, чтобы считать их биогенными. В исследуемых термальных водах ароматические УВ, вероятно, образовались в результате термогенных процессов. Например, арены могут быть получены в результате термического реструктурирования и распада многих органических компонентов (каротин, аминокислоты, жирные кислоты и др.) (Hunt, 1979; Szabo, Varga, 2019). Нафталин может формироваться в результате преобразования осадочного ОВ (Fekete et al., 2012; Nye et al., 2020).

Конкретные химические реакции, протекающие в термогенном преобразовании исходного ОВ в ароматические УВ, не ясны. Можно предполагать, что в основном это такие реакции, как дегидратация, декарбонилирование, декарбоксилирование и некоторые другие. Кроме этого, в исследуемых КПС был установлен хлорбензол (8.6–13 %), который мог бы быть расценен как загрязнитель, так как галогенсодержащие органические соединения содержатся в пестицидах и не синтезируются живыми организмами. Однако, скважины, из которых производился отбор проб, расположены в водоохранной зоне, вдали от возможных источников загрязнения, а посуда, используемая при отборе, промыта хромовой смесью, метанолом и дистиллированной водой. Галогенпроизводные органические соединения могут образовываться в процессе горения при лесных пожарах. В этом случае они могли бы усваиваться растениями из загрязненного воздуха и затем попадать в природные воды после деструкции. Однако пока нет определенных данных о содержании галогенсодержащих УВ в растительных тканях. Следовательно, галогенсодержащие УВ могут иметь ксенобиотическое происхождение (Randazzo et al., 2022). Учитывая положение изучаемых объектов в Камчатском геотермальном регионе, в качестве наиболее вероятного источника галогенсодержащих УВ следует рассматривать вулканические извержения или геотермальные процессы (Исидоров и др., 1991; Gribble, 2005). Хлор является распространенным

компонентом вулканогенных гидротерм Камчатки, что предполагает его участие в той или иной форме в синтезе органических соединений.

Кислородсодержащие органические соединения, к которым в исследуемых КПС относятся спирт, альдегид и кетон, занимают подчиненное значение. Как правило, эти соединения являются промежуточными или побочными продуктами процессов аэробного разложения ОВ и его остатков. Они широко представлены в биосфере (Mustafa et al., 2017; Randazzo et al., 2022).

#### Сравнительный анализ ОВ Паужетского района и ОВ других геотермальных районов Камчатки

Кроме Паужетского месторождения, нами были осуществлены исследования состава ОВ в высокотемпературных гидротермальных системах Мутновского, Паратунского и Узонского геотермальных районов на Камчатке (Компаниченко и др., 2016; Потурай, 2023; Kompanichenko, 2017; Kompanichenko et al., 2010, 2015). В качестве сравнения были выбраны следующие объекты:

— конденсат пароводяной смеси Мутновского района из скважины № 4Е Дачного термального поля (глубина скважины 1600 м, температура и давление на устье 175 °С и 8.1 бара соответственно, рН 4). Данные по температуре в забое данной скважины отсутствуют, но есть замеры температуры в двух водогенерирующих горизонтах в соседней скважине № 30, выполненные группой

А. В. Кирюхина (Кирюхин и др., 2006): 217–228 °С на глубине 825 метров и 231–233 °С на глубине 950 метров;

— конденсат пароводяной смеси из фонтанирующей скважины № 3 Северо-Мутновского термального поля (глубина скважины 1800 м, температура на выходе 97 °С, рН 9);

— термальная вода из скважины № ГК-9 Северного участка Паратунского района (глубина скважины 1080 м, температура на устье 82.5 °С, рН 8);

— термальная вода из скважины № К-4 Восточного термального поля Узонского района (глубина скважины 16 м, температура на устье 98.5 °С, рН 6–7).

Классы органических соединений и их процентное соотношение в описанных термальных водах представлены на рис. 3.

Как видно из приведенных на диаграмме данных, состав ОВ в высокотемпературных КПС Паужетского района имеет схожие черты с составом ОВ других геотермальных объектов Камчатки. В целом, хорошо заметно преобладание алифатических и ароматических УВ (более 60 % в пробах) над остальными соединениями, в то время как биогенные соединения (кислородсодержащие УВ) имеют подчиненное значение. Преобладание алифатических и ароматических УВ может указывать на термогенное происхождение ОВ в исследуемых объектах.

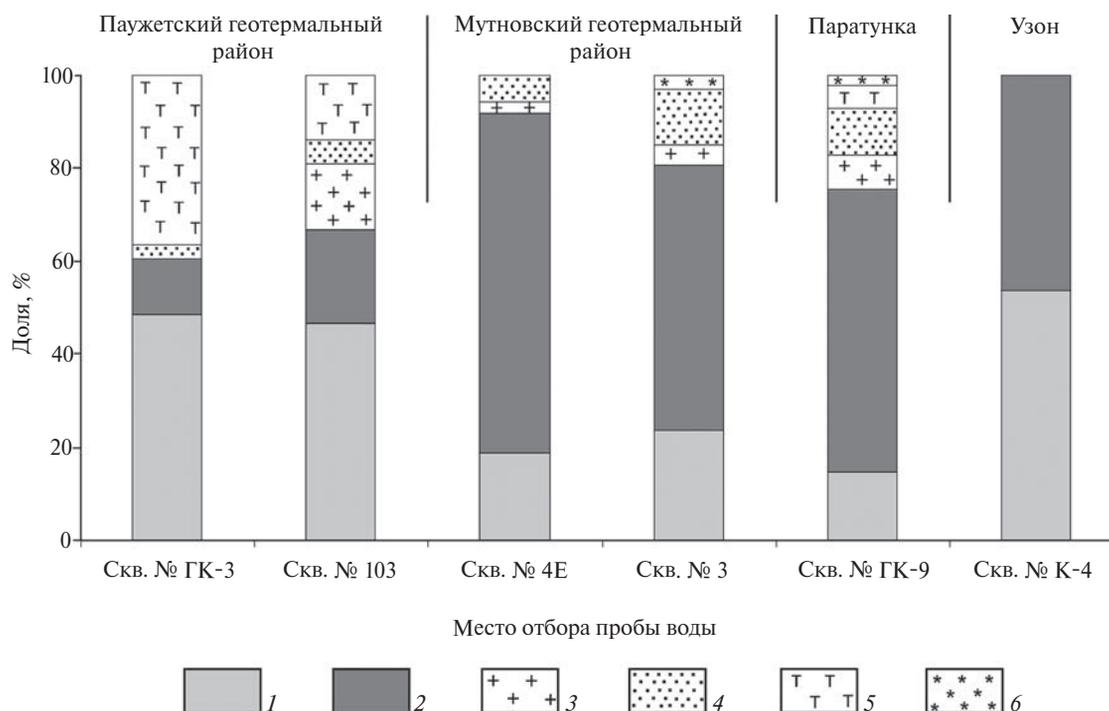


Рис. 3. Гомологические ряды органических соединений в исследуемых гидротермальных системах п-ова Камчатка: 1 — Алифатические УВ (алканы, изоалканы); 2 — Ароматические и гетероароматические УВ; 3 — альдегиды и кетоны; 4 — спирты; 5 — терпены; 6 — карбоновые кислоты и их эфиры.

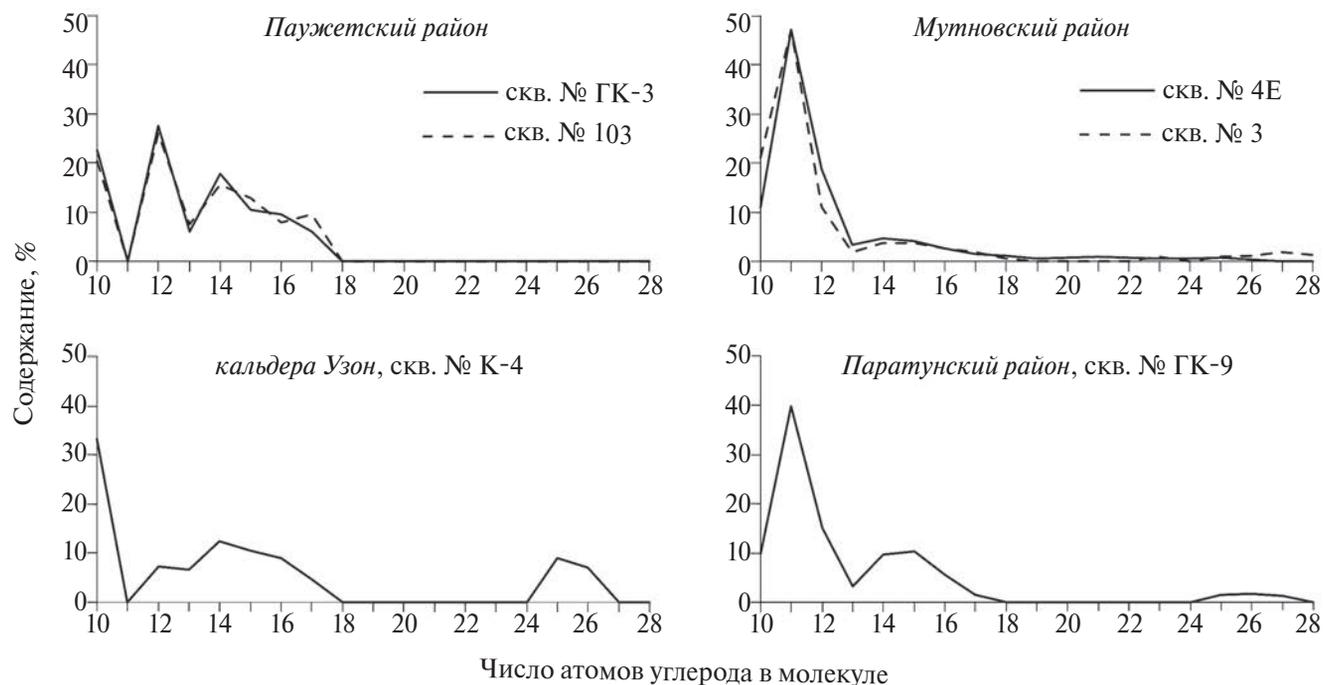


Рис. 4. Графики молекулярно-массового распределения предельных углеводородов в гидротермальных флюидах п-ова Камчатка.

На рис. 4 приведены графики молекулярно-массового распределения нормальных алканов в Паужетских КПС, а также других геотермальных месторождений на Камчатке. В них также зафиксировано резкое преобладание низкомолекулярных гомологов, однако высокомолекулярные УВ, хоть и в малой концентрации, но были здесь установлены, в отличие от Паужетского района.

В табл. 2 приведены данные по молекулярно-массовому распределению *n*-алканов и рассчитанные геохимические индексы в Паужетских КПС, а также в других геотермальных районах Камчатки. Группа *n*-алканов  $n\text{-C}_9\text{—C}_{14}$  занимает в среднем 70 %, при этом резко преобладают четные гомологи (доля нечетных гомологов 11–13 %). В низкомолекулярной области предельных УВ при бактериальном синтезе доминируют нечетные УВ, так как они синтезируются бактериями. Превалирование четных *n*-алканов нехарактерно для гидротермальной биоты области  $n\text{-C}_9\text{—C}_{14}$  и АСЛ 12.9–13.2 в Паужетских КПС может указывать на термогенное происхождение ОВ. При этом такое же распределение *n*-алканов характерно для термальной воды из скважины К-4 Узонского геотермального района, в то время как во флюиде из Мутновского и Паратунского районов зафиксировано слабое преобладание нечетных гомологов в этой области. Индексы ОЕР близки к единице, за исключением ОЕР<sub>17</sub> в скважине № 103, значение которого 2.2, что может указывать на бактериальный вклад в происхождение *n*-алканов состава  $n\text{-C}_{15}\text{—C}_{17}$  здесь.

При рассмотрении данных, приведенных на рисунках 3 и 4, заметно сходство состава ОВ в КПС Паужетского района и кальдеры Узон, в то время как результаты анализа соответствующих проб из Мутновского и Паратунского районов демонстрируют существенные отличия. Сравнение всех этих объектов по температурным и гидрохимическим параметрам показало, что последние не могут являться причиной таких различий между паужетским и узонским ОВ, с одной стороны, и мутновскими с паратунскими, с другой. Например, температура на устьях скважин в Паратунском и Мутновском районах сильно отличается (82.5 °С в ГК-9, 97 °С в скважине № 3, и 175 °С в скважине № 4Е) при сходном составе проанализированного ОВ. В то же время температуры в глубинных водогенерирующих зонах паужетских и мутновских терм, заметно отличающихся по органике, примерно одинаковы и составляют 220–230 °С. Еще более показательным является различие в химизме КПС при сходстве спектра органических соединений из двух скважин Мутновского района: в скважине 4Е термы имеют кислый состав (рН 3.5–4), а в скважине 3 — щелочной (рН 9).

Более вероятная причина такой дифференциации в спектре органических соединений заключается в составе вмещающих пород. В Мутновском и Паратунском районе они представлены вулканогенными породами средне-основного состава и их туфами. В кальдере Узон за последние 30–40 тысяч лет накапливались осадочные толщи озерного генезиса, включающие прослой с высоким

**Таблица 2.** Молекулярно-массовое распределение n-алканов в исследуемом гидротермальном флюиде

Критерии распределения Proxies	Паужетка		Мутновка		Паратунка, ГК-9	Узон, К-4
	ГК-3	103	4Е	3		
$C_{max}$	$C_{12}$	$C_{12}$	$C_{11}$	$C_{11}$	$C_{11}$	$C_{10}$
$\Sigma$ n- $C_9$ – $C_{14}$ , %	74	69.6	85.1	84.9	77.8	59.6
нч/ч $C_9$ – $C_{14}$	0.1	0.2	1.4	1.4	1.2	0.1
$\Sigma$ $C_9$ – $C_{22}$ , %	100	100	97.6	93.7	95.3	83.9
нч/ч $C_9$ – $C_{22}$	0.3	0.6	1.4	1.4	1.4	0.3
$\Sigma$ n- $C_{15}$ , $C_{17}$ , $C_{19}$ % фитопланктон, водоросли	16.5	22.5	6.3	5.7	11.8	10.6
OEP <sub>15</sub>	0.7	1	1	1	1.1	0.9
OEP <sub>17</sub>	1.2	2.2	0.9	1.2	0.8	1.1
OEP <sub>19</sub>	–	–	0.8	–	–	–
OEP <sub>23</sub>	–	–	0.9	–	–	–
OEP <sub>25</sub>	–	–	1.3	1.7	1.5	1.2
OEP <sub>27</sub>	–	–	–	1.2	1.2	–
ACL	12.9	13.2	12.4	12.4	12.9	14.6

Примечания. “–” — индекс рассчитать не удалось, из-за отсутствия необходимых гомологов в экстракте.

содержанием захороненного органического вещества. Рядом исследователей было подтверждено биогенное происхождение присутствующих здесь микропроявлений нефти, возраст которой составляет около 1 тысячи лет (Bazhenova et al., 1998; Simoneit et al., 2009). Галимов с соавторами (Галимов и др., 2015) отмечает преобладание в нефти низкомолекулярных четных алканов над нечетными, что характерно и для паужетских терм. Как и на Узоне, среди вмещающих пород в Паужетской гидротермальной системе присутствуют вулканогенно-осадочные толщи (паужетская свита). Возможно, что экстрагированный из нее органический материал оказал влияние на состав органики в местных термальных водах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты нашего исследования органического вещества средней летучести в конденсате пароводяной смеси из эксплуатационных скважин Паужетского геотермального месторождения показывают наличие 17 органических соединений. Максимальных относительных концентраций достигают алифатические (9 соединений, 60.4–85 %) и ароматические (5 компонентов, 13.9–36.6 %) УВ. Ароматические УВ представлены аренами, трихлорбензолом и нафталином, происхождение которых связано, вероятно, с термогенными процессами преобразования органических остатков под действием высоких температур и давления. Среди алифатических УВ установлены нормальные (7 гомологов, 44.1–48.4 %) и изо-алканы (1 соединение, 2.9 %) и сквален, достигающий 36.6 %. На долю остальных компонентов (кетоны, альдегиды и спирты) приходится 2.9–19.3 %.

Среди n-алканов зафиксированы только низкомолекулярные гомологи, молекулярно-массовое распределение которых свидетельствует о преимущественно термогенном происхождении основной части n-алканов в исследуемой гидротермальной системе (ACL 12.9–13.2; OEP<sub>15</sub> 0.7–1). Исключение представляет только КПС из скважины № 103, где некоторая часть n-алканов состава n- $C_{15}$ – $C_{17}$  имеет, вероятно, бактериальное происхождение (OEP<sub>17</sub> 2.2).

Результаты сравнительного анализа ОВ в Паужетском КПС и в ряде других гидротермальных систем Камчатки, показали значительное сходство состава, которое выражается в преобладании алифатических и ароматических УВ термогенного происхождения, над другими компонентами (более 60 %). При этом состав предельных УВ, в котором наблюдается доминирование четных низкомолекулярных гомологов в конденсате Паужетского геотермального района, подобен распределению n-алканов в термальной воде из кальдеры Узон. С учетом немногочисленности выполненных анализов, высказанное предположение о возможном влиянии экстрагированного из вулканогенно-осадочных толщ органического материала на состав органики в паужетских и узонских термах следует рассматривать как предварительное.

*Авторы признательны ведущему инженеру Краевого центра экологического мониторинга и прогнозирования ЧС г. Хабаровска Владимиру Львовичу Рапорту за помощь в выполнении анализов. Авторы благодарят научного редактора статьи Андрея Юрьевича Бычкова и рецензентов, чьи конструктивные замечания позволили улучшить текст статьи.*

*Исследование выполнено в рамках государственного задания Института комплексного анализа*

региональных проблем ДВО РАН и финансировалось за счет средств его бюджета.

### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аверьев В. В. (1966) Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с магматической деятельностью. Современный вулканизм. М.: Наука, 118–128.
- Апрелков С. Е. (1971) Тектоника и история вулканизма Южной Камчатки. *Геотектоника*. (2), 105–111.
- Бескровный Н. С., Кудрявцева Т. П. (1977) Особенности органического вещества гидротермальных систем геодинамических поясов на примере Камчатки. Формирование водорастворенного комплекса подземных вод нефтегазоносных бассейнов. (396), 121–136.
- Бескровный Н. С., Лебедев Б. А. (1971) Нефтепроявление в кальдере вулкана Узон. *ДАН СССР*. **201** (4), 953–956.
- Галимов Э. М., Севастьянов В. С., Карпов Г. А., Камалева А. И., Кузнецова О. В., Коноплева И. В., Власова Л. Н. (2015) Углеводороды из вулканического района. Нефтепроявления в кальдере вулкана Узон на Камчатке. *Геохимия* (12), 1059–1068.
- Galimov E. M., Sevast'yanov V. S., Kamaleeva A. I., Kuznetsova O. V., Konopleva I. V., Vlasova L. N., Karpov G. A. (2015) Hydrocarbons from a volcanic area. Oil seeps in the Uzon caldera, Kamchatka. *Geochem. Int.* **53** (12), 1019–1027.
- Иванов В. В. (1961) Основные геологические условия и геохимические процессы формирования термальных вод областей современного вулканизма. *Гидротермальные процессы и минералообразование в областях активного вулканизма*. М.: Изд-во АН СССР, 53–68.
- Исидоров В. А., Зенкевич И. Г., Карпов Г. А. (1991) Летучие органические соединения в парогазовых выходах некоторых вулканов и гидротермальных систем Камчатки. *Вулканология и сейсмология*. (3), 19–25.
- Калинко М. К. (1975) Генезис микронепфтепроявлений кальдеры вулкана Узон (Восточная Камчатка). *Преобразование органического вещества в современных и ископаемых осадках и основные этапы генерации свободных углеводородов*. М.: ВНИГНИ, 50–58.
- Кирюхин А. В., Москалев Л. К., Поляков А. Ю., Чернев И. И. (2006) Изменение термогидродинамического и газогидрохимического режима резервуара в процессе эксплуатации Мутновского геотермального месторождения. *Всероссийское совещание по подземным водам востока России*. Иркутск: ИрГТУ, 267–271.
- Компаниченко В. Н., Потурай В. А., Карпов Г. А. (2016) Органические соединения в термальных водах Мутновского района и кальдеры Узон. *Вулканология и сейсмология*. (5), 35–50.
- Коноплева И. В., Власова Л. Н., Немченко Т. Н. (2018) Исследование генезиса нефтей Восточной Камчатки по углеводородам-биомаркерам. *Геохимия*. (7), 709–717.
- Konopleva I. V., Vlasova L. N., Nemchenko T. N. (2018) Genesis of oils in Eastern Kamchatka: evidence from hydrocarbon biomarkers. *Geochem. Int.* **56** (7), 735–742.
- Конторович А. Э., Бортникова С. Б., Карпов Г. А., Каширцев В. А., Костырева Е. А., Фомин А. Н. (2011) Кальдера вулкана Узон (Камчатка) — уникальная природная лаборатория современного нафтидогенеза. *Геология и геофизика* **52** (8), 986–990.
- Литасов Н. Е. (1991) Вулкан Кошелева. Действующие вулканы Камчатки. В 2-х т. Т. 2 (Отв. ред. Федотов С. А., Масуренков Ю. П.). М.: Наука, 384–393.
- Мухин Л. М., Бондарев В. Б., Вакин Е. А. Ильюхина И. И., Калиниченко В. И., Милехина Е. И., Сафонова Э. Н. (1979) Аминокислоты в гидротермах Южной Камчатки. *ДАН СССР*. **244** (4), 974–977.
- Пийп Б. И. (1937) Термальные ключи Камчатки (Под ред. Заварицкого А. Н.). М.-Л.: Изд-во Акад. наук СССР, 268 с.
- Потурай В. А. (2023) Органическое вещество в термальных водах Паратунского геотермального района (Камчатка). *Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов*. **334** (8), 98–109.
- Потурай В. А., Компаниченко В. Н. (2019) Состав и распределение предельных углеводородов в термальных водах и пароводяной смеси Мутновского геотермального района и кальдеры Узон (Камчатка). *Геохимия*. (1), 79–88.
- Poturay V. A., Kompanichenko V. N. (2019) Composition and distribution of saturated hydrocarbons in the thermal waters and vapor-water mixture of the Mutnovskii geothermal field and Uzon caldera, Kamchatka. *Geochem. Int.* **57** (1), 74–82.
- Рычагов С. Н. (2017) Начало освоения геотермальной энергии на Камчатке и перспективы ее использования. *История науки и техники*. (7), 45–51.
- Рычагов С. Н., Давлетбаев Р. Г., Ковина О. В. (2009) Гидротермальные глины и пирит геотермальных полей: значение в геохимии современных эндогенных процессов (Южная Камчатка). *Вулканология и сейсмология*. (2), 39–56.
- Сорохтин Н. О., Лобковский Л. И., Семилетов И. П. (2018) Глубинный цикл углерода и формирование абиогенных углеводородов. *Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов*. **329** (8), 156–173.

- Сугробов В. М., Карпов Г. А., Рычагов С. Н. (2016) 50 лет со дня пуска Паужетской геотермальной электрической станции. Вулканизм и связанные с ним процессы. Петропавловск-Камчатский, 443–448.
- Феофилактов С. О. (2022) Блоковая структура Паужетского геотермального месторождения (Южная Камчатка): новая геолого-геофизическая модель. Дис. ... канд. Геол.-мин. Наук. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 161 с.
- Феофилактов С. О., Рычагов С. Н., Логинов В. А., Букатов Ю. Ю., Нуждаев И. А., Клементьев М. А., Денисов Д. К. (2021) Глубинное строение района Паужетской гидротермальной системы (Южная Камчатка). *Вулканология и сейсмология*. (1), 40–56.
- Фурсенко Е. А., Каширцев В. А., Конторович А. Э., Фомин А. Н. (2014). Геохимия нафтидов из локализованных на суше гидротермальных источников и вопросы их генезиса (Узон, Йеллоустон, Новая Зеландия). *Геология и геофизика*. **55** (5–6), 918–930.
- Швец В. М., Селецкий Ю. Б. (1968) Органические вещества в термальных водах Южной Камчатки. *ДАН СССР*. **182** (2), 441–444.
- Шульга Н. А., Пересыпкин В. И. (2012) О генезисе углеводородов в гидротермальных отложениях полей Лост Сити и Рэйнбоу (Срединно-Атлантический хребет). *ДАН*. **445** (2), 196–199.
- Aubrey A., Cleaves H., Bada J. (2009) The role of submarine hydrothermal systems in the synthesis of amino acids. *Origins Life Evol. Biosphere*. **39**, 91–108.
- Bazhenov O. K., Arefiev O. A., Frolov E. B. (1998) Oil of the volcano Uzon caldera, Kamchatka. *Org. Geochem*. **29** (1–3), 421–428.
- Bray E. E., Evans E. D. (1961) Distribution of n-paraffines as a clue to recognition of source beds // *Geochim Cosmochim Acta*. **22** (1), 2–15.
- Cleaves H. J., Aubrey A. D., Bada J. L. (2009) An evaluation of critical parameters for abiotic peptide synthesis in submarine hydrothermal systems. *Origins Life Evol. Biosphere*. **39**, 109–126.
- Etioppe G., Sherwood Lollar B. (2013) Abiotic methane on earth. *Reviews of Geophysics*. **51**, 276–299.
- Fekete J., Sajgó C., Kramarics Á., Eke Z., Kovács K., Kárpáti Z. (2012) Aquathermolysis of humic and fulvic acids: Simulation of organic matter maturation in hot thermal waters. *Org. Geochem*. **53**, 109–118.
- Fu Q., Socki R. A., Niles P. B. (2015) Evaluating reaction pathways of hydrothermal abiotic organic synthesis at elevated temperatures and pressures using carbon isotopes. *Geochim Cosmochim Acta*. **154**, 1–17.
- García-Sánchez B. E., Vara-Castro G. M., Kretzschmar Th., Sánchez-Avila J. I. (2022) Organic compounds in surface and groundwaters in the surrounding of a Mexican geothermal reservoir; case study Los Humeros, Puebla. *Appl. Geochem*. **147**, 105442.
- Gribble G. W. (2005) Halogenated organics. *Investigacion y ciencia*. **346**, 78–84.
- Holm N. G., Charlou J. L. (2001) Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planet Sci. Lett*. **191**, 1–8.
- Hunt J. M. (1979) Petroleum geochemistry and geology. San Francisco: W. H. Freeman and Company, 617 p.
- Kazem K., Lovley D. R. (2003) Extending the Upper Temperature Limit for Life. *Science*. **301** (5635), 934.
- Kompanichenko V. N. (2017) Thermodynamic Inversion: Origin of Living Systems. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 275p.
- Kompanichenko V. N., Poturay V. A., Rapoport V. L. (2010) Organic matter in hydrothermal systems on the Russian Far East in the context of prebiotic chemistry. *Origins Life Evol. Biosphere*. **40** (6), 516–517.
- Kompanichenko V. N., Poturay V. A., Shlufman K. V. (2015) Hydrothermal systems of Kamchatka as the model for prebiotic environment. *Origins Life Evol. Biosphere*. **45** (1–2), 93–103.
- Konn C., Charlou J. L., Holm N. G., Mousis O. (2015) The Production of Methane, Hydrogen, and Organic Compounds in Ultramafic-Hosted Hydrothermal Vents of the Mid-Atlantic Ridge. *Astrobiology*. **15** (5), 381–399.
- Mustafa M. F., Liu Y., Duan Z., Guo H., Xu S., Wang H., Lu W. (2017) Volatile compounds emission and health risk assessment during composting of organic fraction of municipal solid waste. *J. Hazard. Mater*. **327**, 35–43.
- Nye J. J., Shock E. L., Hartnett H. E. (2020) A novel PARAFAC model for continental hot springs reveals unique dissolved organic carbon compositions. *Org. Geochem*. **141**, 103964.
- Randazzo A., Folino A., Tassi F., Tatàno F., Rosa S., Gambioli A. (2022) Volatile organic compounds from green waste anaerobic degradation at lab-scale: evolution and comparison with landfill gas. *Detritus*. **19**, 63–74.
- Reeves E. P., Fiebig J. (2020) Abiotic synthesis of methane and organic compounds in Earth's lithosphere. *Elements*. **16** (1), 25–31.
- Rushdi A. I., Simoneit B. R. T. (2006) Abiotic condensation synthesis of glyceride lipids and wax esters under simulated hydrothermal conditions. *Origins Life Evol. Biosphere*. **36**, 93–108.
- Sánchez-Avila J. I., García-Sánchez B. E., Vara-Castro G. M., Kretzschmar T. (2021) Distribution and origin of organic compounds in the condensates from a Mexican high-temperature geothermal field. *Geothermics*. **89**, 101980.
- Simoneit B. R. T., Deamer D. W., Kompanichenko V. N. (2009) Characterization of hydrothermally generated oil from the Uzon caldera, Kamchatka. *Appl. Geochem*. **24**, 303–309.
- Soniassy R., Sandra P., Schlett C. (1994) Water analysis: Organic micropollutants. Germany: Hewlett-Packard Company, 278 p.
- Szabo I., Varga C. (2019) Finding possible pharmacological effects of identified organic compounds in medicinal

- waters (BTEX and phenolic compounds). *International J. Biometeorology*. **64** (6), 989–995.
- Takai K., Nakamura K., Toki T., Tsunogai U., Miyazaki M., Miyazaki J., Hirayama H., Nakagawa S., Nunoura T., Horikoshi K. (2008) Cell proliferation at 122 °C and isotopically heavy CH<sub>4</sub> production by a hyperthermophilic methanogen under high-pressure cultivation. *PNAS*. **105**, 10949–10954.
- Taran Y. A., Inguaggiato S., Varley N. R., Cienfuegos E. (2010) Geochemistry of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>-enriched hydrothermal fluids of Socorro island, Revillagigedo archipelago, Mexico. Evidences for serpentinization and abiogenic methane. *Geofluids*. **10**, 42–55.
- Tassi F., Venturi S., Cabassi J., Capecchiacci F., Nisi B., Vaselli O. (2015) Volatile organic compounds (VOCs) in soil gases from Solfatara crater (Campi Flegrei, southern Italy): geogenic source(s) vs. Biogeochemical processes. *Appl. Geochem*. **56**, 37–49.
- Umoh U. U., Li L., He J., Chen L., Dong L., Jia G., Lahajnar N., Massoth G., Schwarz-Schampera U. (2021) Unusual aliphatic hydrocarbon profiles at hydrothermal vent fields of the Central and Southeast Indian Ridges and Mid-Indian Basin. *Deep-Sea Research Part II*. **194**, 104996.
- Wang B., Yang J., Jiang H., Zhang G., Dong H. (2019) Chemical composition of n-alkanes and microbially mediated n-alkane degradation potential differ in the sediments of Qinghai-Tibetan lakes with different salinity. *Chem. Geol*. **524**, 37–48.

## ORGANIC MATTER IN HYDROTHERMS OF THE PAUZHETSKY REGION: COMPOSITION AND COMPARATIVE ANALYSIS WITH OTHER SITES

© 2024 V. N. Kompanichenko<sup>a</sup>, \* (<https://orcid.org/0000-0002-4208-1932>),  
V. A. Poturay<sup>a</sup>, \*\* (<https://orcid.org/0000-0002-3357-1737>)

<sup>a</sup>Institute for Complex Analysis of Regional Problems FEB RAS,  
Sholom-Aleyhem street, 4, Birobidzhan, 679016 Russia  
\*e-mail: kompanv@yandex.ru; \*\*e-mail: poturay85@yandex.ru

The composition of medium volatile organic matter (OM) in the steam-water mixture condensate (SWC) from deep production wells of the Pauzhetsky geothermal field was investigated. Using solid-phase extraction and chromatography-mass spectrometry, 17 organic compounds, including 14 aliphatic and aromatic hydrocarbon (HC), were identified in the studied SWC. These components are highly dominant in the Pauzhetsky hydrothermal system and a number of other geothermal fields in Kamchatka, averaging more than 60 per cent. Due to the peculiarities of the molecular weight distribution of the limiting HCs, the high steam-water mixture condensate temperature (more than 108 °C at the wellhead) and the absence of obviously biogenic components, their origin is attributed to thermogenic processes, which consist in the transformation of organic residues under the action of high temperatures and pressures. The remaining compounds are much less common and are mainly represented by components containing oxygen (ketones, aldehydes, alcohols). The similarity of the spectrum of organic compounds in the Pauzhetka and Uzon CPS may be partly due to their extraction from volcanogenic-sedimentary layers containing buried organic matter.

**Keywords:** steam-water mixture condensate, organic matter, hydrocarbons, molecular weight distribution, genesis

УДК 550.47:551.312.2

## БИОГЕОХИМИЯ ТОРФЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ГОЛОЦЕНОВОГО РАЗРЕЗА ВЫДРИНСКОГО БОЛОТА (ЮЖНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ)

© 2024 г. А. Е. Мальцев<sup>а, \*</sup>, В. А. Бобров<sup>а</sup>, Г. А. Леонова<sup>а</sup>,  
Ю. И. Прейс<sup>б</sup>, М. А. Климин<sup>с</sup>, В. А. Бычинский<sup>д</sup>

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

<sup>б</sup>Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН,  
Академический проспект, 10, Томск, 634055 Россия

<sup>с</sup>Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, ул. Дикопольцева, 56, Хабаровск, 680000 Россия

<sup>д</sup>Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского, 1А, Иркутск, 664033 Россия  
\*e-mail: maltsev@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 29.03.2024 г.

После доработки 22.04.2024 г.

Принята к публикации 17.05.2024 г.

Детально исследованы керны бурения торфяных отложений Выдринского болота мощностью 4.4 м и возрастом 13.1 кал. тыс. л., сложенные низинным, переходным и верховым типами торфа. Рассмотрены процессы постседиментационных превращений болотных отложений в ходе раннего диагенеза, изучено распределение элементов, образование аутигенных минералов и химический состав болотных вод. Деструкция органического вещества начинается уже в верхних интервалах торфа на ранних стадиях диагенеза. Пирограммы не имеют четко выраженных высокотемпературных пиков, “зачатков” макромолекулярной структуры керогена, что указывает на малую степень преобразованности органического вещества торфа. Выявлена высокая численность органотрофных, аммонифицирующих, нитрифицирующих, фосфатмобилизирующих микроорганизмов, незначительное число Fe- и Mn-окисляющих микроорганизмов, сульфатредуцирующих бактерий. Присутствие органотрофных микроорганизмов по всему разрезу указывает на то, что биогеохимические процессы цикла углерода охватывают всю толщу торфяной залежи. Малое количества S (II) свидетельствует о низкой интенсивности процессов сульфатредукции. Для низинного торфа характерны высокие содержания Si, Al, Fe, Ca, Sr, Ba, Zr, La и аномальные — Cu, Zn, что является следствием формирования болота в условиях богатого минерального питания. В зольной части переходного торфа отмечается снижение содержаний Si, Fe, Sr, Br, K Si, Ca, Ba, Cu, Zn и La, которое отражает постепенное ослабление связи торфяной залежи с подстилающими породами. В приповерхностном горизонте верхового торфа отмечается увеличение содержаний K, Mn, Zn, Hg, Pb и As, что связано с ростом запыленности атмосферы и антропогенным воздействием на болотную экосистему в XX и XXI веках. Для болотных вод низинного торфа характерны высокие содержания основных ионов, Al, Fe, Mn, Sr, для переходного — снижение PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Al, Fe, Ni, Ca, Mg. Олиготрофная толща характеризуется развитием оксидов и гидроксидов Fe, для переходных торфов отмечается присутствие вивианита, а эвтрофная часть торфяной залежи включает родохрозит и сульфиды Fe, Cu, Zn.

**Ключевые слова:** торфяник, биогеохимия, болотные воды, диагенез, аутигенное минералообразование, микробное разнообразие, органическое вещество, южное Прибайкалье

DOI: 10.31857/S0016752524080047, EDN: IYXHVК

### ВВЕДЕНИЕ

В торфяниках сохраняется информация о биогеохимических процессах (миграция элементов, деструкция органического вещества, аутигенное минералообразование и др.) проходящих на протяжении голоцена (Ефремова и др., 2003). Распределение химических элементов по глубине торфяной залежи является важной характеристикой процессов формирования и эволюции болот (Савичев и др., 2019). Исследования аккумуляции

химических элементов в болотах и механизмы аутигенного минералообразования представляют значительный интерес (Rudmin et al., 2018). Поэтому, с каждым годом растет число исследований по геохимии болотных экосистем, которые довольно разноплановы, как в отношении объектов исследования, так и в отношении применяемых подходов к их изучению (Веретенникова и др., 2021). Однако геохимия торфяников как Западной, так и Восточной Сибири изучена еще недостаточно полно, особенно это касается Прибайкалья, где

широко представлены евтрофные, мезотрофные и олиготрофные болота (Намсараев и др., 2009). Для Западной Сибири известны исследования общего содержания битуминозных компонентов торфа (Архипов, Маслов, 1998), изучения веществ гуминовой природы (Савельева и др., 2010), широкий спектр работ по геохимии болотных вод (Шварцев и др., 2012; Скороходова, Савичев, 2013; Савичев и др., 2013; Савичев, 2015; Иванова и др., 2017) и геохимии химических элементов (Савичев, Шмаков, 2012; Веретенникова, 2013; Архипов, Бернатонис, 2013, 2015; Савичев и др., 2019). Для Прибайкалья — это единичные работы по геохимии элементов (Бобров и др., 2011; Богуш и др., 2019; Леонова и др., 2022) и болотных вод (Намсараев и др., 2009), микробиологии (Хахинов и др., 2012). Но, комплексные биогеохимические исследования торфяников Прибайкалья, затрагивающие механизмы аутигенного минералообразования, миграцию химических элементов и геохимию диагенеза, практически не проводились.

Известно (Кизильштейн, 1975; Вышемирский, Ямковая, 1992), что диагенез болотных отложений, сформированных в торфогенном горизонте, заключаются в относительно медленном изменении их основных свойств при: 1) смене окислительно-восстановительных условий; 2) перераспределении химических элементов; 3) изменении и превращении форм их нахождения, 4) изменении гидрохимического режима торфяных отложений. Выделяется этап биохимического образования торфы в торфогенном горизонте (аэробный этап) и этап консервации торфа с медленными вторичными изменениями его свойств в анаэробных условиях (Бамбалов, 2013). Основные признаки диагенеза торфа — это изменение степени разложения и гумификации, уплотнение, химические изменения, в том числе выраженное в образовании ряда аутигенных минералов. Перечисленные изменения органической и минеральной составляющей в профиле торфяников происходят за счет изменения гидрохимических, гидрофизических, геомеханических и микробиологических процессов. В торфяной залежи биогеохимические процессы протекают в основном в анаэробных условиях, важнейшими признаками которых являются: метанообразование, денитрификация, разложение аминокислот, восстановление марганца, железа и др. (Намсараев и др., 2009; Хахинов и др., 2012; Савичев и др., 2019). Поэтому от комплексности изучения этих процессов зависит понимание механизмов диагенеза торфяных отложений.

Важность исследования разрезов голоценовых торфяников обусловлена расширением понимания геохимических превращений болотных отложений. Изучение геохимии раннего диагенеза торфяных отложений по-прежнему актуально, несмотря на уже установленные закономерности распределения в залежи и на ее поверхности химических

элементов (Ларгин, Трошичева, 1966; Лукашев и др., 1971; Раковский, Пигулевская, 1978; Бобров и др., 2011; Савичев, Шмаков, 2012; Веретенникова, 2013; Архипов, Бернатонис, 2013, 2015; Богуш и др., 2019; Савичев и др., 2019; Shotyk et al., 1966), поступающих в торфяники в составе взвешенных и растворенных продуктов выветривания. Последнее в болотной среде изменяют свой первоначальный состав, участвуя в процессах минералообразования, или вступают в новые формы связи, влияющие на дальнейшие этапы их миграции. По этой же причине требуются исследования биогеохимических процессов деструкции органического вещества торфов при участии различных физиологических групп микроорганизмов.

Таким образом, комплексные биогеохимические исследования торфяных отложений Выдринского болота позволят внести определенный вклад в понимание процессов континентального диагенеза органогенных отложений в данном регионе.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследования является торфяная залежь Выдринского болота, находящегося на территории Байкальского биосферного заповедника в 2.5 километрах от устья р. Выдриной (рис. 1).

Болото расположено на конечно-моренном валу на высоте 30 м над уровнем Байкала и занимает одно из многих понижений на поверхности морены. Моренные отложения представлены песком, суглинком, щебнем, гравием, слабоокатанной галькой, валунами и отдельными глыбами гнейсов. Мощность вскрытой торфяной залежи составляет 4.40 м (весь керн — 4.58 м), а возраст оценивается в 11.26 тыс. л. по  $^{14}\text{C}$  или 13.1 кал.<sup>1</sup> тыс. л. (табл. 1).

Бурение торфяника Выдринский было проведено под руководством д.г.-м.н. С. К. Кривоногова (ИГМ СО РАН) совместно с Институтом геохимии СО РАН (г. Иркутск) тонкостенным поршневым пробоботборником с помощью бурильной установки, состоящей из вышки с грузоподъемными механизмами и бура с набором штанг. Бурение было проведено в центральной части болота (после зондирования торфяника) в месте наибольшей мощности торфа. Координаты точки бурения: 51°29'39" с.ш. и 104°52'48" в.д. Вибрационная технология бурения позволила вскрыть всю толщу торфяной залежи до подстилающих пород и получить непрерывный керн торфа диаметром 7.5 см и длиной 4.58 м. После бурения керн был герметично упакован в пластиковые пеналы и в ненарушенном состоянии доставлен в Институт геологии и минералогии СО РАН для различных видов анализов.

<sup>1</sup>Здесь и далее если не указано  $^{14}\text{C}$ , то дается калиброванный возраст.



Рис. 1. Карта-схема расположения района исследования.

Определение остаточной активности <sup>14</sup>C выполнено на установке QUANTULUS-1220 в Институте геологии и минералогии СО РАН (аналитик Л. А. Орлова). Калибровка радиоуглеродных дат сделана с помощью программы OxCal 4.2. Расчет скорости прироста торфа и накопления минерального вещества осуществлялся с помощью калиброванных датировок. Ботанический состав торфа был выполнен к.с.-х.н. Е. В. Шейфер в Сибирском институте физиологии и биохимии растений СО РАН (г. Иркутск). Пыльцевые зоны взяты из работы (Шарова и др., 2015), в которой на основе спорово-пыльцевой диаграммы отложений торфяника Выдринский выделены пять зон, возраст которых был уточнен по кумулятивным массам соответствующих им слоев торфа и калиброванным радиоуглеродным датам.

Пиролитический метод в варианте Рок-Эвал (RE-пиролиз) применен для исследования химического состава органического вещества торфа, соответствующего разным этапам формирования торфяника. Пиролиз проведен в Институте нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН (г. Новосибирск) к.ф.-м.н. В. Н. Меленевским на анализаторе SR Analyzer, Humble Instruments. Микробиологические исследования проведены в Лимнологическом институте СО РАН (г. Иркутск). Использована стандартная методика и ее модифицированные

версии посева проб суспензий торфа из кернов и подсчет колоний аэробных и анаэробных бактерий (Намсараев, Земская, 2000). Формы серы (общая, сульфатная и сульфидная) в образцах торфа были определены по стандартной методике в Институте катализа СО РАН (г. Новосибирск).

Цифровой материал по концентрациям химических элементов в сухом торфе получен методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА-СИ), нейтронно-активационного анализа (ИНАА) и атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС). Элементный анализ РФА-СИ проводился на станции элементного анализа с источником СИ от накопительного кольца ВЭПП-3 (Phedorin et al., 2000), определялись элементы: Ca, K, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo, Rb, Ba, Sr, Cs, La, Ce, Y, Zr, Nd, Sn, Sb, Br, I, Nb. В качестве стандартов для РФА-СИ использовался BIL-1 (Geostandards..., 1994). Содержания Eu, Sc, Sm, Yb, U, Th были получены методом ИННА, а содержания Al, Pb, As и Hg определены методом ААС. Сцинтилляционный эмиссионный спектральный анализ использовали для одновременного определения распределения микрочастиц Cu и Zn по массе и концентрации искомым элементам в дисперсной пробе (аналитик д.т.н. С. Б. Заякина).

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) применяли для изучения микроморфологии, вещественного состава образцов торфа и содержащихся в них минеральных фаз согласно (Леонова и др., 2022; Rudmin et al., 2018) с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU с системами микроанализа Aztec Energy XMax 50+ и INCA Wave 500 (Oxford Instruments Nanoanalysis). Использовали различные режимы детектирования: режим вторичных электронов, позволяющий получить данные о морфологии рельефа; режим отраженных электронов или режим фазового контраста, который дает возможность получить картину распределения электронной плотности в исследуемой пробе; режим характеристического рентгеновского излучения, позволяющий провести рентгеноспектральный микроанализ и получить данные по элементному

Таблица 1. Результаты радиоуглеродного анализа образцов торфяника Выдринский

Интервал, см	Лабораторный индекс	Радиоуглеродный возраст, л.н.	Калиброванный возраст, л.н.	Датированный материал
42–48	СОАН-6548	730 ± 60	627–770	Торф
50–56	СОАН-7693	2520 ± 75	2470–2690	Торф
100–106	СОАН-7694	4415 ± 95	4920–5200	Торф
200–206	СОАН-7695	6120 ± 120	6850–7150	Древесина
300–306	СОАН-7696	7590 ± 140	8250–8550	Торф
400–406	СОАН-7697	8510 ± 130	9340–9680	Торф
444–446	СОАН-7698	11260 ± 180	12930–13290	ОМО

Примечания. Радиоуглеродные значения возраста пересчитаны в калиброванные значения с использованием программы OxCal 4.2. ОМО — органо-минеральные отложения.

составу образца, которая способствует идентификации минерала (Goldstein, 1981).

Болотную воду (свободная и связанная вода) из керна получали на месте бурения из 10-сантиметровых фрагментов торфа путем отжима в пресс-форме с помощью гидравлического пресса *Omec PI.88.00* в герметичные пробирки, чтобы ограничить доступ кислорода. Болотную воду на гидрохимический анализ (ионы) не консервировали. Воду на микроэлементный анализ фильтровали через мембранный фильтр с порами диаметром 0.45 мкм и консервировали добавлением концентрированной азотной кислоты. Определение содержания анионов в болотных водах проводили титриметрическим методом ( $\text{HCO}_3^-$ ) и методом капиллярного электрофореза ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ). Содержания  $\text{NH}_4^+$  определяли фотометрическим методом с реактивом Несслера. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) в болотных водах определены концентрации Si, Al, B, Ba, Ca, Mg, Sr, Na, K, Li, Ni, Fe, Mn, Cu, Zn, Ti. Определения содержаний растворенного органического углерода (РОУ) в отфильтрованных болотных водах проводили с использованием анализатора *Multi N/C2100S*.

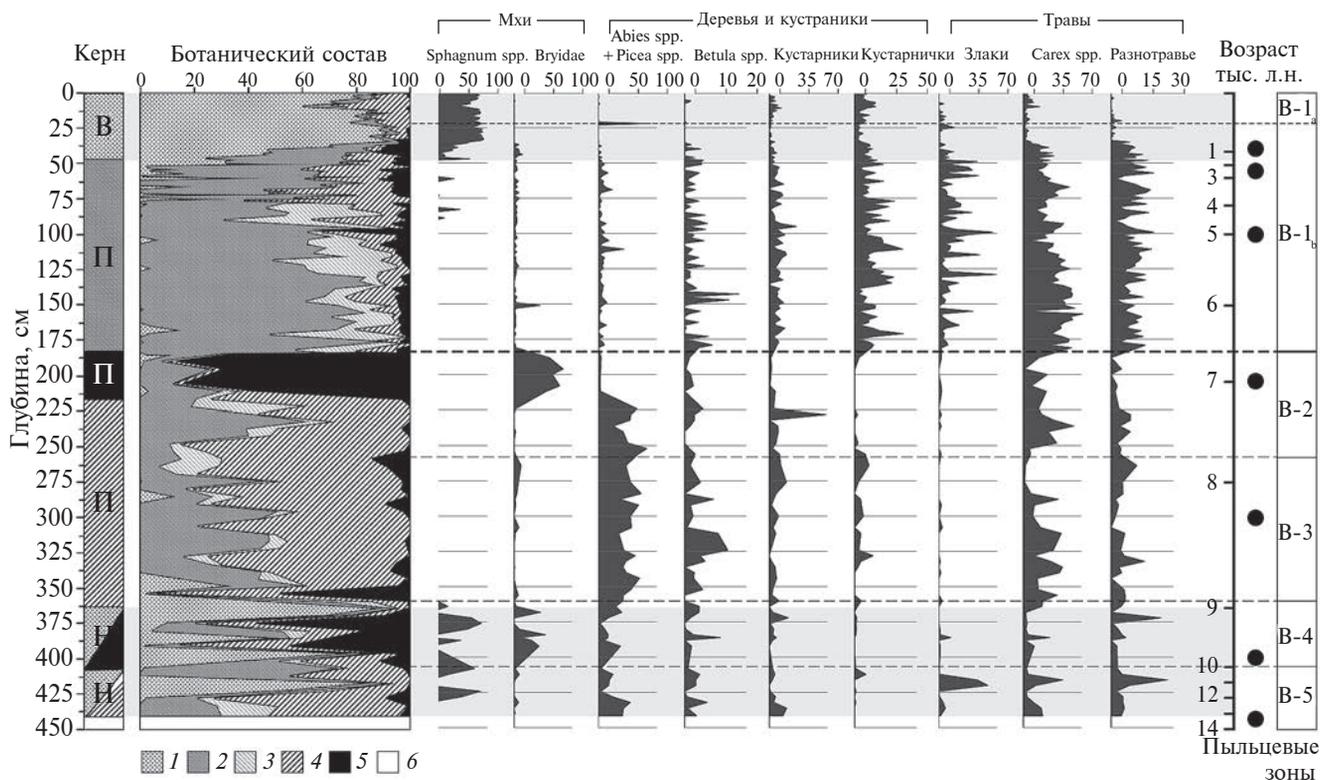
Для расчета форм нахождения химических элементов в болотных водах применен программный комплекс “Селектор-С”. Расчет форм нахождения

был проведен в Институте геохимии СО РАН согласно методике (Карпов, 1981; Чудненко, 2010). Алгоритм данного комплекса основан на методе минимизации свободной энергии Гиббса гетерогенной системы. Теоретические основы физико-химического моделирования включают в себя условия равновесия в гетерогенных многокомпонентных системах с ограничениями в виде линейных уравнений баланса масс.

Степень накопления элемента в торфянике выражали отношением концентрации изучаемого  $i$ -го элемента к концентрации опорного элемента — “коэффициентом обогащения” (Enrichment Factor — EF), путем нормирования всех химических элементов в торфе на опорный элемент Sc, характеризующийся низкой растворимостью (подвижностью). Для выявления геохимической специфики исследуемых объектов в качестве образца сравнения использованы выдержанные по химическому составу природные объекты, глинистые сланцы (Li, 1991). Коэффициент EF рассчитывали по формуле (Shotyk et al., 1966):

$$EF = (x_i/x_{Sc})_{\text{образец}} / (x_i/x_{Sc})_{\text{глин. сланец}}$$

где  $x_i$  образец — содержание  $i$ -го химического элемента в объекте исследования;  $x_{Sc}$  образец — содержание скандия в объекте исследования;



**Рис. 2.** Строение разреза, датировки, пыльцевые зоны и ботанический состав торфа (%): 1. Сфагновые мхи, 2. Разнотравье (осоки, злаки и т.д.), 3. Кустарники и кустарнички, 4. Древесные (хвойные и лиственные), 5. Гипновые мхи, 6. Подстилающие отложения. Тип торфа: В — верховой, П — переходный, Н — низинный. Черные круги на временной шкале — положение датированных уровней (см. табл. 1). Пыльцевые зоны (B1–B5) даны по (Шарова и др., 2015).

$X_i$  глин. сланец — содержание химического элемента в глинистом сланце;  $X_{Sc}$  глин. сланец — содержание скандия в глинистом сланце.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

**Строение и ботанический состав торфяных отложений.** Современное Выдринское болото относится к олиго-мезотрофному типу с багульниково-осоково-сфагновым растительным сообществом с карликовой березкой и редкой угнетенной сосной. Микрорельеф поверхности болотного массива бугристо-западинный. Древесный ярус выражен слабо, сомкнутость не превышает 0.1. Ботанический анализ торфа позволил разделить отложения болота Выдринское на 6 петрографических горизонтов, условно отражающих стадии его развития (рис. 2). Для разделения двух нижних горизонтов использовался характер распределения остатков зеленых мхов и древесных растений.

Строение залежи Выдринского болота следующее: 440–408 см и 408–360 см — слоистые отложения древесных, сфагновых низинных и гипновых торфов; 360–220 см — древесный торф с прослойками травяного торфа; 220–180 см — в торфе доминируют остатки зеленых мхов с небольшим участием остатков кустарничков и трав; 180–48 см — торф преимущественно травянистого или кустарничково-травянистого состава с незначительным участием древесных и кустарниковых остатков; 48–0 см — сфагновый верховой торф с небольшим количеством остатков кустарничков и трав. В целом залежь состоит из маломощных прослоек, в которых преобладают остатки либо древесных, либо травянистых растений, а также сфагновых, иногда гипновых мхов. Встречаются также прослойки торфа смешанного состава — древесно-травяные, древесно-гипновые, древесно-сфагновые, травяно-древесно-сфагновые. Торф подстилают

органо-минеральные отложения (ОМО) в интервале 446–440 см. Ниже, в интервале 458–446 см залегает глина.

Используя данные по ботаническому составу торфа (рис. 2) и спорово-пыльцевые диаграммы (Шарова и др., 2015) установлены фазы развития Выдринского торфяника от евтрофного болота (440–360 см), к мезотрофному (360–48 см) с ~9.0 тыс. л. н. и с ~0.7 тыс. л. н. к олиготрофному (48–0 см).

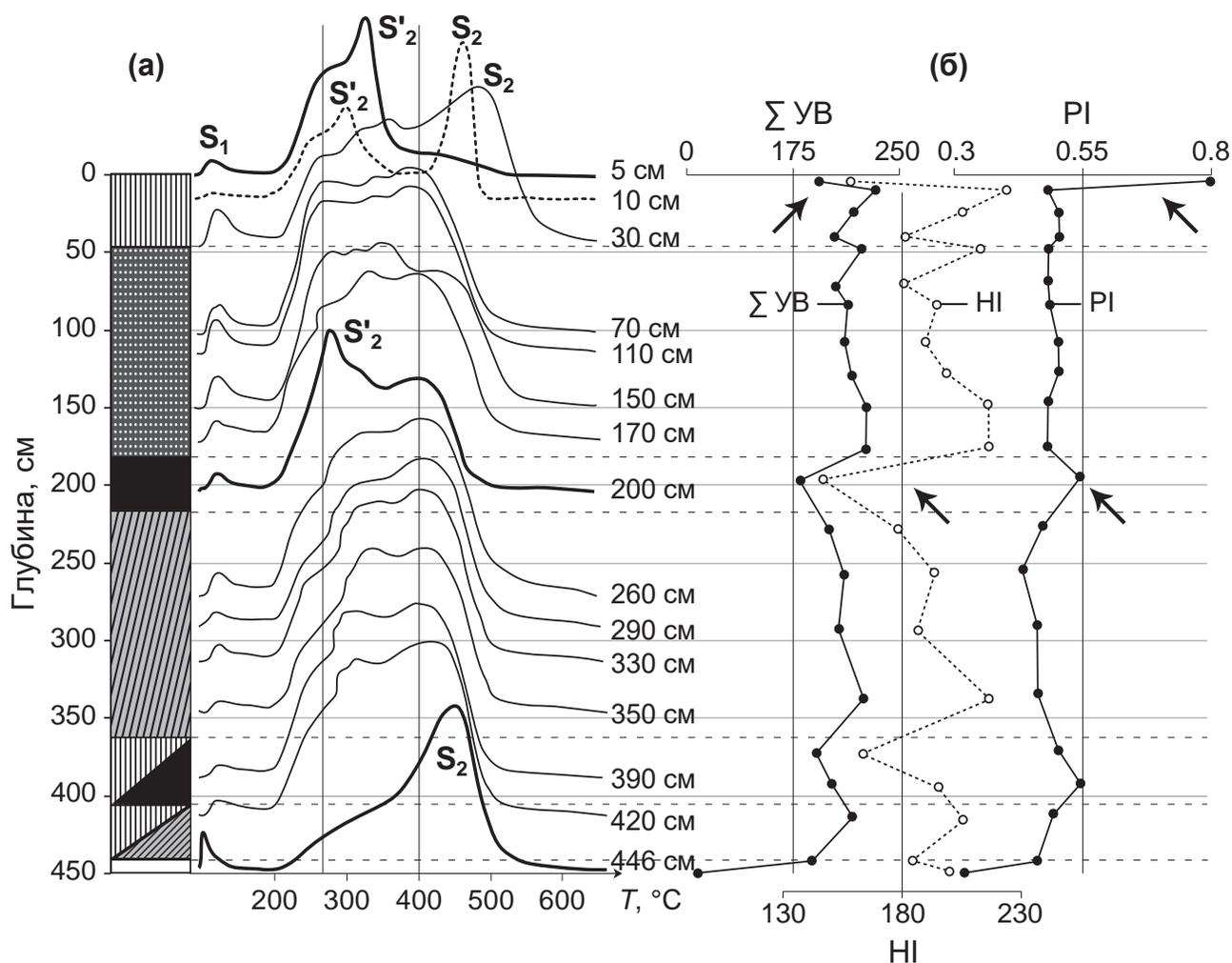
**Данные пиролитического анализа.** Анализ формы пирограмм (хроматографические спектры продуктов пиролиза) дает представление об изменении состава органического вещества по разрезу торфяных отложений, что хорошо видно по изменениям вида (формы) пирограмм и характера пиков  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S'_2$  (рис. 3а).

Высокотемпературный пик  $S_2$  (500 °С) свидетельствует о наличии в болотных отложениях макромолекулярных алифатических структур — керогена (диагенетически преобразованного ОВ, большей частью в анаэробных условиях). Низкотемпературный пик  $S_1$  (менее 300 °С) и пик  $S'_2$  (300–400 °С, зона незрелого керогена) представляют собой лабильные компоненты белково-углеводных веществ и более стойкие биополимеры (лигнин, целлюлоза). По данным пиролиза установлено, что самые верхние слои болотных отложений (48–0 см) существенно отличаются по составу органического вещества (ОВ) от нижележащих. Также по характеру пирограмм выделяется торф в интервале 220–180 см. Для этих двух интервалов отмечается наличие пика  $S'_2$ , что указывает на присутствие в торфе незрелого керогена, т.е. керогена низкой степени преобразованности. Органо-минеральные отложения (446–440 см) имеют хорошо выраженный пик  $S_2$ , что указывает на присутствие уже зрелого керогена.

**Таблица 2.** Распределение численности основных физиологических групп микроорганизмов по разрезу торфяника Выдринский

Глубина, см	СРБ	Fe-OX	Mn-OX	ФМБ	АМБ	НБ	ДНБ	ОМ	ОЧМ
	КОЕ/г					кл/г		КОЕ/г	
5–10	0	$1.8 \times 10^3$	822	$5.4 \times 10^3$	$47 \times 10^5$	$100 \times 10^3$	$0.3 \times 10^3$	$20 \times 10^4$	$6.9 \times 10^6$
25–30	0	$0.17 \times 10^3$	520	$13.0 \times 10^3$	$23 \times 10^4$	$10 \times 10^3$	$4.7 \times 10^4$	$15 \times 10^4$	$4.2 \times 10^6$
165–170	0	$0.05 \times 10^3$	110	$20.6 \times 10^3$	$2 \times 10^4$	0	$53 \times 10^4$	$8 \times 10^4$	$1.9 \times 10^6$
305–310	0	0	17	$46.0 \times 10^3$	$19 \times 10^4$	$1 \times 10^3$	$22 \times 10^4$	$19 \times 10^4$	$5.8 \times 10^6$
395–400	0	$0.03 \times 10^3$	0	$10.6 \times 10^3$	$21 \times 10^4$	0	$60 \times 10^4$	$23 \times 10^4$	$6.3 \times 10^6$
430–435	382	0	0	$88.0 \times 10^3$	$68 \times 10^4$	0	$58 \times 10^4$	$55 \times 10^4$	$15.4 \times 10^6$
440–446	1026	$0.03 \times 10^3$	0	$7.5 \times 10^3$	$0.1 \times 10^4$	0	$0.1 \times 10^4$	$2 \times 10^4$	$7.6 \times 10^6$

Примечания. СРБ — сульфатредуцирующие бактерии, Fe-OX — железooksисляющие бактерии, Mn-OX — марганецooksисляющие бактерии, ФМБ — фосфатмобилизирующие бактерии, АМБ — аммонифицирующие бактерии, НБ — нитрифицирующие бактерии, ДНБ — денитрификаторы, ОМ — органотрофные микроорганизмы, ОЧМ — общая численность микроорганизмов. КОЕ/г — колониеобразующие единицы на грамм, кл/г — клеток на грамм.



**Рис. 3.** Геохимическая характеристика органического вещества (ОВ) торфа. (а). Пирограммы болотных отложений.  $S_1$  — низкотемпературный пик до 325 °С,  $S_2$  — углеводородные продукты пиролиза керогена в диапазоне температур 325–650 °С,  $S'_2$  — зона незрелого керогена (300–400 °С). (б). Геохимические показатели ОВ, рассчитанные из данных пиролиза.  $\Sigma УВ$  — суммарное количество пиролитических углеводородов (мг УВ/г торфа),  $HI$  — эффективное значение водородного индекса (Hydrogen Index) (мг УВ/г ОВ),  $PI$  — индекс продуктивности (Production Index), который показывает диагенетическое преобразование ОВ. Строение разреза см. рис. 2.

Характер распределения по разрезу торфяника величины суммы углеводородов, водородного индекса ( $HI$ ) и индекса диагенетического преобразования ОВ ( $PI$ ) подтверждает изменение вещественного состава ОВ по разрезу (рис. 3б). Так, для торфа, залегающего в интервалах 408–360 см и 220–180 см, отмечается рост значений  $PI$  и снижение значений  $HI$  и суммы углеводородов. Отдельно выделяется самый верхний слой торфа (20–0 см), для которого характерно значимое увеличение  $PI$  на фоне резкого снижения  $HI$ -индекса. Значительное уменьшение  $PI$ -индекса и увеличение  $HI$ -индекса отбивает органо-минеральные отложения от залежи торфа.

**Микробиология.** Распределение различных физиологических групп микроорганизмов, участвующих в деструкции ОВ и накоплении определенных

химических элементов (Fe, S, Cu, Zn, Mn) в болотных отложениях, представлено в табл. 2.

Самая высокая численность органотрофных микроорганизмов (ОМ), использующих в качестве источников энергии широкий спектр органических соединений, отмечена в нижних (435–395 см) слоях болотных отложений. Максимальные содержания аммонифицирующих микроорганизмов (АМБ) установлены в самых верхних (10–5 см) и нижних (435–430 см) слоях торфа. Для верхних (30–5 см) торфяных слоев характерны максимальная численность нитрифицирующих (НБ), марганецоксилирующих (Mn-ОХ) и железоксилирующих (Fe-ОХ) бактерий. Отмечается рост численности денитрифицирующих бактерий (ДНБ) вниз по разрезу торфяника. Максимальная численность фосфатмобилизирующих (ФМБ) микроорганизмов была

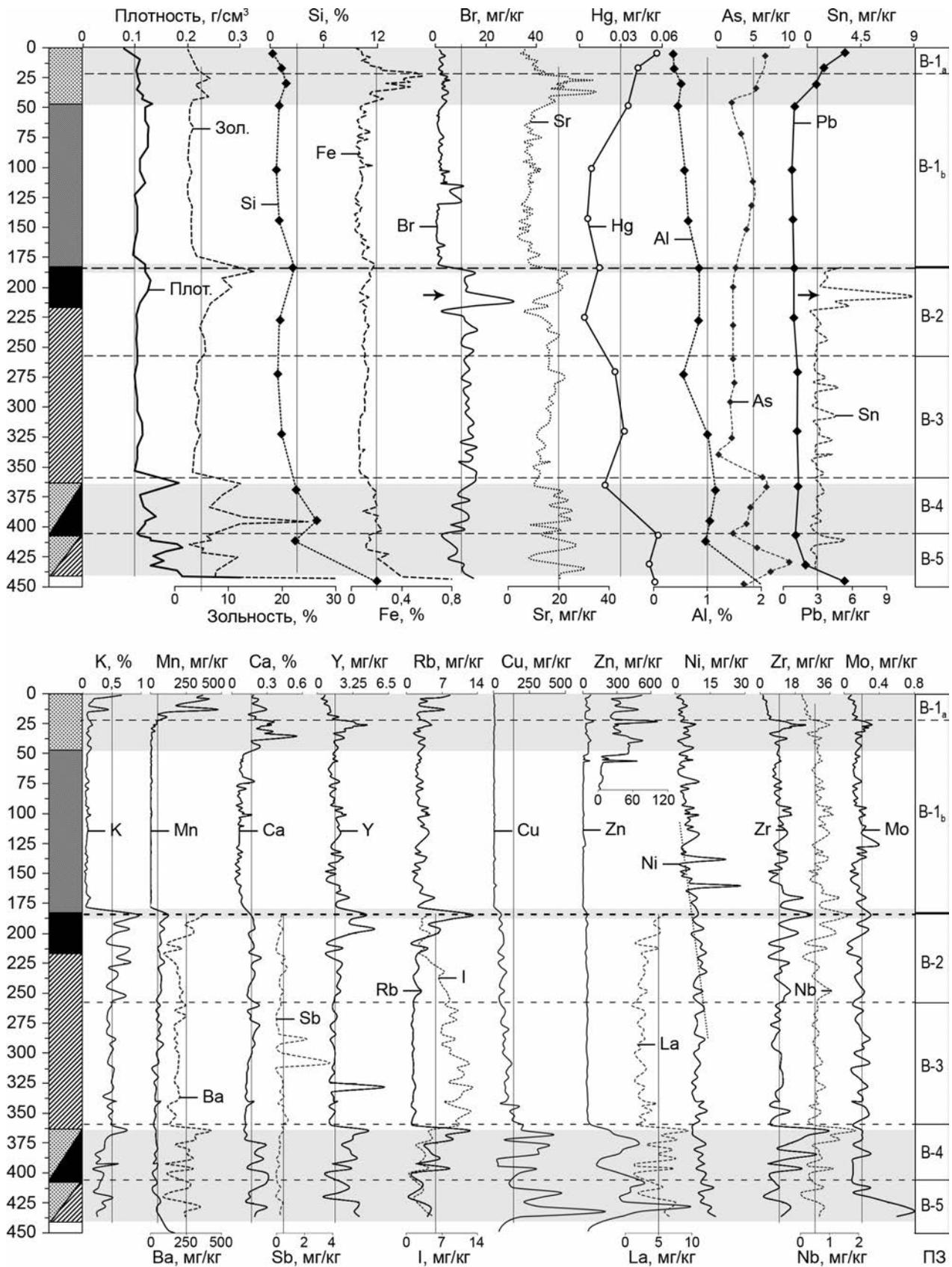


Рис. 4. Распределение зольности, плотности, химических элементов по глубине разреза болота Выдринское. Строение разреза и пыльцевые зоны см. рис. 2.

установлена в средней (310–305 см) и нижней (435–430 см) частях торфяной залежи. Присутствие сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) установлено только в самом нижнем интервале торфяной залежи (450–430 см).

**Распределение химических элементов** по разрезу торфяника Выдринский представлено на рис. 4. По виду полученных графиков выделяется группа элементов, характеризующаяся хорошо выраженными максимумами содержаний в самых нижних слоях торфяника (440–360 см): Al, As, Ba, Cu, Hg, Rb, La, Sr, Y, Zr и Zn. Для средней части торфяника (360–220 см) характерно увеличение содержаний Br, K, Mn, I и уменьшение — Cu, Fe, Rb, Zn, As, Hg. В залегающих выше слоях торфа (220–48 см) отмечается значительное уменьшение содержания K, Ca, Mn и Br, а количество Cu повсеместно близко к нулю. В верхних (48–21 см) слоях торфа установлено увеличение содержания ряда химических элементов: Fe, Sr, Ca, Zn, Y. Приповерхностные горизонты (21–0 см) Выдринского торфяника характеризуются ростом содержания K, Mn, халькофильных элементов (As, Hg, Pb, Zn) и падением Fe, Sr, Si, Zr.

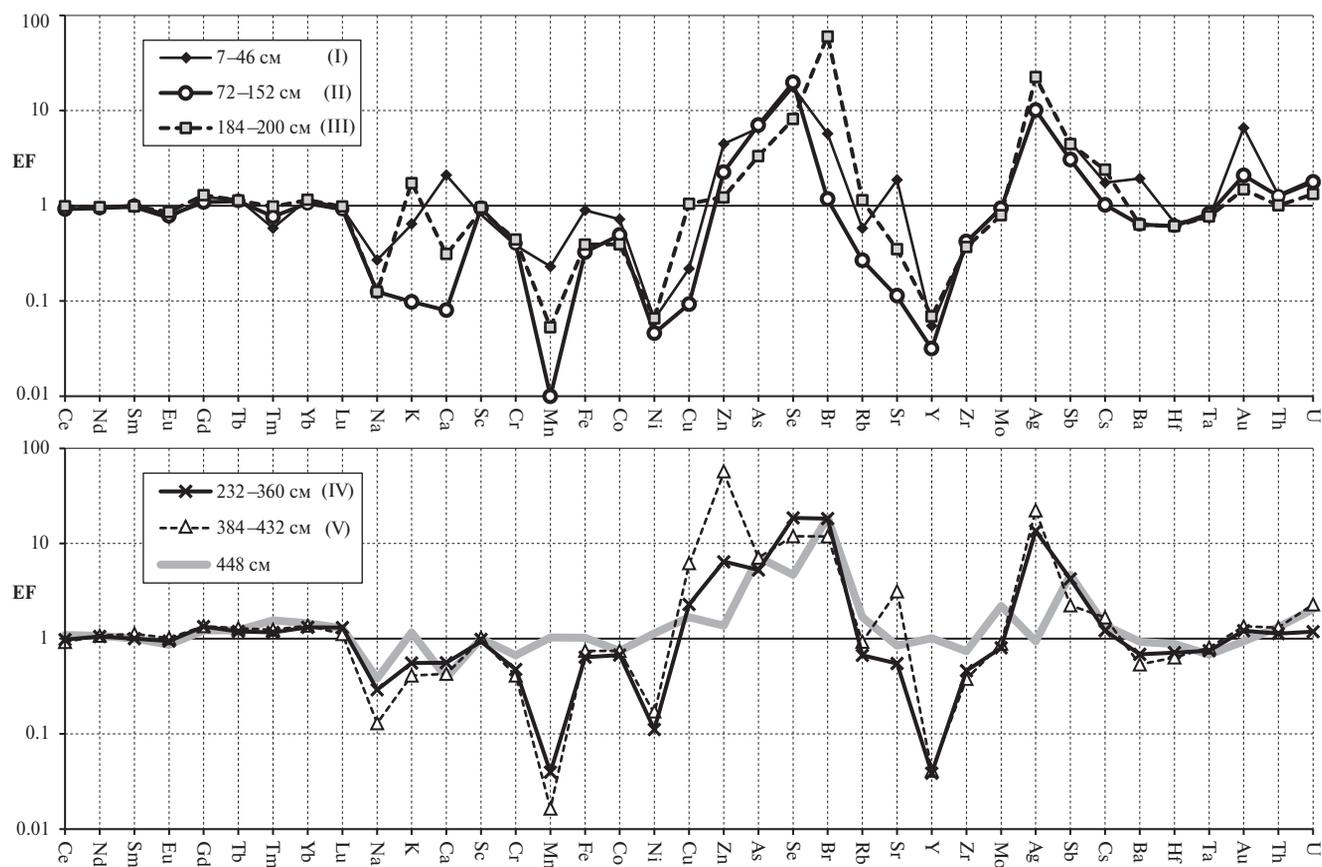
Данные по формам серы в болотных отложениях представлены в табл. 3. В самом верхнем, менее восстановленном интервале торфяных отложений,

**Таблица 3.** Распределение форм серы (мас. %) по разрезу торфяника Выдринский. S (VI) — сера в составе сульфатов, S (II) — восстановленные соединения серы (сульфидная S, H<sub>2</sub>S и т.д.).

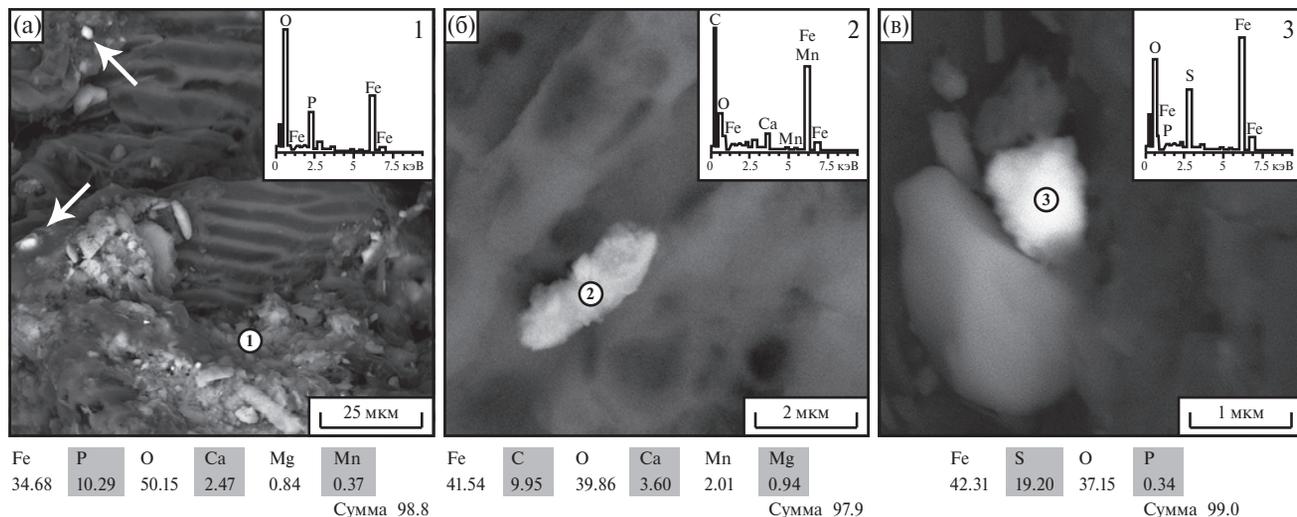
Горизонт, см	S <sub>общ</sub>	S (VI)	S (II)
5–10	0.124	0.108	0.016
50–55	0.105	0.035	0.070
185–190	0.130	0.056	0.074
300–305	0.128	0.038	0.090
425–430	0.356	0.026	0.330

преобладающей формой серы является S (VI) — сера в составе сульфатов. С глубиной начинают доминировать восстановленные формы S (II), т.е. сера в составе сульфидов металлов, H<sub>2</sub>S и др.

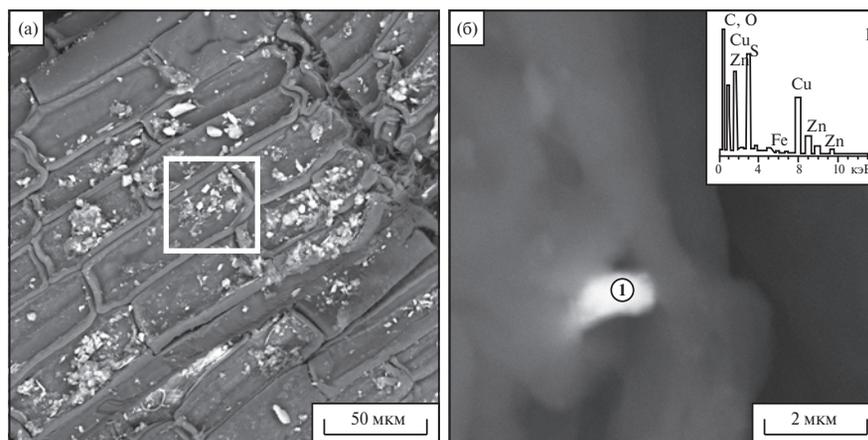
Коэффициенты обогащения химическими элементами (EF) разных интервалов торфа по профилю разреза представлены на рис. 5. Для всех торфяных слоев Выдринского болота характерно обогащение As (EF = 3.33–8.82), Br (10.43–59.19), Se (8.14–19.72), Ag (10.13–22.50), Zn (3.41–57.17) и обеднение Na (0.12–0.45), Mn (0.01–0.23), Ni (0.07–0.11), Y (0.03–0.07), Zr (0.37–0.74). В нижних слоях торфяника отмечается существенное обогащение Zn (57.2) и Cu (5.8), а также Ag (22.3),



**Рис. 5.** Коэффициенты обогащения (EF) химическими элементами торфяника Выдринский.



**Рис. 6.** Микрофотографии аутигенных минералов Fe, их энергодисперсионные спектры и элементный состав мас. %. (а). Фосфаты железа в органическом матриксе из интервала 305–310 см, стрелками показаны гидроксиды Fe (III). (б). Сидерит из интервала 425–430 см. в. Моносulfид железа (гидротроилит-?) из интервала 435–440 см.



**Рис. 7.** Микрофотографии сульфидов Cu, Zn и их энергодисперсионные спектры из интервала 400–410 см. (а). Остатки сфагнума с микрокристаллами сульфидов Cu и Zn. (б). Сульфид Cu и Zn.

Br (11.9), Se (11.9), As (7.1), Sr (4.1), незначительное — Sb (2.2). Для торфа средней части профиля установлено существенное обогащение Se (20.72) на фоне очень низких значений EF для K (0.48) и Ca (0.37). Самый верхний слой (48–0 см) характеризуется незначительным обогащением торфа Ca (5.10), Zn (7.06), Br (8.63), Sr (3.34) и Au (8.96).

**Аутигенные минералы Fe, Cu, Zn** обнаруженные методом СЭМ в материале торфа представлены на рис. 6, 7. Спектр рассеивания энергии первого образца (рис. 6а) показывает присутствие в его составе Fe (34.68), P (10.29), O (50.15 мас. %) и небольшие количества Ca, Mg и Mn в сумме занимающие 3.68 мас. %. Сравнивая с химической формулой Fe (33.40), P (12.35), H (3.22), O (51.03 мас. %) согласно (Семенов, 2002; Mineralogy Database), можем заключить, что данная частица является вивинитом. Гидроксиды железа (III) имели следующий состав: Fe (53.96–60.76) и O (35.92–38.51 мас. %),

который согласно (Mineralogy Database) близок по составу к гетиту Fe (62.85), H (1.13), O (36.01 мас. %). Спектр рассеивания энергии второго образца (рис. 6б) показывает присутствие в его составе Fe (41.54), C (9.95), O (39.86 мас. %) и небольшие количества Ca, Mg и Mn в сумме занимающие 6.55 мас. %. Сравнивая с химической формулой Fe (48.2), C (10.37), O (41.43 мас. %) согласно (Семенов, 2002; Mineralogy Database), можем заключить, что данная частица является сидеритом. Спектр рассеивания энергии третьего образца (рис. 6в) показывает присутствие в его составе Fe (42.31), S (19.2), O (37.15 мас. %) и небольшие количества P (0.34 мас. %). Сравнивая с химической формулой пирита Fe (46.55), S (53.45 мас. %) и пирротина Fe (62.33), S (37.67 мас. %) согласно (Mineralogy Database), можно предположить, что данная частица, скорее всего, является гидротроилитом (Fe(HS)(OH) • nH<sub>2</sub>O) или моносulfидом

Fe. Таким образом, для Выдринского торфяника установлено присутствие следующих минералов железа — гидро- и окислы Fe, сидерит, вивианит, сульфиды.

В нижних интервалах торфа (432–428 см) отмечается присутствие аутигенных сульфидов Cu и Zn размерностью 2–5 мкм (рис. 7). Спектр рассеивания энергии данного образца (рис. 7б) показывает присутствие в его составе Cu (50.38), Zn (18.96), S (30.1 мас. %) и небольшие количества Fe и P в сумме занимающие менее 1 мас. %.

**Химический состав болотных вод.** Основным показателем типа болота является химический состав болотных вод (табл. 4, 5). Концентрация основных ионов и химических элементов в болотных водах уменьшается от торфов низинного типа к верховым, т.к. в последних водно-минеральное питание осуществляется лишь за счет атмосферных аэрозолей и зольной части минерализующейся растительной биомассы. Болотные воды по преобладающим ионам относятся к типично глеевым, по щелочно-кислотным условиям они относятся к классу кислых с pH = 4.0–5.6 (табл. 4). Стоит отметить рост с глубиной  $\text{HCO}_3^-$  до 6.5 мг/л, при этом в верхних интервалах торфяной залежи присутствие данного аниона не установлено, что характерно для кислых болотных вод. В самых нижних интервалах отмечается значительное увеличение растворенного органического углерода (POУ),  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , а в верхних — установлен рост  $\text{NO}_2^-$ .

Распределение макро- и микроэлементов в болотных водах представлено в табл. 5. В болотных водах из торфов низинного типа (440–360 см) по сравнению с водной фазой торфов переходного типа (360–48 см) заметно выше средние содержания Al (2.17 и 0.89 мг/л), Ca (11.61 и 8.68 мг/л), Cu (0.226 и 0.014 мг/л), Fe (1.69 и 0.74 мг/л), Mn (0.031 и 0.015 мг/л), Ni (0.081 и 0.031 мг/л) и Zn (0.074 и 0.019 мг/л) и близкие значения средних содержания B, Ba и Li. В водной фазе верхового торфа (48–0 см) отмечаются самые низкие содержания Ca (0.69), K (0.39), Mg (1.26) и Si (2.9 мг/л). Однако в этих слоях торфяника, характеризующих современное состояние болотной экосистемы, по сравнению с нижележащей толщей переходного торфа (360–48 см), отмечаются более высокие содержания Cu (0.037), Fe (2.56), Ni (0.054), Ti (0.035) и Zn (0.036 мг/л).

С глубиной в болотных водах наблюдается увеличение минерализации, изменение отношения основных катионов  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ , с заметным ростом данного показателя с 0.25 до 0.54–0.65 в интервале 300–140 см. Такое изменение химического состава болотных вод характерно для болот, перешедших от евтрофного к олиготрофному питанию. Для подстилающих торф органо-минеральных отложений отмечается значительное увеличение общей минерализации болотных вод и содержания в воде почти всех химических элементов.

## ОБСУЖДЕНИЕ

### Основные закономерности преобразования органического вещества торфа

Диagenетическое преобразование органического вещества (ОВ) в торфянике Выдринский проходят, в основном, в анаэробных условиях (табл. 4). В значительной степени диагенез ОВ торфяников зависит от устойчивости отдельных групп остатков растений и поэтому имеет не явную связь с возрастом торфа (Козловская и др., 1978). Преобразование ОВ включает в себя две группы процессов — деструкцию и новообразование ОВ. Последняя группа выражается в образовании гумуса, активно участвующего в геохимических процессах. Именно она связана в анаэробных условиях с внешними факторами воздействия на торфяник через водную и газовую фазы торфа (Лиштван, Король, 1975; Козловская и др., 1978; Раковский, Пигулевская, 1978; Лиштван и др., 1989).

Процессы преобразования ОВ отражены в формах пирограмм — хроматографических спектрах продуктов пиролиза (рис. 3а). Они являются суперпозицией трех пиков максимального выхода углеводов ( $T_{\text{пик}}$ ): низкотемпературный пик с  $T_{\text{пик}} < 300$  °С, промежуточный, представленный углеводородами, образовавшимися за счет разложения лабильного компонента ОВ, с  $T_{\text{пик}} \approx 300$ –400 °С и высокотемпературный пик с  $T_{\text{пик}} \approx 400$ –500 °С, характерный для зрелого ОВ — керогена (Меленевский и др., 2015, 2019). Наличие в пирограммах двух последних пиков указывает на присутствие в материале торфа углеводородных продуктов пиролиза — керогена и смолисто-асфальтеновых веществ (300–650 °С, мг УВ/г породы).

**Таблица 4.** Распределение основных ионов (мг/л), растворенного органического углерода (POУ), Eh (мВ) и pH по разрезу торфяника Выдринский

Глубина, см	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	POУ	pH	Eh
0–10	0	2.9	0.007	0.42	2.5	0.031	0.24	27.6	4.0	+257
140–150	0	7.7	0.017	0	1.9	0.022	0.24	48.3	4.3	–64
230–240	0.5	9.1	0.082	1.26	3.1	0.028	4.16	54.1	4.9	–167
430–440	6.5	12.2	0.198	4.89	17.2	0.006	12.5	98.6	5.6	–228

**Таблица 5.** Распределение макро- и микроэлементов (мг/л) в болотных водах торфяника Выдринский

Тип торфа	Глубина, см	Al	B	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Li	Mg
В	10–20	0.670	0.0030	0.032	6.69	0.037	2.56	0.39	0.0040	1.26
П	60–70	0.980	0.0052	0.053	8.70	0.011	0.71	0.51	0.0046	1.54
	140–150	0.833	0.0030	0.045	7.21	0.020	0.78	0.61	0.0052	1.39
	230–240	0.580	0.0063	0.038	7.21	0.007	0.31	0.97	0.0052	1.39
	290–300	1.020	0.0092	0.037	9.54	0.011	0.78	1.24	0.0063	1.76
	340–350	1.023	0.0080	0.045	10.72	0.023	1.10	0.99	0.0046	1.88
Н	370–380	2.083	0.0057	0.034	10.49	0.017	1.91	1.06	0.0034	1.96
	390–400	2.945	0.0092	0.047	13.10	0.837	2.10	0.91	0.0034	2.16
	410–420	2.437	0.0030	0.045	12.07	0.041	1.45	0.78	0.0046	2.21
	430–440	1.221	0.0063	0.034	10.77	0.009	1.28	0.88	0.0034	2.10
ОМО	444–448	6.003	0.0075	0.138	19.08	0.032	1.75	2.69	0.0046	4.69
П-ср	<b>60–370</b>	<b>0.887</b>	<b>0.0063</b>	<b>0.044</b>	<b>8.68</b>	<b>0.014</b>	<b>0.74</b>	<b>0.86</b>	<b>0.0052</b>	<b>1.59</b>
Н-ср	<b>370–440</b>	<b>2.172</b>	<b>0.0061</b>	<b>0.040</b>	<b>11.61</b>	<b>0.226</b>	<b>1.69</b>	<b>0.91</b>	<b>0.0037</b>	<b>2.11</b>

Стадия	Глубина, см	Mn	Na	Ni	Si	Sr	Ti	Zn	Na+K/ Ca+Mg	M
В	10–20	0.008	2.09	0.054	2.9	0.071	0.035	0.036	0.31	22.79
П	60–70	0.021	2.03	0.013	7.1	0.092	0.026	0.010	0.25	28.80
	140–150	0.006	4.94	0.039	6.5	0.076	0.018	0.017	0.65	21.99
	230–240	0.014	4.48	0.032	5.9	0.079	0.010	0.010	0.63	23.62
	290–300	0.008	4.85	0.045	7.3	0.099	0.011	0.023	0.54	30.24
	340–350	0.025	4.16	0.028	8.0	0.114	0.027	0.034	0.41	33.78
Н	370–380	0.012	4.23	0.078	5.0	0.109	0.010	0.017	0.42	31.77
	390–400	0.043	4.02	0.076	7.2	0.130	0.029	0.212	0.32	39.53
	410–420	0.039	3.75	0.059	7.7	0.125	0.025	0.045	0.32	37.88
	430–440	0.028	4.41	0.109	8.8	0.112	0.016	0.021	0.41	42.13
ОМО	444–448	0.065	8.05	0.161	17.0	0.167	0.229	0.045	0.45	90.35
П-ср	<b>60–370</b>	<b>0.015</b>	<b>4.09</b>	<b>0.031</b>	<b>6.96</b>	<b>0.092</b>	<b>0.018</b>	<b>0.019</b>	<b>0.50</b>	<b>27.69</b>
Н-ср	<b>370–440</b>	<b>0.031</b>	<b>4.10</b>	<b>0.081</b>	<b>7.18</b>	<b>0.119</b>	<b>0.020</b>	<b>0.074</b>	<b>0.37</b>	<b>37.83</b>

Примечания. М — минерализация, В — верховой, П — переходный, Н — низинный торф, ОМО — органо-минеральные отложения, ср — средние значения.

Сравнительный анализ форм пирогамм по разрезу торфяника показывает, что в их составе почти повсеместно отсутствуют лабильные белково-углеводные вещества, представленные низкотемпературными пиками (рис. 3а). Исключение составляют интервалы торфа 48–0 и 220–180 см (а также ОМО) существенно отбивающиеся по формам пирогамм и характеру распределения  $\Sigma_{УВ}$ , НI- и PИ-индексов (рис. 3). Причины различия форм пирогамм и распределения НI- и PИ-индексов обусловлены, прежде всего, изменением химического состава торфа, связанного со сменой условий торфонакопления, а также степенью преобразования ОВ в диагенезе. Условия промерзания, поверхностного зазеления и уплотнения торфа, а также пестрота ботсостава (рис. 2), указывают на резкие трансформации фациальных условий, что также нашло отражение в смене форм пирогамм и распределения НI- и PИ-индексов.

Присутствие низкотемпературного пика S'<sub>2</sub> в верхнем аэробном слое (25–0 см) торфяника свидетельствует как о меньшей степени преобразованности ОВ (это торфогенный горизонт, где ОВ еще не является торфом) в сравнении с нижележащими горизонтами, так и особенностью сфагнового торфа, который более устойчив к разложению в отличие от травянистых растений и кустарничков (Вишнякова и др., 2012; Головацкая, Никонова, 2013). Так, для интервала 30–0 см доля сфагновых мхов достигает максимальных значений (до 84 %), с одновременным значительным уменьшением участия (до полного исчезновения) всех остальных групп растений (рис. 2). При этом с 30 до 48 см, с уменьшением доли остатков сфагновых мхов, формы пирогамм отражают, вероятно, некоторый рост степени разложения сфагнового торфа и резкое повышение зольности — это уменьшение крутизны пика S'<sub>2</sub> (снижение в торфе доли незрелого

керогена), появление высокотемпературного пика  $S_2$  и, далее, потеря органическим веществом торфа лабильных белково-углеводных веществ, представленных низкотемпературными пиками, что выражается в сглаживании форм пирограмм в температурном диапазоне ( $T_{\text{пик}}$ ) 300–500 °С (рис. 3а).

Для интервала (220–180 см) смена форм пирограмм — это свидетельство более сложных процессов: около 7.3–6.5 тыс. л. н. на болоте произошла смена (сукцессия) лесных сообществ (Шарова и др., 2015). В это время стали господствовать слабообле-сенные травяно-бриевые сообщества (рис. 2), что нашло отражение в смене характера форм пирограмм (рис. 3а), значительным изменениям  $HI$ -,  $PI$ -индексов и суммы углеводов (рис. 3б). Такое кардинальное изменение ботанических и биогеохимических параметров торфа является следствием смены климатических условий — похолодание (Bobrov et al., 2023). Наличие на пирограмме характерного пика  $S'_2$  и увеличение  $PI$ -индекса указывает на кардинальную смену ботанического состава торфа. На начальной стадии торфообразования (48–0 см) в составе торфа возрастает содержание водорода ( $HI$ ) за счет процессов дегидроксиляции и декарбоксиляции (Меленевский и др., 2019). Локальное снижение  $HI$ -индекса может быть следствием изменения исходного состава продуцентов  $OB$  торфа, а также более окислительными условиями в процессе торфообразования.

В целом, характер форм пирограмм торфа в сравнении с исследованными нами озерными сапропелями Прибайкалья (Меленевский и др., 2015; Leonova et al., 2019) показывает меньшую преобразованность  $OB$  в диагенезе и большую однородность по разрезу (на что указывает и довольно выдержанное распределение  $PI$ -индекса). Пирограммы торфа не имеют четко выраженных высокотемпературных пиков, “зачатков” макромолекулярной структуры керогена — это высокотемпературная ( $T_{\text{пик}} > 400$  °С) часть пирограмм, соответствующая углеводам, находящимся в биополимере в химически связанном состоянии с высокой энергией связи. Отсутствие выраженных высокотемпературных пиков свидетельствует, во-первых, об ином источнике поставке  $OB$ , во-вторых, о меньшей степени деструкции захороненного органического вещества торфяника (Меленевский и др., 2019). Растения-торфообразователи состоят преимущественно из трудногидролизуемых веществ, в частности содержат значительное количество целлюлозы, битумов и лигнина (Раковский, Пигулевская, 1978), что способствует большей “устойчивости”  $OB$  торфа в диагенезе (Козловская и др., 1978; Лиштван и др., 1989). Органо-минеральные отложения, напротив, имеют хорошо выраженный высокотемпературный пик  $S_2$  (рис. 3а), что указывает на присутствие зрелого керогена.

#### *Роль микроорганизмов в деструкции органического вещества и минералообразовании*

Данные микробиологических исследований (табл. 2) могут указывать на активное участие микроорганизмов в трансформации  $OB$ . В этом процессе одним из ключевых аспектов является круговорот углерода, с которым тесно сопряжены циклы азота, серы, фосфора и других химических элементов (Ковалев, 1985; Намсараев и др., 2009; Инишева и др., 2015). Установлено, что при трансформации захороненного  $OB$  важная роль принадлежит микроорганизмам, принимающим участие в цикле азота, таким как аммонифицирующие ( $AMB$ ), нитрифицирующие ( $НБ$ ) и денитрифицирующие бактерии ( $ДНБ$ ). Высокая численность  $AMB$  и  $НБ$  в верхних интервалах торфа свидетельствует о присутствии азотсодержащих органических веществ, способных вовлекаться в процессы аммонификации. Согласно (Раковский, Пигулевская, 1978; Савичев и др., 2019) падение численности  $НБ$  с глубиной является следствием ухудшения аэробных условий в торфяной залежи. Присутствие  $AMB$  по всему разрезу свидетельствует об активном развитии в торфе факультативно-анаэробных форм данных микроорганизмов (Бубина, 2010). Рост численности  $ДНБ$  вниз по разрезу торфяника указывает на то, что ведущая роль в круговороте азота в глубоких горизонтах торфа (в анаэробных условиях) принадлежит данной группе микроорганизмов, которая для завершения процессов деструкции  $OB$  использует продукты аммонификации и нитрификации — результат жизнедеятельности  $AMB$  и  $НБ$  при деструкции азотсодержащих органических соединений верхних интервалов торфа (Сергеева, Инишева, 2008). Увеличение содержания  $NO_3^-$  и  $NH_4^+$  (табл. 4) в болотных водах с глубиной является косвенным показателем активной деятельности микроорганизмов, участвующим в цикле азота:  $AMB$ ,  $НБ$  и  $ДНБ$ .

Отмечается довольно высокая численность по всему разрезу торфяника органотрофных микроорганизмов ( $OM$ ), использующих в качестве источников энергии широкий спектр органических соединений. Таким образом, биогеохимические процессы цикла углерода охватывают всю толщу торфяной залежи. Однако, так как интенсивность и направленность данного процесса в разных горизонтах торфа согласно (Сергеева, Инишева, 2008) определяется генезисом захороненного органического вещества и длительностью торфообразования — нижние горизонты торфа, в случае с наиболее преобразованным  $OB$ , характеризуются максимальной активностью данной группы микроорганизмов (табл. 2). Меняющаяся гидродинамика торфяника, уплотнение и разуплотнение торфа влияет на его органическую часть: продвигающийся водообмен между подстилающими отложениями и торфяной залежью, приток вод разного

характера и сток формирующихся болотных вод за несколько тысячелетий, в частности, может приводить к большей деструкции ОВ нижележащих слоев торфа и росту РОУ в составе болотных вод (табл. 4). А высокая численность разных физиологических групп микроорганизмов в самых нижних интервалах Выдринского болота свидетельствует о жизнеспособном состоянии микробного комплекса на глубине.

Для торфяной залежи характерна высокая численность фосфатмобилизирующих бактерий (ФМБ), которые участвуют в минерализации фосфора, входящего в состав органических и минеральных веществ. Данная группа микроорганизмов способна переводить фосфор в растворимые формы в виде фосфат-аниона (Lambers et al., 2008), что, по-видимому, может способствовать росту  $\text{PO}_4^{3-}$  с глубиной (табл. 4). Максимальная численность ФМБ установлена в низинных торфах и составляет  $88 \text{ КОЕ/г} \times 10^3$  (табл. 2), а минимальная численность наблюдается в самых верхних интервалах торфа —  $5.4 \text{ КОЕ/г} \times 10^3$ . Т.е. характер распределения ФМБ по глубине разреза торфяника зависит от окислительно-восстановительных условий среды и степени доступности минеральных соединений фосфора — верховой (слаборазложившийся) торф является не благоприятной средой для развития данной группы микроорганизмов.

Наиболее информативными для понимания процессов преобразования минерального вещества торфа является послойное распределение численности железоокисляющие (Fe-ОХ) и марганцеокисляющие бактерий (Mn-ОХ). Данная группа микроорганизмов участвует в процессах окисления Fe (II) до Fe (III) и Mn (II) до Mn (IV) из растворенных в болотных водах соединений при участии кислорода. Согласно (Гранина, 2008), основные факторы, влияющие на численность и распределение Fe-ОХ и Mn-ОХ бактерий, это окислительно-восстановительные условия среды, содержание органического вещества в отложениях и наличие растворенных форм Fe и Mn в болотных водах. Железоокисляющие и марганцеокисляющие микроорганизмы активно развиваются только в самых верхних, “окисленных” ( $E_h = +257 \text{ мВ}$ ) слоях торфяника, где их численность составляет до 1800 и 822 КОЕ/г осадка соответственно (табл. 2). Мы предполагаем, что, как и в случае озерных осадков (Гранина, 2008; Юдович, Кетрис, 2014), Fe-ОХ и Mn-ОХ микроорганизмы играют ведущую роль в процессах окисления восстановленных форм железа и марганца в болотных отложениях. Не исключено, что деятельность именно данной группы микроорганизмов способствует существенному росту растворенного Fe (до 2.56 мг/л) в верхних интервалах торфа (табл. 5). Именно в верхних интервалах торфяника методом СЭМ было установлено присутствие в большом количестве гидроксидов Fe

(III), а участие Fe-ОХ микроорганизмов в формировании гидроксидов железа в торфе описано в литературе (Савичев и др., 2019).

Сульфатредуцирующие бактерии (СРБ), участвующие в процессах восстановления  $\text{SO}_4^{2-}$  до  $\text{H}_2\text{S}$  с использованием лабильных компонентов органического вещества играют важную роль в процессах диагенеза торфа (Кизильштейн, 1975; Ковалев, 1985). Данная группа микроорганизмов в небольшом количестве (382–1026 КОЕ/г) установлена только в самых нижних слоях торфяника (табл. 2). Согласно (Trudinger et al., 1972; Иванов, Каравайко, 2004; Юдович, Кетрис, 2011) СРБ способны использовать только низкомолекулярное органическое вещество (прежде всего ацетат, лактат, летучие жирные кислоты и пируват), прошедшее предварительную деграцию сложных органических молекул, катализируемую другими группами микроорганизмов. Это означает, что присутствие в болотных отложениях большого количества слабо разложившегося органического вещества в анаэробных условиях не благоприятствует развитию СРБ, которые требуют более глубокой предварительной деструкции ОВ. Таким образом, масштаб сульфатредукции зависит не от валового содержания ОВ, а от количества легкоусвояемых органических соединений, образовавшихся в результате деятельности других микроорганизмов. В низинных торфах (446–360 см), более высокое содержание зольности (рис. 4) и иной вещественный состав ОВ (рис. 2) способствуют максимально эффективной его “переработке” органотрофными микроорганизмами до низкомолекулярных компонентов (рис. 3), что отражается в присутствии здесь СРБ.

Стоит также отметить, что верховой торф не благоприятен для развития СРБ, т.к. бактериальные ассоциации верховых торфяников значительно беднее как в количественном, так и в качественном отношении по сравнению с низинными торфами (Кизильштейн, 1975; Волкова и др., 2010). Это может отражаться в низкой степени разложения верховых торфов, зависящей от характера деструкции первичного состава ОВ, которая лишает СРБ необходимых органических соединений. Кислые условия среды ( $\text{pH} = 4.0\text{--}4.9$ ) верхового торфа тоже не способствуют развитию СРБ. Так, например, согласно (Волков, 1984) оптимальный интервал значений pH для развития рода *Desulfovibrio* составляет 6.3–8.6 (в общих случаях СРБ развиваются в средах с pH равным 4–10). Поэтому рост значительный pH до 5.6 в низинном торфе может благоприятно сказываться на развитии сульфатредуцирующих микроорганизмов.

Таким образом, изменение концентрации минеральных соединений, интенсивности разложения ОВ, значений pH и  $E_h$  регулирует процессы бактериальной сульфатредукции, что в свою очередь приводит к неравномерному распределению серы

и ее форм по разрезу торфяника (табл. 3). Деятельность СРБ способствует резкому увеличению в низинном торфе валовой серы и восстановленных форм S (II) до максимальных значений (0,33 %). Помимо этого, рост восстановленной серы может быть связан с изменением гидрохимического режима болота и, вероятно, с ростом содержания железа и гумуса в торфе. Так, изменение гидрохимического режима определяет рост содержания сульфатов в болотных водах низинных торфов (табл. 4), что может влиять на интенсивность процессов бактериальной сульфатредукции согласно (Кизильштейн, 1975). Однако, малое количества восстановленных форм S (менее 1 %) косвенно свидетельствует об относительно низкой интенсивности сульфатредукции, что характерно для большинства болот Прибайкалья (Намсараев и др., 2009; Бобров и др., 2011; Леонова и др., 2022), где доминирующим терминальным процессом является метаногенез (Хахинов и др., 2012).

*Распределение химических элементов и аутигенное минералообразование*

**Распределение элементов.** В характере распределения химических элементов по разрезу торфяника можно выделить закономерности связные, как со сменой типа торфа, так и с условиями торфонакопления в голоцене. Рост концентраций Si, Al, Fe, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Zr, La (рис. 4) в низинном торфе является следствием формирования болота в условиях богатого минерального питания, что отразилось в химическом составе болотных вод — увеличение в них суммарного содержания растворенных солей и ряда микроэлементов (табл. 4, 5). Это привело к обогащению минеральной части торфа в интервале 440–360 см рядом химических элементов: Zn (EF = 57,2), Cu (5,8), Ag (22,3), Br (11,9), Se (11,9), Sr (4,1) и Sb (2,2) (рис. 5). Близость залегания подстилающих пород, а также разрушение ряда минералов и фильтрация грунтовых вод через подошвенный горизонт залежи привело к повышению в пробах воды низинных торфов концентраций Si, Al, Fe, Mn, Cu, Zn и Ca, Mg. Так, в условиях повышенной кислотности Al становится подвижным и способен легко переходить в состав болотных вод из твердой фазы торфяников, а восстановительные условия среды способствуют накоплению в болотных водах Fe, Mn, Cu и Zn (Zaccoppe et al., 2007; Скороходова, Савичев, 2013; Иванова и др., 2017). Также, органическое вещество играет большую роль в разрушении структур алюмосиликатных минералов и выносе алюминия (Helmer et al., 1990). Рост концентраций Mn в болотных водах низинного торфа может быть связан с образованием комплексных соединений марганца с органическим веществом гуминового типа (Шварцев и др., 2012).

По мере торфонакопления связь с подстилающими породами постепенно ослабевает

и происходит снижение концентраций химических элементов в зольной части торфа. На начальной стадии формирования мезотрофного болота (360–220 см) в торфе существенно снизились только значения зольности, Si, Ca, Ba, Cu, Zn и La, а концентрации остальных элементов уменьшались незначительно, либо такового уменьшения не произошло (Mn, K, Sb, Br, Sn, Nb, Mo, Ni). Для йода отмечен даже рост его содержаний. Более существенно изменился состав болотных вод (табл. 4, 5). Переход болота на мезотрофную фазу развития совпадает с уменьшением в их составе содержаний PO<sub>4</sub>, Al, Fe, Ni, Ca, Mg. Снижение значений pH способствовало падению концентраций гидрокарбонат иона, вплоть до его полного исчезновения.

Отдельно выделяется средний интервал переходного торфа (220–180 см) для которого характерно значительное изменение в распределении ряда химических элементов (рис. 4). Во это время на болоте произошла деградация древесного яруса и здесь стали господствовать слабооблесенные травяно-бриевые сообщества (рис. 2). Факторы повышения зольности и плотности торфа при доминировании зеленых мхов в начале атлантической фазы голоцена (~7.3–6.5 тыс. л. н.) указывают на тенденцию похолодания и роста увлажнения, что характеризуется условиями близкими к условиям лесотундры. Это привело к резкому увеличению глинистых частиц в питающих водах. Рост зольности на фоне похолодания указывает на повышение водности болота и его промывной характер, что привело к росту содержаний Si, Al, Br, Sn, Rb, Ba, Y и образованию торфов не нормальной зольности.

В иной геохимической обстановке происходило образование верхней части переходного торфа (180–48 см) — в условиях существенного снижения минерального питания, указывающего на естественный ход торфонакопления с образованием нормальнозольных торфов. Это привело к падению зольности и содержания ряда химических элементов (Al, Ca, Sr, Br, K, Mn, Zn и Cu), что указывает на наметившийся тренд перехода болота к олиготрофному типу. Изменение регионального климата в период 6.5–2.3 тыс. л. н., который из влажного и теплого сменялся более холодным и континентальным (Bobrov et al., 2023), привело к смене растительных сообществ в районе Выдринского болота. Согласно (Шарова и др., 2015) около 6.8–6 тыс. л. н. в районе исследования завершилось оптимальное время для расцвета влажных пихтовых и еловых лесов, произошла коренная перестройка структуры ландшафтов и состава растительного покрова. Данное изменение и отразилось в характере накопления ряда химических элементов, особенно заметное по распределению K, Mn и Br (рис. 4).

Переход болота на олиготрофную стадию развития (48–0 см) совпадает со значительным увеличением на глубине 48–23 см средних содержаний Fe

(до 0.36 %), Ca (до 0.29 %) и Sr (с 9.27 до 22.77 мг/кг), а также — Si, Al, Zr, Y (рис. 4). Возрастание зольности и указанных химических элементов, несмотря на переход болота на олиготрофную стадию развития и снижение минерализации болотных вод (табл. 4, 5), обусловлено, возможно, воздушным поступлением минеральных веществ, не повышающих трофность болотных субстратов. Выше по разрезу (23–0 см) отмечается закономерное снижение зольности и валовых содержаний Si, Al, Zr, Sr, Fe и Ca, характерное для олиготрофных болот и их естественного развития. Сходство в накоплении Fe и Ca в верховом торфе обусловлено преимущественно атмосферным питанием болота (Архипов, Бернатонис, 2013).

Заметное увеличение содержаний Mn в верхних 15-ти см торфа может указывать на резкую смену окислительно-восстановительных условий среды, которые определяют поведение данного элемента в профиле торфяника, т.к. марганец наиболее чувствительный к смене значений Eh (Ефремова и др., 2003; Юдович, Кетрис, 2014). Это приводит к различию в поведении Fe и Mn в верхних интервалах — снижение валовых значений железа в торфе и увеличение растворенного Fe в болотных водах с 0.71 до 2.56 мг/л на фоне довольно низких содержаний Mn 0.008–0.021 мг/л (табл. 5). Стоит также отметить рост в верхней части профиля торфяника концентраций Zn (с 6 до 43 мг/кг), что может быть следствием связывания его в кислородных условиях с менее гумифицированным органическим веществом и/или образование неустойчивых связей Zn с гуминовыми кислотами (Zaccone et al., 2007).

Также рост содержаний Mn и Zn может быть обусловлен фактором воздушной миграции (Архипов, Бернатонис, 2015), т.е. связан с антропогенным воздействием на болотную экосистему в XX и XXI веках. Такое воздействие подтверждается ростом концентраций Hg (0.055 мг/кг), Pb (4.3 мг/кг) и As (6.2 мг/кг) в верхних горизонтах торфа (рис. 4). Таким образом, вследствие современного загрязнения атмосферы, обусловленного проложенной в 1 км от объекта исследования автодорогой, сжиганием топлива в промышленных центрах, благоприятными розами ветров, происходит поступление и осаждение группы халькофильных элементов (Zn, Hg, Pb, As) в приповерхностных горизонтах торфяной залежи. Увеличение содержаний K до 0.29 % в интервале 15–0 см свидетельствует о возросшем количестве атмосферного аэрозоля в XX и XXI веках. Еще одним локальным источником привноса в атмосферу халькофильных элементов являются учащающиеся за последнее столетие лесные пожары на юго-восточном побережье оз. Байкал (Ходжер, 2005).

**Минералы Fe.** Для исследованного торфяника характерно образование различных минералов железа — гидро- и окислы Fe, сидерит, вивианит,

сульфиды. Наблюдается смена вниз по разрезу ассоциаций аутигенных минеральных фаз железа (рис. 6): верховые торфа характеризуются развитием оксидов и гидроксидов, для переходных торфов отмечается присутствие гидроксидов и фосфатов Fe (в нижней части), низинная часть торфяной залежи характеризуется присутствием уже карбонатов и сульфидов Fe. Т.е. изменение окислительно-восстановительных условий среды (вследствие микробиологических процессов) вниз по разрезу залежи торфа приводит к смене ассоциаций минеральных новообразований — главным образом снижение доли оксидов, гидроксидов Fe и появление вивианита. Так как при всей совокупности находящихся в торфах химических компонентов, в первую очередь, образуются фосфаты железа, поскольку произведение растворимости для вивианита ниже произведения растворимости для сидерита или ферригидрита (Лукашев и др., 1971; Ковалев, 1985). Фосфаты железа в материале торфа Выдринского болота встречаются в виде псевдоморфоз по растительным остаткам и приурочены к скоплениям минерального вещества (рис. 6а). Присутствие данных минералов тяготеет к нижним интервалам переходного торфа (280–260 и 320–300 см) и нередко фосфаты железа встречались совместно с гидроксидами Fe (III).

Источниками фосфора для образования фосфатов железа в исследованном торфянике может быть:

1. Разложение растительных остатков в ходе торфообразования и инфильтрация растворов, содержащих  $\text{PO}_4^{3-}$ , из верхнего жизнедеятельного горизонта вглубь торфяника.

2. Поступление фосфора с болотными водами из подстилающих торфяник органо-минеральных отложений. При этом согласно (Лукашев и др., 1971; Ковалев, 1985) количество вивианита в торфе определяется главным образом фосфатным ионом, а не ионом железа, который будет находиться в избытке (для Выдринского болота — до 2.6 мг/л). Поэтому значительный рост в болотных водах  $\text{PO}_4^{3-}$  вниз по разрезу торфяника с 0.007 до 0.198 мг/л (табл. 4) создает благоприятные условия для образования фосфатов железа. Образование аутигенного вивианита в торфе может происходить по следующей схеме (Шерышева, Морозов, 2012): накопление ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в болотных водах → образование аморфных соединений двухвалентного железа (центров кристаллизации) → выпадение нерастворимого минерального осадка. Данные физико-химического моделирования подтверждают, что с глубиной в болотных водах начинает доминировать восстановленная форма железа —  $\text{Fe}^{2+}$  (табл. 6).

В процессе осаждения фосфатов железа несомненна роль микроорганизмов, особенно в извлечении фосфора из оторфованных растительных остатков и переводе его

в реакционноспособное состояние. Так, в интервалах торфа, где было установлено присутствие фосфатов Fe (320–300 см), значительно возрастает численность фосфатмобилизирующих бактерий (табл. 2), которые способны переводить минеральный и органический фосфор в его растворимые формы в виде  $\text{PO}_4^{2-}$  (Lambers et al., 2008).

Ниже по разрезу (430–390 см) было установлено присутствие единичных хлопьевидных микрочастиц сидерита размерностью 4–6 мкм (рис. 6б). Сидерит располагался на поверхности растительных остатков, часто включал в свой состав примесь Mn (до 3 %) и Ca (до 4 %). Элементный анализ сидерита показал повышенное содержание марганца по сравнению с оксидами и гидроксидами железа. Согласно (Лукашев и др., 1971) образование твердой сидеритовой фазы в болотах возможно при частичной потере  $\text{CO}_2$  в более глубоких интервалах торфа. Также, как мы предполагаем, аутигенному образованию сидерита способствует снижение кислотности среды, появление в составе болотных вод гидрокарбонат-иона (табл. 4) и рост доли  $\text{FeHCO}_3^+$ , по данным физико-химического моделирования (табл. 6). Таким образом, смена химического состава болотных вод по глубине разреза торфяных отложений, выраженная в росте концентраций  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  (табл. 4), привела, в свою очередь, к изменению форм нахождения ряда растворенных химических элементов: прежде всего Fe, а также Cu, Zn.

В слоях низинного торфа, лежащих в непосредственной близости от органо-минеральных отложений (440–435 см), обнаружено присутствие

сульфидов железа, которые представляют собой аморфные хлопьевидные частицы микронной размерности (рис. 6в). Образование сульфидов железа по большей части не характерно для условий олиготрофных болот и относится почти исключительно к низинным типам торфа (Кизильштейн, 1975). Недостаточное количество сульфатов в болотных водах, отсутствие “доступного” органического вещества и высокая кислотность среды являются сдерживающим фактором для развития процесса сульфидообразования в Выдринском болоте, что ограничивает накопление сульфидной серы в торфянике (табл. 3). По-видимому, только в самых нижних интервалах торфа создаются благоприятные условия для сульфидообразования, которые выражаются в росте pH, валового содержания Fe в зольной части торфа (рис. 4, 5) и концентраций  $\text{SO}_4^{2-}$  в болотных водах до 12.2 мг/л (табл. 4). Однако низкая интенсивность бактериальной сульфатредукции не приводит к образованию пирита, конечного продукта превращения бактериального сероводорода (Волков, 1984). Обнаруженные нами минералы представляют собой сульфиды железа (II) следующего состава: Fe (42), S (19), O (37 мас. %), что предположительно является гидротроилитом. Почти полное отсутствие сульфидов железа в торфе можно объяснить также прочным связыванием реакционных форм Fe в металлоорганические комплексы с гуминовыми и фульвокислотами (Иванова и др., 2017), которое приводит в условиях присутствия в среде бактериального  $\text{H}_2\text{S}$  к формированию еще и сульфидов Cu, Zn, о чем будет сказано ниже.

**Таблица 6.** Долевое распределение (%) химических форм элементов в болотных водах

Форма элемента	0–10 см	140–150 см	230–240 см	430–440 см
<b>C</b>				
$\text{HCO}_3^-$	0	0	92.97	95.67
$\text{CO}_2^0$	4.33	8.96	2.13	1.98
$\text{CO}_3^{2-}$	0	0	0.71	0.3
$\text{H}_2\text{CO}_3^0$	95.67	91.04	4.19	2.05
<b>Fe</b>				
$\text{Fe}^{2+}$	45.88	76.86	83.85	81.06
$\text{Fe}(\text{OH})_3^0$	54.12	23.14	11.02	7.81
$\text{FeHCO}_3^+$	0	0	5.13	11.13
<b>Mn</b>				
$\text{Mn}^{2+}$	98.94	99.37	99.7	99.82
$\text{MnOH}^+$	0.13	0.13	0	0.11
$\text{MnSO}_4^0$	0.93	0.5	0.3	0.07
<b>Cu</b>				
$\text{Cu}^{2+}$	91.97	79.07	40.86	35.11
$\text{CuHCO}_3^+$	8.03	20.93	59.14	64.89
<b>Zn</b>				
$\text{Zn}^{2+}$	90.75	84.29	50.97	32.12
$\text{ZnHCO}_3^+$	9.25	15.71	49.03	67.88

**Таблица 7.** Распределение и размер (мкм) микрочастиц Cu и Zn в торфянике Выдринский

Глубина, см	Cu			Zn					
	Сумма	<500	>500	Сумма	150	200	250	300	500
320–325	67	67	0	51	45	4	1	1	0
365–370	764	739	25	805	387	296	102	15	5
390–395	748	701	47	723	189	239	179	82	34
430–435	279	279	0	101	90	8	2	1	0
435–440	5	4	1	6	3	2	0	1	0
440–445	2	2	0	4	3	1	0	0	0
445–450	0	0	0	1	1	0	0	0	0

Примечания. Количество частиц дано в навеске торфа массой 150 мг.

Можно заключить, что оксиды и гидроксиды Fe, вивианит, сидерит и гидротроилит — это члены одного минералогического ряда, в пределах которого они связаны между собой через режим кислотности, углекислого газа и водородного показателя. Т.е. в условиях неустойчивости болотной системы процесс формирования минералов Fe близок к начальным стадиям диагенеза. О незавершенности процессов минералообразования в торфянике свидетельствуют гелеобразное агрегатное состояние минеральных масс, псевдоморфозы, отсутствие четко выраженной структуры кристаллов.

**Аномальные проявления концентраций Cu и Zn.** Нижние интервалы торфа (432–428 см) характеризуются аномально высокими содержаниями Cu и Zn на уровне 500 и 600 мг/кг соответственно (рис. 4), а коэффициенты обогащения (EF) подтверждают интенсивное накопление в данном интервале Cu (EF = 5.8) и Zn (57.2) (рис. 5). В подстилающих торф минеральных отложениях содержания Cu и Zn снижаются до 39.5 и 81.2 мг/кг соответственно. Сцинтилляционный эмиссионный спектральный анализ показал, что Cu и Zn накапливаются в виде микрочастиц размерностью от 150 до 500 мкм, при этом количество частиц резко уменьшается в подстилающих торфяник минеральных отложениях (табл. 7).

Источником поступления данных элементов мог быть значительный поверхностный сток до 11 тыс. л. н. (Bobrov et al., 2023), особенно в периоды непродолжительных потеплений молодого дриаса (Bezrukova et al., 2011). Похолодание ~12 тыс. л. н. (Bobrov et al., 2023), вызывающее промораживание торфяника, могло приводит к нарушению внутризалежного водообмена — в результате избыточная вода, насыщенная минералами, также могла формировать неконституционную, балластную часть зольной части торфа. Все это приводило к накоплению Cu и Zn в материале торфа в условиях кислой среды и восстановительной обстановки, т.к. данные элементы являются активными водными мигрантами в коллоидной, взвешенной и растворенной формах (Скорородова, Савичев, 2013). Согласно (Геворгян и др., 2018), сорбционная емкость

торфа по цинку довольно высокая и составляет 14 мг/г, поэтому данные элементы при постоянном (и достаточном) поступлении “извне” могли интенсивно накапливаться в торфянике. Существенное накопление Cu и Zn в слое торфа 432–428 см приводило, по-видимому, к последующему выщелачиванию данных элементов в болотную воду вышележащих интервалов, по мере нарастания торфяной залежи, что способствовало росту концентраций растворенного Cu (до 0.84 мг/л) и Zn (0.21 мг/л) в слое 400–390 см (табл. 5).

Деятельность сульфатредуцирующих бактерий могла вносить дополнительный вклад в накопление данных элементов (Бобров и др., 2011; Богуш и др., 2019). В восстановительных условиях среды при разложении ОВ группами органотрофных, ДНБ, ФМБ, АМ микроорганизмов и при участии СРБ медь и цинк образует сульфиды на поверхности сфагнома (рис. 7). Исследования показывают (Gstoettner, Fisher, 1997) пассивную биоаккумуляцию Zn как живым, так и уже отмершим сфагновым мхом, который активно концентрирует данный метал из болотных вод. Известно (Буторова и др., 2010), что СРБ рода *Desulfovibrio* способны при наличии в субстрате  $Cu^{2+}$  образовывать сульфиды меди — ковеллин ( $CuS$ ) и халькоцит ( $Cu_2S$ ). Таким образом, сфагнум может служить неким сорбционным центром (Ларгин, Трошичева, 1966), стягивая на себя ионы  $Zn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ , где далее, под действием бактериального сероводорода, возможно образование аутигенных сульфидов.

Однако, высокие значения Cu и Zn в интервале 440–360 см являются в первую очередь отражением характерных условий торфонакопления, а микробная деятельность приводила только к еще большему концентрированию Cu и Zn на локальных участках торфа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Преобразование органического вещества торфа Выдринского болота происходит, в основном, в анаэробных, восстановительных условиях. Верховой торф, сложенный из сфагновых мхов,

показывает наименьшую преобразованность ОВ, что выражается в присутствии низкотемпературных пиков (лабильные компоненты ОВ) в составе пирограмм. Отмечается постепенное сглаживание форм пирограмм и исчезновение низкотемпературных пиков с глубиной. Пиролиз показал, что органическое вещество переходного и низинного торфа уже не содержит в своем составе лабильных белково-углеводных веществ. В целом, пирограммы торфа не имеют четко выраженных высокотемпературных пиков, “зачатков” макромолекулярной структуры керогена (преобразованное ОВ).

Высокая численность аммонифицирующих и нитрифицирующих микроорганизмов в верхних горизонтах торфа свидетельствует о присутствии здесь азотсодержащих органических веществ, способных вовлекаться в процессы аммонификации. В более глубоких горизонтах торфа в анаэробных условиях ведущую роль в цикле азота начинают играть денитрифицирующие бактерии. Железо- и марганецоксилирующие микроорганизмы участвуют в процессах окисления восстановленных форм Fe и Mn в самых верхних горизонтах болотных отложений в аэробных условиях. Характер распределения фосфатмобилизирующих бактерий в торфе зависит от окислительно-восстановительных условий среды и степени доступности минеральных соединений фосфора, которое выражается в росте численности данной группы микроорганизмов в средних и нижних слоях торфа, что способствует формированию здесь фосфатов Fe. Деятельность сульфатредуцирующих бактерий приводит к образованию аутигенных сульфидов железа, меди и цинка в самых нижних интервалах торфа. Малое количество S (II) косвенно свидетельствует об относительно низкой интенсивности процессов бактериальной сульфатредукции. Высокая численность органотрофных микроорганизмов по всему разрезу торфяника указывает на то, что биогеохимические процессы цикла углерода охватывают всю толщу торфяной залежи. Высокая численность большинства физиологических групп микроорганизмов в самых нижних интервалах торфа свидетельствует о жизнеспособном состоянии микробного комплекса на глубине.

Для низинного типа торфа характерно увеличение Si, Al, Fe, Ca, Sr, Ba, Zr, La, что является следствием формирования болота в условиях богатого минерального питания, которое выражается в химическом составе болотных вод — рост суммарного содержания основных ионов и ряда микроэлементов (Al, Fe, Mn, Sr). Нижние слои имеют достаточно высокие содержания Cu (500) и Zn (600 мг/кг), обусловленные значительным поверхностным стоком на начальных этапах образования болота. В зольной части переходного торфа отмечается снижение содержания Si, Fe, Sr, Br, K Si, Ca, Ba, Cu, Zn и La, которое отражает постепенное ослабевание связи торфяной

залежи с подстилающими породами и указывает на переход болота к верховому типу, что приводит к уменьшению в составе болотных вод содержания  $PO_4$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ , Al, Fe, Ni, Ca, Mg. Переход Выдринского болота на олиготрофную стадию развития ознаменовался увеличением Si, Al, Fe, Ca, Sr, обусловленного поступлением минеральных веществ, путем эолового привноса. Олиготрофная стадия характеризуется падением содержания большинства химических элементов. В приповерхностном горизонте торфа отмечается увеличение содержания K, Mn, Zn, Hg, Pb и As, что связано с ростом запыленности атмосферы и антропогенным воздействием на болотную экосистему в XX и XXI веках.

Вниз по разрезу торфяника происходит смена ассоциаций аутигенных минеральных фаз железа, что связано с изменением окислительно-восстановительных условий среды. Олиготрофная толща характеризуется развитием оксидов и гидроксидов Fe, для переходных торфов отмечается присутствие гидроксидов и фосфатов Fe, а эвтрофная часть торфяной залежи характеризуется присутствием уже карбонатов и сульфидов Fe. Оксиды и гидроксиды Fe, вивианит, сидерит и гидротроилит обнаруженные в торфе — это члены одного минералогического ряда, в пределах которого они связаны между собой через режим кислорода, углекислого газа и водородного показателя. В условиях неустойчивости болотной системы процесс формирования минералов Fe близок к начальным стадиям диагенеза, что выражается в незавершенности процессов минералообразования, о котором свидетельствует гелеобразное агрегатное состояние минеральных масс, псевдоморфозы, отсутствие четко выраженной структуры кристаллов.

*Авторы выражают благодарность д.г.-м.н. С. К. Кривоногову за организацию и проведение буровых работ, к.ф.-м.н. В. Н. Меленевскому за помощь в интерпретации данных пиролитического анализа, научному редактору М. И. Дину и анонимным рецензентам за ценные замечания и предложения.*

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 11-05-00655 А и № 18-35-00072 мол.а. Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (проект № 122041400193–7) в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН и государственного задания Института мониторинга климатических и экологических систем СО РАН (проект № 121031300155-8).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Архипов В. С., Маслов С. Г. (1998) Состав и свойства типичных видов торфа центральной части Западной Сибири. *Химия растительного сырья*. 4, 9–16

- Архипов В. С., Бернатонис В. К. (2013) Распределение кальция и железа в вертикальном профиле торфяных залежей таежной зоны Западной Сибири. *Известия Томского политехнического университета. Гидрология.* **323** (1), 173–178.
- Архипов В. С., Бернатонис В. К. (2015) Распределение марганца в торфяных залежах Томской области. *Известия Томского политехнического университета.* **326** (7), 27–35.
- Бамбалов Н. Н. (2013) Соотношение биотических и абиотических процессов при формировании торфяных и сапропелевых отложений. *Междисциплинарный научный и прикладной журнал "Биосфера"*. **5** (2), 211–222.
- Бобров В. А., Богущ А. А., Леонова Г. А., Краснобаев В. А., Аношин Г. Н. (2011) Аномальные проявления концентраций цинка и меди в торфянике верхового болота Южного Прибайкалья. *ДАН.* **439** (6), 784–788.
- Богущ А. А., Бобров В. А., Климин М. А., Бычинский В. А., Леонова Г. А., Кривоногов С. К., Кондратьева Л. М., Прейс Ю. И. (2019) Особенности формирования отложений и концентрирования элементов в профиле торфяника Выдринский (южное Прибайкалье). *Геология и геофизика.* **60** (2), 194–208.
- Бубина А. Б. (2010) Характеристика микрофлоры торфов эвтрофного болота. *Вестник ТГПУ.* **93** (3), 142–148.
- Буторова О. П., Козлова А. В., Герасимчук А. Л. (2010) Образование сульфидов меди *Desulfovibrio* sp. R2 в оптимальных температурных условиях. *Вестник Томского государственного университета. Биология.* **2**, 19–28.
- Веретенникова Е. Э. (2013) Содержание и распределение химических элементов в торфах южнотаежной подзоны Западной Сибири. *География и природные ресурсы.* **2**, 89–95.
- Веретенникова Е. Э., Курьина И. В., Дюкарев Е. А., Головацкая Е. А., Смирнов С. В. (2021) Геохимические особенности торфяных залежей олиготрофных болот южно-таежной зоны Западной Сибири. *Геохимия.* **66** (6), 562–576.
- Veretennikova E. E., Kuryina I. V., Dyukarev E. A., Golovatskaya E. A., Smirnov S. V. (2021) Geochemical Features of Peat Deposits at Oligotrophic Bogs in the Southern Taiga Subzone of West Siberia. *Geochem. Intl.* **59** (6), 618–631.
- Волков И. И. (1984) Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 272 с.
- Волкова Е. М., Головченко А. В., Самощенко Н. В., Музафаров Е. Н. (2010) Микробиологическая характеристика торфов Тульской области. *Известия Тульского государственного университета. Естественные науки.* **1**, 204–214.
- Вишнякова Е. К., Миронычева-Токарева Н. П., Косых Н. П. (2012) Динамика разложения растений на болотах Васюганья. *Вестник ТГПУ.* **7** (122), 87–93.
- Вышемирский В. С., Ямковская Л. С. (1992) К диагенезу органического вещества. Новосибирск, 76 с.
- Геворгян С. А., Айрапетян С. С., Мартиросян Д. А. (2018) Определение сорбционной емкости торфа по Sr, Zn и Fe. *Химический журнал Армении.* **71** (1–2), 62–67.
- Головацкая Е. А., Никонова Л. Г. (2013) Разложение растительных остатков в торфяных почвах олиготрофных болот. *Вестник Томского государственного университета. Биология.* **3** (23), 137–151
- Гранина Л. З. (2008) Ранний диагенез донных осадков озера Байкал. Новосибирск: Академическое изд-во "Гео", 156 с.
- Ефремова Т. Т., Ефремов С. П., Кущеногий К. П., Онучин А. А., Переседов В. Ф. (2003) Биогеохимия Fe, Mn, Cr, Ni, Co, Ti, V, Mo, Ta, W, U в низинном торфянике на междуречье Оби и Томи. *Почвоведение.* **5**, 557–567.
- Иванова Е. С., Харанжевская Ю. А., Миронов А. А. (2017) Латеральное распределение и миграция химических элементов в водах болот бассейнов рек Бакчар и Икса (западная Сибирь). *Вестник Московского университета. Серия 5. География.* **4**, 55–64.
- Иванов М. В., Каравайко Г. И. (2004) Геологическая микробиология. *Микробиология.* **73** (5), 581–597.
- Инишева Л. И., Головченко А. В., Сергеева М. А. (2015) Биохимические процессы и газовый режим болот разного генезиса. *Сибирский экологический журнал.* **22** (4), 570–582.
- Карпов И. К. (1981) Физико-химическое моделирование в геохимии. Новосибирск, Наука, 246 с.
- Кизильштейн Л. Я. (1975) Генезис серы в углях. Р-Дону: Изд-во РГУ, 200 с.
- Ковалев В. А. (1985) Болотные минералого-геохимические системы. Минск: Наука и техника, 327 с.
- Козловская Л. С., Медведева В. М., Пьявченко Н. И. (1978) Динамика органического вещества в процессе торфообразования. Л.: Наука, 176 с.
- Ларгин И. Ф., Трошичева Т. В. (1966) Вторичные минеральные образования в растениях-торфообразователях. Калинин: Калининский политехнический институт.
- Лиштван И. И., Король Н. Т. (1975) Основные свойства торфа и методы их определения. *Минск: Наука и техника*, 319 с.
- Лиштван И. И., Базин Е. Т., Гамаюнов Н. И., Тереньтьев А. А. (1989) Физика и химия торфа. М.: Недра, 304 с.
- Леонова Г. А., Мальцев А. Е., Айсуева Т. С., Бобров В. А., Меленевский В. Н., Бычинский В. А., Мирошниченко Л. В. (2022) Геохимия раннего диагенеза болотных отложений на примере голоценового разреза торфяника Дулиха (Восточное Прибайкалье). *Геология и геофизика.* **63** (6), 830–850.
- Лукашев К. И., Ковалев В. А., Жуховицкая А. Л., Хомич А. А., Генералова В. А. (1971) Геохимия озерно-болотного литогенеза. М.: Наука и техника, 280 с.
- Меленевский В. Н., Леонова Г. А., Бобров В. А., Каширцев В. А., Кривоногов С. К. (2015) Трансформация органического вещества в голоценовых осадках

- озера Очки (Южное Прибайкалье) по данным пиролиза. *Геохимия*. **60** (10), 925–944.
- Melenevskii V. N., Leonova G. A., Bobrov V. A., Kashirtsev V. A., Krivonogov S. K. (2015) Transformation of Organic Matter in the Holocene Sediments of Lake Ochki (South Baikal Region): Evidence from Pyrolysis Data. *Geochem. Int.* **53** (10), 903–921.
- Меленевский В. Н., Климин М. А., Толстокоров С. В. (2019) Диагенез органического вещества торфа по данным пиролиза Рок Эвал. *Геохимия*. **64** (2), 206–211.
- Melenevskii, V.N., Klimin, M.A., Tolstokorov, S.V. (2019) Diagenesis of Organic Matter in Peat: Rock–Eval Pyrolysis Data. *Geochem. Int.* **57** (2), 227–231.
- Намсараев Б. Б., Хахинов В. В., Турунхаев А. В. (2009) Болотные экосистемы перешейка полуострова Святой Нос. *География и природные ресурсы*. **4**, 66–71.
- Намсараев Б. Б., Земская Т. И. (2000) Микробиологические процессы круговорота углерода в донных осадках озера Байкал. Новосибирск: Изд-во СО РАН филиал “Гео”, 154 с.
- Раковский В. Е., Пигулевская Л. В. (1978) Химия и генезис торфа. М.: Недра, 231 с.
- Савельева А. В., Юдина Н. В., Инишева Л. И. (2010) Состав гуминовых кислот торфов разной степени гумификации. *Химия твердого топлива*. **5**, 21–25.
- Савичев О. Г. (2015) Геохимические показатели болотных вод в таежной зоне Западной Сибири. *Известия РАН. Серия географическая*. **4**, 47–57.
- Савичев О. Г., Шмаков А. В. (2012) Вертикальная зональность и внутригодовые изменения химического состава вод Тимирязевского болота (Томск, Западная Сибирь). *Известия Томского политехнического университета*. **320** (1), 156–172.
- Савичев О. Г., Гусева Н. В., Куприянов Е. А., Скороходова А. А., Ахмед-Оглы К. В. (2013) Химический состав вод Обского болота (Западная Сибирь) и его пространственные изменения под влиянием сбросов загрязняющих веществ. *Известия Томского политехнического университета*. **323** (1), 168–172.
- Савичев О. Г., Наливайко Н. Г., Рудмин М. А., Мазуров А. К. (2019) Микробиологические условия распределения химических элементов по глубине торфяной залежи в экосистемах восточной части Васюганского болота (Западная Сибирь). *Известия Томского политехнического университета*. **330** (9), 184–194.
- Семенов Е. И. (2002) Минералогический справочник. М.: ГЕОС, 214 с.
- Сергеева М. А., Инишева Л. И. (2008) Биохимические процессы в олиготрофных торфяных залежах Васюганского болота. *Вестник ТГПУ*. **4** (78), 57–63.
- Скороходова А. А., Савичев О. Г. (2013) Содержания и формы миграции меди и цинка в природных водах васюганского болота. *Вестник Томского государственного университета*. **368**, 166–172.
- Хахинов В. В., Намсараев Б. Б., Доржиева Г. С., Бурюхаев С. П. (2012) Гидрохимическая и микробиологическая характеристики болотных экосистем перешейка полуострова Святой Нос (озеро Байкал). *География и природные ресурсы*. **4**, 65–71.
- Ходжер Т. В. (2005) Исследование состава атмосферных выпадений и их воздействия на экосистемы Байкальской природной территории: автореф. дис. ... докт. географических наук. Москва: ИСЭМ СО РАН, 12–28.
- Чудненко К. В. (2010) Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск, Академическое издательство “Гео”, 287 с.
- Шарова О. Г., Безрукова Е. В., Летунова П. П. (2015) Растительность и климат Танхойской подгорной равнины (южное побережье оз. Байкал) в позднеледниковье и голоцене. *Известия Иркутского Государственного Университета*. **11**, 86–102.
- Шварцев С. Л., Серебренникова О. В., Здвижков М. А., Савичев О. Г., Наймушина О. С. (2012) Геохимия болотных вод нижней части бассейна Томи (юг Томской области). *Геохимия*. **50** (4), 403–417.
- Shvartsev S. L., Serebrennikova O. V., Zdvizhkov M. A., Savichev O. G., Naimushina O. S. (2012) Geochemistry of wetland waters from the lower Tom basin, Southern Tomsk oblast. *Geochem. Int.* **50** (4), 367–380.
- Шерышева Н. Г., Мороз В. П. (2012) Динамика образования вивианита в накопительных культурах метанотрофных и водородокисляющих бактерий в процессе анаэробного Fe(III) восстановления. *Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии*. **21** (3), 16–24.
- Юдович Я. Э., Кетрис М. П. (2011) Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 742 с.
- Юдович Я. Э., Кетрис М. П. (2014) Геохимия марганца. Изд-во: Геопринт, Сыктывкар, 540 с.
- Bezrukova E. V., Tarasov P. E., Kulagina N. V., Abzaeva A. A., Letunova P. P., Kostrova S. S. (2011) Palynological study of Lake Kotokel’ bottom sediments (Lake Baikal region). *Russian Geology and Geophysics*. **52** (4), 458–465
- Bobrov V. A., Maltsev A. E., Krivonogov S. K., Preis Yu. I., Klimin M. A., Leonova G. A. (2023) Peatland history under post-glacial climate changes in the southern Baikal region: Biogeochemical evidence from the Vydrino Bog (Tankhoi piedmont plain). *Quaternary Int.* **672** (30), 14–29
- Geostandards Newsletter. (1994) Elsevier, Netherland, Special Issue XVIII, 53.
- Goldstein G. I., Newbury D. E., Echlin P., Joy D. C., Fiori C., Lifshin E. (1981) Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. New York: Plenum Press, 235 p.
- Gstoettner E. M., Fisher N. S. (1997) Accumulation of Cadmium, Chromium, and Zinc by the Moss Sphagnum Papillosum Lindl. *Water, Air, & Soil Pollution*. **93**, 321–330.
- Helmer E. H., Urban N. R., Eisenreich S. J. (1990) Aluminum geochemistry in peatland waters. *Biogeochemistry*. **9** (3), 247–276.
- Lambers H., Chapin F. S., Pons T. L. (2008) Plant Physiological Ecology. Second Edition. Springer, 605 p.
- Leonova G. A., Maltsev A. E., Melenevsky V. N., Krivonogov S. K., Kondratyeva L. M., Bobrov V. A., Suslova M. Y. (2019) Diagenetic transformation of organic



УДК 550.424+552.142+551.21/24

## СУБАКВАЛЬНАЯ РАЗГРУЗКА ФЛЮИДОВ НА ДНЕ ОЗ. БАЙКАЛ: СОСТАВ, ИСТОЧНИКИ И ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ В ПРЕДЕЛАХ СТРУКТУРЫ МГУ

© 2024 г. Т. В. Погодаева<sup>a, \*</sup>, Г. Г. Ахманов<sup>b, \*\*</sup>, Н. А. Онищук<sup>a</sup>,  
О. В. Шубенкова<sup>a</sup>, А. В. Хабуев<sup>a</sup>, О. М. Хлыстов<sup>a, \*\*\*</sup>

<sup>a</sup>Лимнологический институт СО РАН, ул. Улан-Баторская, д. 3, г. Иркутск, 664033 Россия

<sup>b</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, геологический факультет,  
ул. Ленинские горы, д. 1, г. Москва, 119991 Россия

\*e-mail: tatyana@lin.irk.ru; \*\*e-mail: akhmanov@geol.msu.ru; \*\*\*e-mail: oleg@lin.irk.ru

Поступила в редакцию 27.11.2023 г.

После доработки 27.03.2024 г.

Принята к публикации 24.04.2024 г.

Проведены геохимические исследования донных отложений структуры МГУ, расположенной в Средней котловине оз. Байкал на глубине 1380 м, на крупном разломе Гидратный. Представлено первое подробное исследование пространственного изменения качественного и количественного состава поровых вод. Впервые представлены данные по содержанию Li, V и Sr в поровой воде донных отложений. Установлено, что в пределах структуры МГУ идет активная разгрузка флюидов, и основные пути приповерхностной миграции приурочены к вершинам холмов структуры на опущенном блоке разлома. Разгружающиеся воды сильно минерализованы (до 2900 мг/л), обнаруживая самую высокую минерализацию, когда-либо встречавшуюся в отложениях оз. Байкал, значительно обогащены Mg, Li, V и Sr, но обеднены K. Генезис вод связывается с процессами аутигенного образования и иллитизацией смектитов на глубине осадочного разреза от 1 до 2.5 км. Максимальные значения концентрационных градиентов регистрируются в поровых водах отложений западного холма, что, возможно, свидетельствует о постепенном смещении центра активности флюидного потока вдоль разлома на запад.

**Ключевые слова:** структуры фокусированной разгрузки, донные отложения, поровые воды, химический состав, миграция флюидов, оз. Байкал

DOI: 10.31857/S0016752524080056, EDN: IYTLNO

### ВВЕДЕНИЕ

Подводные структуры фокусированной разгрузки флюидов (грязевые вулканы, газовые сипы, пок-марки) встречаются по всему миру (Milkov, 2000; Dimitrov, 2002; Kopf, 2002). Они формируются вдоль активных или пассивных континентальных окраин, там, где отложения быстро накапливаются, или в регионах подверженных тектоническому напряжению, и/или образованию углеводородов, там, где в отложениях создается избыточное давление, необходимое для вытеснения в придонную воду глубинных флюидов — осадочных жидкостей, насыщенных газом, преимущественно метаном (Judd and Hovland, 2007; Suess, 2018). Важными путями восходящей миграции флюидов служат разломы и трещины. Структуры широко распространены вдоль активных континентальных окраин: Каскадии (Rudebusch et al., 2023), у берегов Коста-Рики (Han et al., 2004), Чили (Scholz et al., 2013), Пакистана (Chen et al., 2024), Японии (Kawada et al., 2014; Ijiri et al., 2023), Новой Зеландии (Turco et al., 2022), в Средиземном море (Shuhui et al., 2021), Охотском

(Sygbu et al., 2024) и Южно-Китайское море (Ai et al., 2022). Структуры также наблюдаются вдоль пассивных склонов внутренних и окраинных морей: Черного моря (Artemov et al., 2019), Балтийского моря (Pimenov et al., 2008), Баренцева моря (Milkov et al., 2004), моря Лаптевых (Varanov et al., 2020), Японского моря у берегов Южной Кореи (Kim et al., 2024). С начала 1900-х годов они широко исследуются во всем мире (Mazzini and Etiope, 2017).

Озеро Байкал, древнейшее и самое глубокое озеро в мире, расположено в центре тектонически-активной рифтовой зоны. Приуроченность к тектоническим разломам, крутые склоны, большая глубина, многокилометровая толща осадков, обогащенных органическим веществом ( $C_{орг}$  1.5–2.5 %), создает условия, аналогичные континентальным окраинам океана. Соответственно, сформировавшаяся углеводородная система оз. Байкал также во многом похожа на морские углеводородные системы (Aloisi et al., 2019). К настоящему времени на дне оз. Байкал закартировано 60 структур фокусированной разгрузки флюидов, представляющих собой грязевые вулканы, гидратные холмы, газовые

сипы и покмарк (Khlystov et al., 2022). Структуры, в основном, приурочены к активным глубинным разломам и ориентированы параллельно им или местам их пересечения (Cuylaerts et al., 2012; Seminsky et al., 2022). Два десятилетия систематических комплексных исследований показало, что системы холодного просачивания на Байкале по размеру и функционированию сравнимы с системами океанических высокопродуктивных континентальных окраин (Aloisi et al., 2019).

Во всем мире структуры стали объектом интенсивных геохимических исследований, так как разгружающиеся флюиды несут информацию о глубинных структурных и диагенетических процессах, поскольку геохимические взаимодействия поднимающихся вод с осадками и породами могут значительно изменить их химический состав. Такие процессы могут включать разложение органического вещества и образование газовых гидратов, реакции растворения/осаждения минералов, процессы трансформации глинистых минералов, высокотемпературные реакции с океанической или континентальной корой (Hensen et al., 2007; Mazzini and Etiope, 2017). В зависимости от геологических условий, наложение этих процессов может привести к образованию геохимически различных флюидов со сложной историей. Фильтрационная активность в поле просачиваний, как правило, неоднородна в пространстве, а также по времени и интенсивности, приводящая к тому, что в одном и том же поле отдельные и соседние структуры могут иметь разный химический состав поровых вод (López-Rodríguez et al., 2019). Поднимающиеся воды могут быть подвержены большому количеству процессов, происходящих одновременно или последовательно в условиях регионально меняющихся условий окружающей среды. В этом отношении геохимические характеристики, градиенты концентраций компонентов, их соотношения, потоки, изотопный состав элементов разгружающихся флюидов могут дать представление о происхождении вод и процессах в системе холодного просачивания (Mazzini and Etiope, 2017; Ai et al., 2022; Ijiri et al., 2023).

В морских условиях, по сравнению с поровой водой вне структур, насыщенные метаном поровые воды структур флюидоразгрузки часто имеют высокую щелочность и в то же время концентрации основных ионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) могут быть снижены за счет дегидратации глинистых минералов, или за счет диссоциации газовых гидратов, содержащих опресненную, почти дистиллированную воду (Vanneste et al., 2011). Также отмечаются значительно более высокие уровни В и Li (Kopf, 2002; Hensen et al., 2007; Vanneste et al., 2011; López-Rodríguez et al., 2019; Hu et al., 2021). Оба элемента присутствуют в глинистых минералах, но могут переходить в раствор при температурах  $\sim 50^\circ\text{C}$  при десорбции или при дегидратации минералов (Aloisi et al., 2004; López-Rodríguez et

al., 2019). На больших глубинах при более высоких температурах реакции с отложениями и океаническим или континентальным фундаментом могут привести к образованию очень высоких концентраций Li и В (Vanneste et al., 2011).

Озеро Байкал уникально наличием в его осадках нефтяных углеводородов и залежей газовых гидратов. В глубоком пресноводном оз. Байкал, как и в морских условиях, отложения структур насыщены метаном, как микробного (и первичного) и вторичного происхождения, так и термогенного происхождения (Nachikubo et al., 2023). Скорости адвекции газонасыщенных вод в осадках холодных сипов оз. Байкал сопоставимы с таковыми в океанических системах (Aloisi et al., 2019). Как и в морских условиях, поднимающиеся воды могут быть сформированы в результате процессов силикатного выветривания (Aloisi et al., 2019) и дегидратации глинистых минералов (Minami et al., 2018). Однако из-за низкого содержания сульфатов в пресной воде оз. Байкал и его поровых водах (в 500 раз ниже морской), в отложениях практически отсутствует процесс сульфатзависимого анаэробного окисления метана. Соответственно, отложения структур фокусированной разгрузки флюидов лишены аутигенных карбонатов кальция и магния и обладают малой способностью снижать глубинный поток метана (Aloisi et al., 2019).

Из-за высокого содержания кислорода в придонной воде оз. Байкал у границы вода-дно типичные озерные отложения повсеместно окислены на глубину 5–20 см (Och et al., 2012). Насыщенные метаном отложения структур окисленного слоя не имеют (Zemskaya et al., 2010; Minami et al., 2018; Aloisi et al., 2019).

Известно, что поровые воды отложений оз. Байкал вне структур разгрузки имеют характерный единый фоновый химический состав и характеризуются незначительным равномерным ростом минерализации с глубиной (до 190 мг/л на 3.5 м осадка) за счет небольшого увеличения щелочности и  $\text{Ca}^{2+}$  (Pogodaeva et al., 2017). Поровые воды в отложениях структур разительно отличаются от фоновых. Наблюдается значительный рост минерализации (до 2 г/л) с глубиной и высокие геохимические градиенты компонентного состава. Как и в морских условиях, воды имеют высокую щелочность и обогащены ионами основного состава  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , редко  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$  (Погодаева и др., 2007; Zemskaya et al., 2010; Aloisi et al., 2019; Pogodaeva et al., 2020). Отложения с присутствием газовых гидратов имеют пилообразные неравномерные геохимические профили и значительно пониженную по сравнению с фоновой минерализацию (Zemskaya et al., 2010).

В данной работе мы представляем исследование основного химического состава поровых вод донных отложений и его пространственного распределения

недавно открытой (Ахманов и др., 2018) глубокоководной структуры МГУ, впервые дополняя его данными глубинных маркеров флюидов — В, Li и Sr. Мы объединяем анализ геохимии поровой воды и газа с геологической информацией, рассматриваем основные диагенетические процессы, которые могли повлиять на состав вод, чтобы установить особенности миграции, разгрузки и возможное происхождение метаносодержащих флюидов структуры МГУ.

## РАЙОН ИССЛЕДОВАНИЙ И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА

Структура, получившая название “МГУ”, обнаружена на дне центральной котловины оз. Байкал в ходе совместной экспедиции МГУ имени М. В. Ломоносова и ЛИИ СО РАН в рамках проекта Class@Baikal (Ахманов и др., 2018). Структура расположена на глубине 1380 м в 31 км от северо-западного борта котловины (52°52' с.ш., 107°07' в.д.) и приурочена к крупному разлому Гидратный (рис. 1а) — главному тектоническому элементу глубокоководной части центральной котловины оз. Байкал.

Разлом протягивается от мыса Ухан (о. Ольхон) в юго-западном направлении к подножию авандельты р. Селенга. Район сейсмически активен. Кроме крупного недавнего (2020 года) землетрясения мощностью 7.6 баллов, эпицентр которого располагался в 20 км от изучаемой структуры, характерны систематические мелкие землетрясения (<http://seis-bykl.ru>). По тектонофизическим данным разлом Гидратный простирается от фундамента до поверхности дна озера в отложениях мощностью 7.5 км (Семинский и др., 2022) и представляет собой сброс с висячим крылом (юго-восточным), опущенным до 100 м относительно лежащего крыла (северо-западного) (Solovyeva et al., 2020). Опущенный блок характеризуется наличием множества сопутствующих мелких нарушений. Кроме изучаемой структуры МГУ, вдоль разлома закартированы еще несколько выходов фокусированной разгрузки газа, а также приповерхностные скопления газовых гидратов, в частности грязевые вулканы Новосибирск, Ухан и сип Санкт-Петербург (Khlystov et al., 2022).

Разлом хорошо выражен в рельефе дна в виде уступа (Solovyeva et al., 2020). Высота уступа в районе изучаемой структуры МГУ составляет около 20 м. Морфологически структура МГУ представляет собой многовершинную возвышенность с диаметром основания 500 м, состоит из четырех подводных холмов высотой 5–10 м, один из которых сформирован на поднятом крыле тектонического уступа, а три находятся на опущенном крыле субпараллельно подножию уступа (Ахманов и др., 2018) (рис. 1б, 1г).

На сейсмопрофилях под структурой наблюдаются типичные для зон фокусированной разгрузки углеводородов акустические аномалии

(рис. 1в) — прозрачная зона, свидетельствующая о высоком газонасыщении отложений (Ахманов и др., 2018; Видищева и др., 2021). При этом слои внутреннего строения структуры смещены и вогнуты вверх, что указывает на вертикальную миграцию флюидов, возможно, с перемещением твердых компонентов (Ахманов и др., 2018).

По газогеохимическим исследованиям (Ахманов и др., 2018; Видищева и др., 2021) отложения структуры МГУ в значительных количествах ( $\approx 300$  мл/л) насыщены метаном с примесями (до 3.62 мл/л) тяжелых углеводородных компонентов ( $C_{2+}$ ). Газы, в целом, смешанного генезиса, однако изотопно-утяжеленный углерод метана и его гомологов ( $\delta^{13}C(CH_4) \approx -57 \text{ ‰}$ ;  $\delta^{13}C(C_2H_6) \approx -29 \text{ ‰}$ ;  $\delta^{13}C(C_3H_8) \approx -22 \text{ ‰}$ ;  $\delta^{13}C(C_4H_{10}) \approx -24 \text{ ‰}$ ) указывает на значительную примесь в разгружающихся газах термогенных катагенетических углеводородов (Видищева и др., 2021).

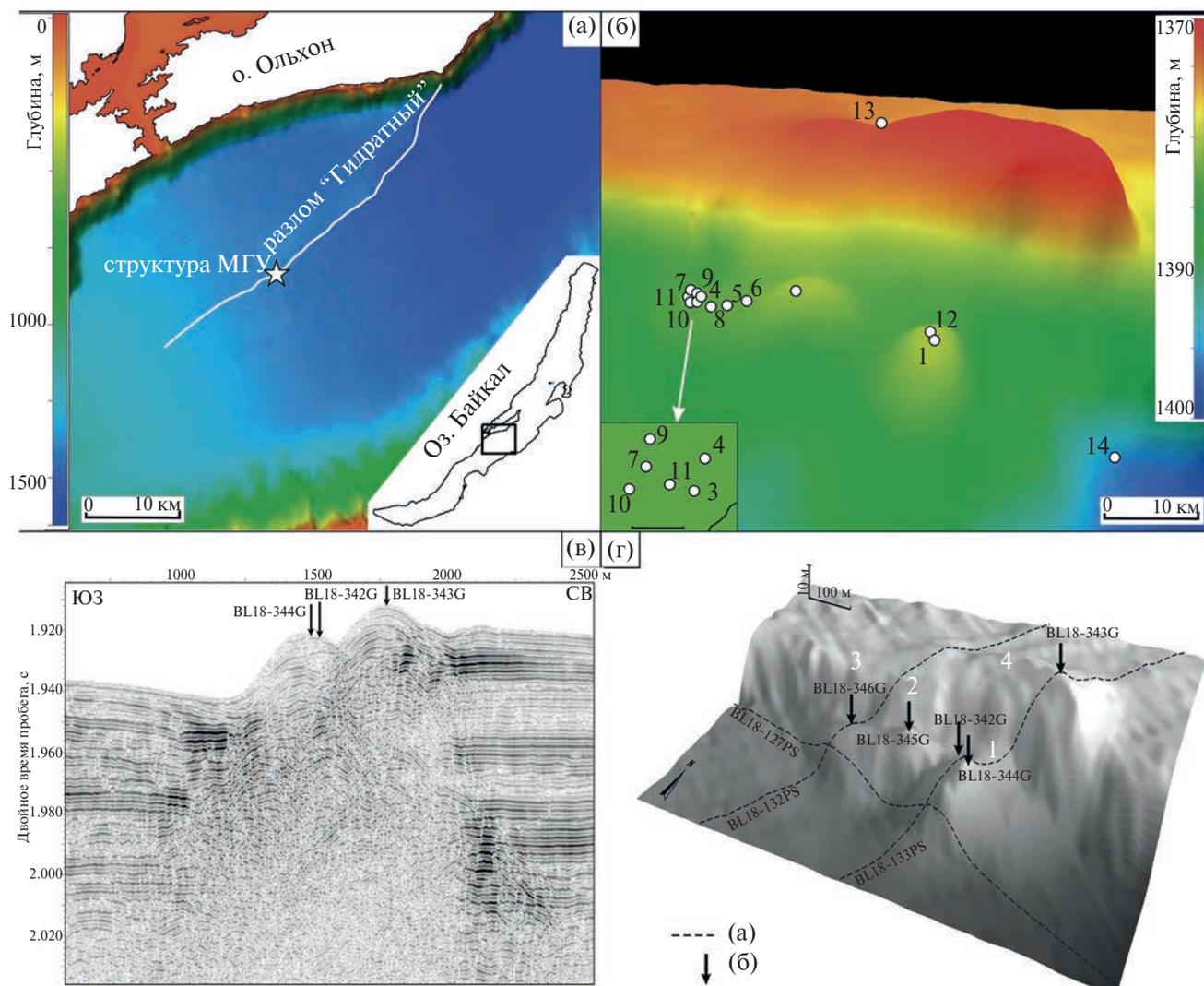
Таким образом, данные исследований структуры МГУ свидетельствуют, что в ее пределах наблюдается высокая современная активность фокусированной разгрузки углеводородов, которые, с большой вероятностью, мигрируют по Гидратному разлому с глубин зоны мезо-апокатагенеза (Ахманов и др., 2018; Видищева и др., 2021).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для проведения исследований химического состава поровых вод было отобрано 14 кернов донных отложений (рис. 1б). Керны были отобраны: на поднятом крыле тектонического уступа (станция 13), на трех подводных холмах на опущенном крыле (станции 1, 12 — восточный холм; 2 — центральный холм; 3, 4, 7–11 — западный холм), седловине между вершинами западного и центрального холма (станции 5, 6), а также в стороне от структуры (станция 14) для получения фоновых значений (рис. 1б). Кроме того, для выявления закономерностей пространственного распределения флюида в пределах одной вершины выполнен отбор по более плотной сетке (западный холм) (рис. 1б врезка).

Отбор донных осадков осуществлялся с помощью гравитационных труб, изготовленных в ЛИИ СО РАН (диаметр наружной стальной трубы 128 мм, диаметр внутреннего пластикового вкладыша 100 мм; длина труб 3–5 м; вес 500–700 кг). Трубы имели верхний клапан и лепестковый кернорватель, удерживающий керн внутри трубы. Клапан в верхней части трубы закрывался и не пропускал воду внутрь вкладыша, защищая поверхность осадка от размыва и проникновения внутрь придонной воды. Для отбора придонной воды использовали бентосные трубки (диаметр 100 мм; длина 1 м).

Полученные керны исследовали с интервалом 10–20 см. Сразу после отбора проб, на борту судна, было проведено отделение поровой воды от осадка



**Рис. 1.** а — карта-схема расположения структуры МГУ. На врезке — район разлома Гидратный на карте-схеме оз. Байкал; б — трехмерное изображение структуры МГУ с расположением станций отбора проб (координаты станций указаны в приложении). На врезке — расположение станций отбора на западном холме; в-фрагмент сейсмического профиля BL18–133PS структуры МГУ с акустическими аномалиями. Стрелками показаны вершины холмов: (по Ахманов и др., 2018); г — трехмерное изображение рельефа дна в районе структуры МГУ с нанесенными линиями сейсмопрофилей (а) и вершинами холмов (б) 1 — восточный холм, 2 — центральный холм, 3 — западный холм, 4 — возвышенность на поднятом крыле тектонического уступа (по Ахманов и др., 2018).

методом центрифугирования (20 мин, 8000 об/мин (5000 g)) и ультрацентрифугирования (10 мин, 14000 об/мин (12000 g)); затем пробы фильтровали одноразовыми шприцами через фильтры 0.20 мкм (ацетат целлюлозы, Владисарт, Россия).

Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) определяли во влажных осадках с помощью рН-метра (ProfLine рН 3310, Германия).

Определение анионного ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) состава вод выполнялось на борту судна сразу после отделения вод от осадка методом ВЭЖХ анализа на микроколонном жидкостном хроматографе “Милихром А-02”

по методике (Барам и др., 1999) с относительной погрешностью 5–7 %. Состав катионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) при соответствующем подкислении (рН 2) определялся в лаборатории в ближайшее после полевых работ время методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрометре ContrAA-800 Analytik Jena (Германия) с относительной погрешностью 3–5 %. Оценка полноты определения ионного состава пробы производилась путем сопоставления эквивалентов концентраций катионов и анионов. Ошибка баланса не превышала 3 %.

Общая минерализация рассчитывалась по результатам анализа ионного состава поровых вод как сумма ионов.

Содержание В, Li и Sr определяли в наиболее показательных кервах (станции 9, 7, 12 и 13). Элементы определяли в подкисленной (рН 2) фильтрованной поровой воде на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500ce в Центре ультрамикрoанализа Лимнологического института СО РАН. Образцы подавали с помощью микропотокового распылителя (0.3 мл/мин). Прибор был откалиброван с использованием стандартных растворов высокой чистоты ICP-MS-68A-A-100 и ICP-MS-68A-B-100 (High-purity standards, США) (1, 2, 5, 10, 25 мкг/дм<sup>3</sup> каждого элемента). Дрейф прибора контролировался с использованием внутреннего стандарта и контрольной пробы (стандартный раствор с 5 мкг/дм<sup>3</sup> каждого элемента), который измерялся через каждые десять проб по ISO 17294–2:2016.

Качество выполняемых аналитических работ контролируется участием в международных слепых испытаниях. Отклонения результатов испытания от истинных величин не превышают, в основном, 10–15 %, что свидетельствует о достоверности всего фактического материала <https://projects.nilu.no/ccc/intercomparison/index.html>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### *Описание отобранных осадков*

Донные отложения, отобранные в стороне от структуры МГУ, характеризуются поверхностным окисленным слоем, однако его мощность (0.5–1 см) несколько меньше типичных фоновых (5–20 см (Och et al., 2012)). В целом, отложения представлены типичным (Вологина и др., 2003) оливково-серым диатомовым илом, сменяющимся вниз по разрезу темно-серой алевритистой глиной. Граница перехода определяется на глубине 60 см.

Донные отложения, отобранные в пределах структуры МГУ, также представлены оливково-серым диатомовым илом, сменяющимся (на глубине 25–80 см) темно-серой алевритистой глиной. В колонках наблюдаются маломощные прослойки тонко- и мелкозернистого песка, в нижней части — многочисленные пятна и прослойки гидротроилита. Однако по всему вскрытому трубкой разрезу отложения значительно газонасыщены, характеризуются текстурами дегазации и крупными субвертикальными каналами флюидомиграции. Наилот и самый верхний интервал разреза на вершинах подводных холмов и между ними восстановлены. Верхний окисленный слой отсутствует.

### *Химический состав поровых вод*

Концентрационные профили распределения с глубиной основных ионов, а также Li, В, Sr в поровых водах донных отложений в пределах структуры МГУ показаны на рисунке 2. К представляемым результатам добавлены данные фонового состава поровых вод донных отложений оз. Байкал из работы (Pogodaeva et al., 2017) (Результаты анализов см. приложение).

Анионный состав поровых вод отложений всех кернов в пределах структуры МГУ представлен исключительно ионами гидрокарбоната ( $\text{HCO}_3^-$ ), концентрация которых, начиная с 72 мг/л, с высокими градиентами нарастает с глубиной. Содержания других анионов —  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  — оказалось ниже предела обнаружения — <0.01 мг/л. Высокие значения  $\text{HCO}_3^-$  регистрируются на вершинах подводных холмов (станции 7, 2, 12, 1). При этом максимальные концентрации отмечаются на вершине западного холма (станция 7), где на глубине 3-х метров ниже дна достигается 2200 мг/л  $\text{HCO}_3^-$ . Отбор по плотной сетке в пределах вершины западного холма выявил также, что по мере удаления от “центральной” точки станции 7 (рис. 1) — на станциях 9, 11, а затем последовательно 3, 4 и 10 — концентрации  $\text{HCO}_3^-$  снижаются, хотя и остаются значительными (рис. 2). Несколько меньшие значения регистрируются в зоне между вершинами западного и центрального холмов (станции 5, 6). Сумма ионов поровых вод пропорциональна содержанию гидрокарбонат ионов ( $R^2 = 0.99$ ). Катионный состав поровых вод представлен ионами кальция, магния и натрия, концентрации которых, пропорционально аниону, также с высокими градиентами нарастают с глубиной, достигая, соответственно, 330, 190 и 90 мг/л (рис. 2). Концентрации ионов калия не превышают 13 мг/л даже в самых минерализованных поровых водах.

В стороне от структуры МГУ (станция 14) в поверхностном окисленном слое (0–1 см), кроме ионов  $\text{HCO}_3^-$  в поровой воде регистрируются ионы:  $\text{SO}_4^{2-}$  (3.3 мг/л),  $\text{NO}_2^-$  (0.03 мг/л),  $\text{NO}_3^-$  (0.35 мг/л) и  $\text{Cl}^-$  (0.43 мг/л). Ионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  не обнаруживаются (<0.01 мг/л), что характерно для типичных фоновых глубоководных отложений оз. Байкал (Pogodaeva et al., 2017). Ниже окисленного слоя, в восстановленных отложениях, из анионов регистрируются только ионы гидрокарбоната, концентрация которых увеличивается с глубиной до 200 мг/л (рис. 2) и ионы хлора, концентрация которых не превышает 0.5 мг/л. Корреляция концентрационных профилей станции 14 наблюдается только у ионов гидрокарбоната и кальция ( $R^2 = 0.99$ ). Содержание ионов магния, натрия и калия увеличивается с глубиной незначительно, что также типично для фоновых глубоководных отложений.

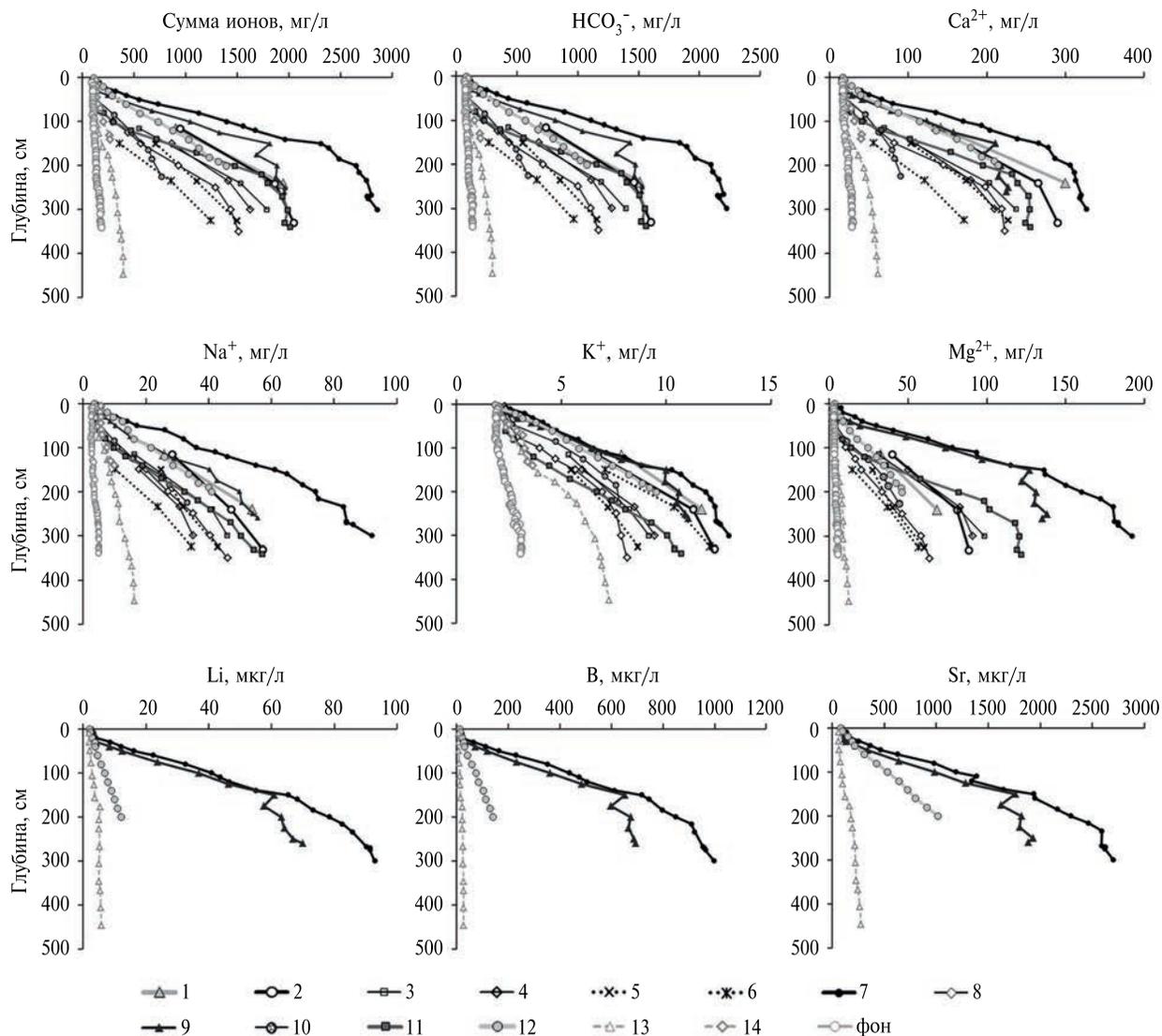


Рис. 2. Концентрационные профили распределения с глубиной основных ионов и Li, B, Sr в поровых водах донных отложений структуры МГУ на станциях 1–14, где 3, 4, 7–11 — станции западного холма с вершиной на станции 7; 2 — станция центрального холма; 1, 12 — станции восточного холма; 5, 6 — станции седловины между западным и центральным холмом; 13 — станция на поднятом крыле тектонического уступа; 14 — станция в стороне от структуры МГУ. Фон — значения фоновый состава поровых вод донных отложений оз. Байкал из работы (Pogodaeva et al., 2017).

В керне, отобранном на поднятом крыле тектонического уступа (станция 13), окисленный слой отмечается в следовых количествах. Ниже по глубине, в поровых водах восстановленных отложений из анионов регистрируются гидрокарбонат-ионы, концентрация которых плавно увеличивается с 72 мг/л у поверхности до 300 мг/л на глубине 450 см ниже дна. Как и на станции 14, корреляция концентраций наблюдается только у ионов гидрокарбоната и кальция ( $R^2 = 0.99$ ). Содержание ионов магния, натрия и калия увеличивается с глубиной незначительно (рис. 2).

Концентрационные профили распределения B, Li и Sr соответствуют распределению основного аниона по всем рассмотренным станциям (рис. 2). Максимальные концентрации отмечаются на

вершине западного холма (станция 7), где на глубине 3-х метров ниже дна достигается 93 мкг/л Li, 998 мкг/л B и 2700 мкг/л Sr, что в 75, 100, 50 раз, соответственно, превышает содержание в байкальской воде (Грачев и др., 2004). Значительно более низкие значения наблюдаются в поровых водах отложений на поднятом крыле тектонического уступа (станция 13), где содержание в байкальской воде превышено не более чем в 2–3 раза.

#### Окислительно-восстановительные характеристики отложений и поровых вод

На рисунке 3 представлены значения pH поровых вод и Eh отложений станций 7 и 13, где обнаружены поровые воды с наиболее высокой и наиболее низкой минерализацией.

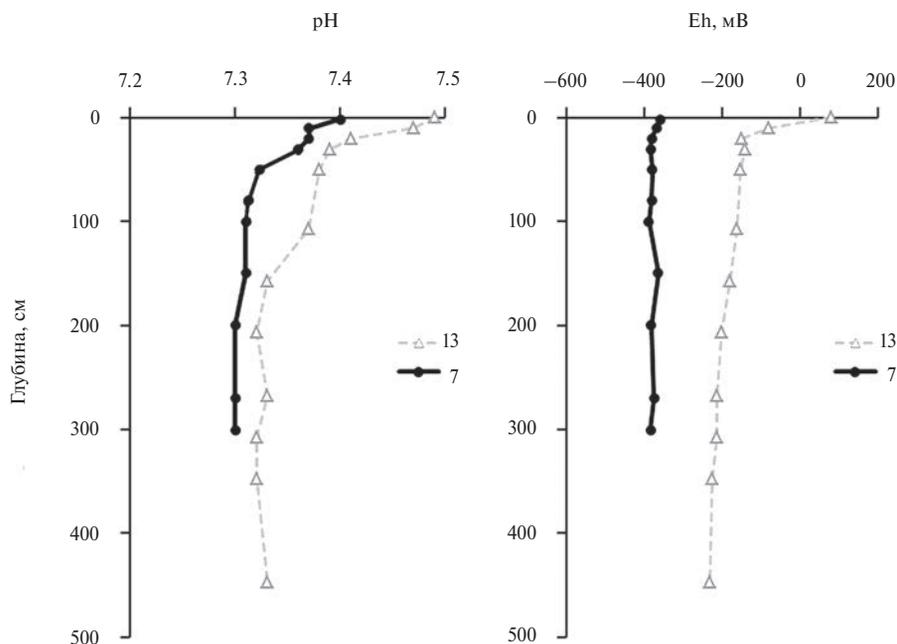


Рис. 3. Значения рН и Eh поровых вод донных отложений станций 7 и 13.

Значения рН в обоих случаях изменяются в узком пределе, снижаясь с глубиной с 7.5–7.4 до 7.3. Значения Eh различаются значительно: на станции 13 происходит смена окислительных условий на восстановительные от +80 до –230 мВ; на станции 7 восстановительные условия наблюдаются от поверхности от –360 до –390 мВ.

## ОБСУЖДЕНИЕ

### *Формирование поровых вод в фоновых районах оз. Байкал*

Благодаря исключительному постоянству содержания главных ионов в водной толще (как по глубине, так и в разных котловинах) (Грачев и др., 2004), а также близкому химическому составу донных отложений (Гвоздков, 1998), в отложениях озера Байкал формируются практически идентичные по составу и минерализации поровые воды, отнесенные к фоновым (Pogodaeva et al., 2017). Важное значение в формировании их состава играют процессы силикатного выветривания, при которых минеральная часть осадка выщелачивается образованным при метаногенезе  $\text{CO}_2$ : катинобогатенные силикаты +  $\text{CO}_2 \Rightarrow$  катинобеденные силикаты +  $\text{HCO}_3^- + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^+ + \text{Mg}^{2+}$  (Aloisi et al., 2019).

В процессе в раствор извлекаются и щелочные и щелочноземельные металлы, однако за счет катионного обмена  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  переходят в поглощающий комплекс осадка, вытесняя из него ионы кальция, которые накапливаются в поровой воде (Погодаева и др., 2007; Aloisi et al., 2019). В поверхностных отложениях глубокого холодноводного

олиготрофного озера в присутствии труднорастворимого органического вещества наблюдается слабый метаногенез (Pogodaeva et al., 2017), и малое количество  $\text{CO}_2$ , что способствует доминированию процессов катионного обмена. В результате поровые воды характеризуются незначительным равномерным ростом минерализации с глубиной (до 190 мг/л на 3.5 м осадка) за счет небольшого увеличения ионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$  (рис. 2 фон).

Близкие к фоновым значениям геохимические характеристики были диагностированы в отложениях, отобранных в стороне от структуры МГУ (станция 14) и на поднятом крыле тектонического уступа (станция 13) (рис. 1, 2).

### *Формирование поровых вод в пределах структуры МГУ*

**Количественный состав поровых вод в пределах структуры МГУ.** В отложениях в пределах самой структуры МГУ обнаружены поровые воды с высокой (по О. А. Алекину) минерализацией, которая резко нарастает с глубиной отложений, достигая 2900 мг/л (рис. 2), до 20 раз превышая фоновые значения на той же глубине (Pogodaeva et al., 2017). Это самые высокие значения минерализации из когда-либо обнаруженных в поровых водах донных отложений оз. Байкал за всю историю исследований. На станции 7 на глубине 3-х метров ниже дна концентрации гидрокарбонат-ионов достигают 2200 мг/л, что в 2.7 раза выше концентраций в донных отложениях субаквального гидротермального источника бухты Фролиха (Гранина и др., 2001).

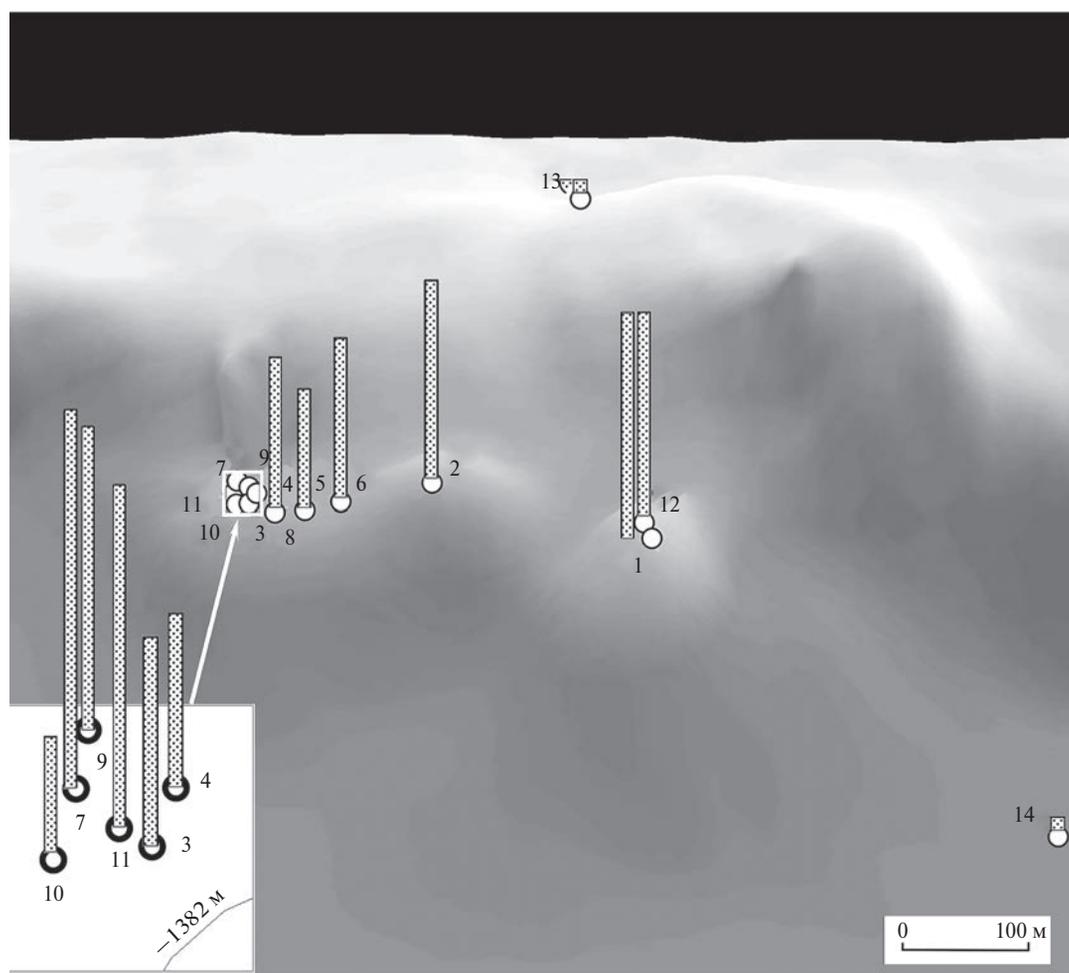
Структура МГУ расположена в центре глубоководной котловины, далеко от источников сноса,

в районе с типичным осадконакоплением и его низкими скоростями (0.69 мм/год (Och et al., 2012)). Формирование здесь аномальных, отличных от фоновых, поровых вод в результате диагенетических преобразований *in situ*, без подтока, не возможно. Отсутствие типичного окисленного слоя, отсутствие сульфат-ионов в поровой воде, экстремально низкий Eh (–360), значительное насыщение отложений метаном с термогенными компонентами (Видищева и др., 2021), акустические аномалии на сейсмопрофилях (Ахманов и др., 2018), расположение структуры в зоне разлома (Solovyeva et al., 2020), присутствие в поровых водах отложений разлома высокой  $\delta^{2}\text{H}$ , соответствующей глубинным водам, (Nachikubo et al., 2023), предполагает поступление флюида снизу.

Исследованиями морских структур установлено, что вид концентрационных профилей компонентов поровых вод и их градиентные характеристики очень информативны при изучении просачиваний (Vanneste et al., 2011; Ai et al., 2022).

Концентрационные профили компонентов и минерализации поровых вод станций 7, 9, 11 структуры МГУ имеют выпуклую вверх форму (рис. 2), которая типична для восходящей адвекции флюидов из более глубоких интервалов отложений (Aloisi et al., 2004; Vanneste et al., 2011; Chatterjee et al., 2011; Aloisi et al., 2019; Kinoshita et al., 2019; Ai et al., 2022) и указывает на адвективный перенос жидкости снизу. Значительные градиенты минерализации установлены нами на вершинах подводных холмов (станции 7, 2, 12, 1) (рис. 4), максимальный из которых регистрируется на вершине западного холма (станция 7). На участках в стороне от структуры и на поднятом крыле структуры МГУ градиенты низки и соответствуют фоновым значениям.

От центра к периферии и между холмами градиенты последовательно снижаются. Подобное явление в направлениях к перифериям известно и характерно для изученных ранее морских структур фокусированной разгрузки флюидов (Vanneste



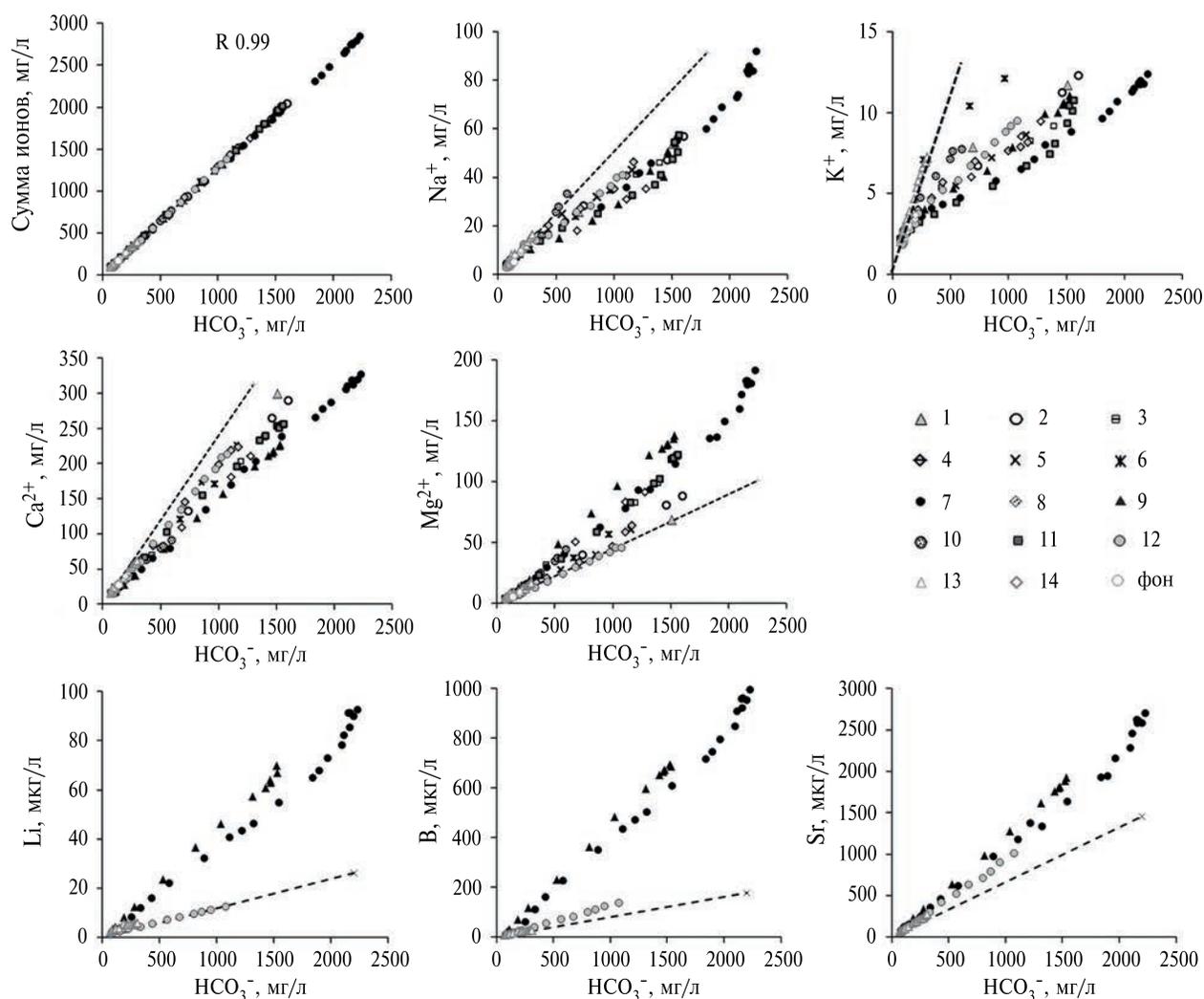
**Рис. 4.** Карта-схема распределения градиентов минерализации поровых вод донных отложений структуры МГУ на станциях 1–14, где 3, 4, 7–11 — станции западного холма с вершиной на станции 7; 2– станция центрального холма; 1, 12– станции восточного холма; 5, 6 — станции седловины между западным и центральным холмом; 13 — станция на поднятом крыле тектонического уступа; 14 — станция в стороне от структуры МГУ.

et al., 2011). Таким образом, можно предположить, что в отложениях структуры МГУ, как и в ранее изученных структурах на дне оз. Байкал (Zemskaya et al., 2010; Minami et al., 2018; Aloisi et al., 2019; Pogodaeva et al., 2020) активной разгрузке газа сопутствует активная разгрузка газонасыщенных вод. По данным градиентов минерализации основным путем разгрузки предполагаются центральные каналы холмов.

**Качественный состав поровых вод в пределах структуры МГУ.** Из-за отсутствия значимого содержания других анионов, поровые воды отложений всех рассмотренных станций показывают высокую корреляцию ( $R 0.99$ ) минерализации (суммы ионов) и концентрации гидрокарбонат-ионов (рис. 5). Поэтому показательны отношения к последнему

Na, K, Ca, Mg и Li, B, Sr, отражающие изменения качественного состава поровых вод. Близкие по составу у поверхности раздела вода-дно (и составу озерной воды), воды расходятся по составу тем больше, чем больше глубина донных отложений. По отношению к поровым водам фонового состава (с ростом концентраций гидрокарбонат-ионов и минерализации) воды все более обеднены кальцием, натрием и, более значимо, калием. В тоже время воды обогащены магнием, литием, стронцием, и особенно бором. Изменения происходят в направлении станций: 13, 14 → 5, 6, → 10, 1, 2 → 12 → 8, 3, 4 → 9, 11, 7. Максимальные изменения регистрируются на станциях 7, 9, 11.

Наибольшее (четырёхкратное в относительном мольном составе) истощение калием наблюдается



**Рис. 5.** Графики зависимости минерализации и содержания Na, K, Ca, Mg, Li, B, Sr от содержания гидрокарбонат-ионов в поровых водах донных отложений на станциях 1–14 в пределах структуры МГУ. Пунктирная линия отражает соотношение в фоновых поровых водах из (Pogodaeva et al., 2017), для Li, B, Sr — линии соотношения байкальской воды.

в водах с максимальным (четырёхкратным же) обогащением магнием (рис. 6а). Это станции 7, 9, 11 с отмечаемыми максимальными градиентами минерализации (рис. 4). Известно (Hensen et al., 2007), что уровень истощения/обогащения является функцией скорости адвекции, определяющей возможность смешения поровых и разгружающихся вод. Смешение минимально при скорости адвекции флюида более 5 см/год (Hensen et al., 2007).

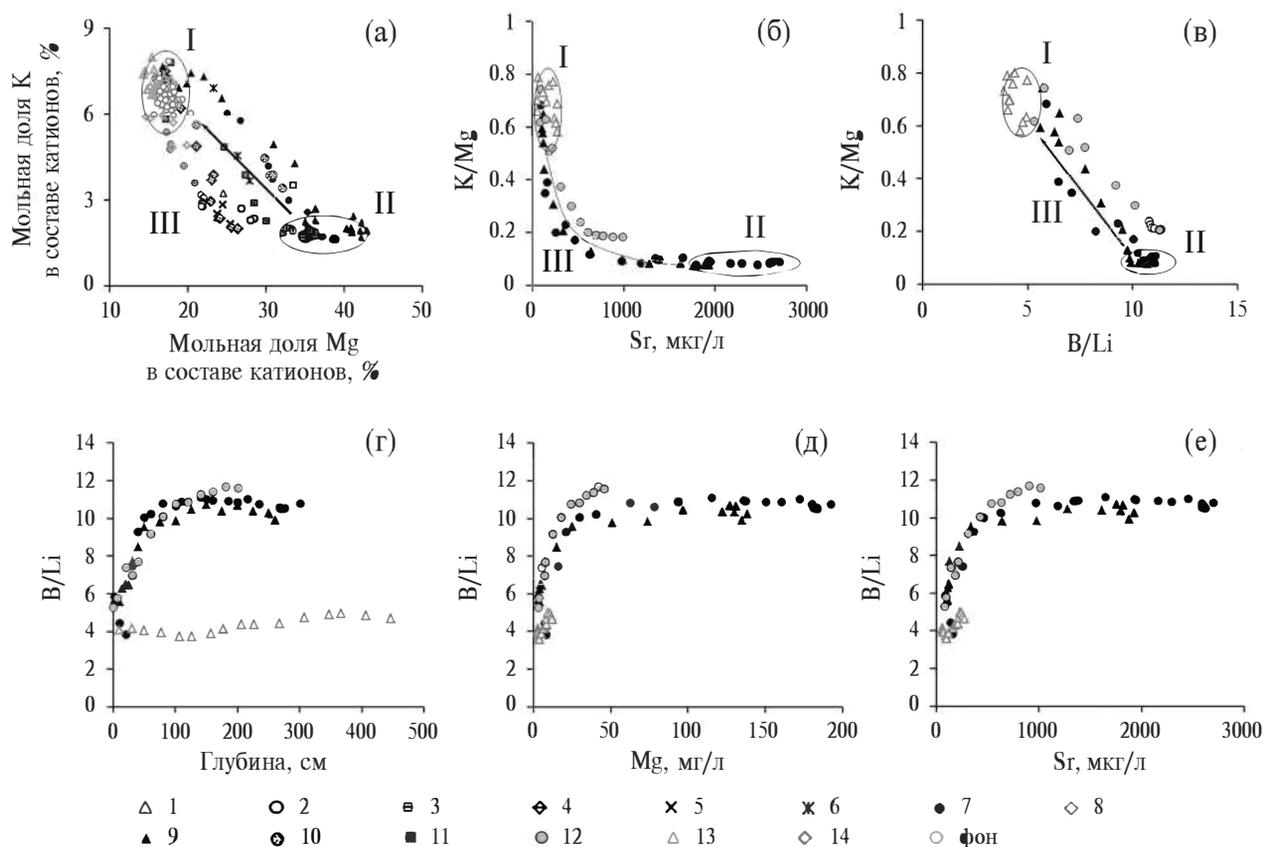
График зависимости (рис. 6а) четко выделяет две группы вод: I — фоновые (и близкие к ним) — станции 13, 14, фон; и II — воды разгрузки — станции 7, 9, 11. К III группе относятся воды смешения — все остальные станции 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12 и воды верхних горизонтов (0–60 см) станций 7, 9, 11.

Схожий характер обогащения вод Mg, и Li, B и Sr (рис. 5) предполагает их единый источник. Действительно, B/Li отношения постоянны при высоких содержаниях и Mg, и Sr (рис. 6д, 6е). По взаимоотношениям элементов выделяются те же самые группы вод (рис. 6б, 6в).

#### Обоснование возможных источников разгружающегося флюида

Впервые представляемые данные по содержанию Li, B и Sr в поровых водах донных отложений оз. Байкал показали, что их концентрации на станциях с наиболее минерализованными водами (ст. 7, 9) в 75, 100 и 50 раз, соответственно, превышают содержание в байкальской воде. Уровень обогащения сопоставим с аналогичным уровнем в морских структурах просачивания (Vanneste et al., 2011; López-Rodríguez et al., 2019; Hu et al., 2021). В поровых водах, близких к фоновым (13), превышение составляет не более чем в 2–3 раза.

Обогащение B и Li характерно для разгружающихся вод структур холодного просачивания вдоль активных континентальных окраин по всему миру (Kopf, 2002; Hensen et al., 2007; Vanneste et al., 2011; López-Rodríguez et al., 2019; Hu et al., 2021). Оба элемента присутствуют в глинистых минералах, но могут переходить в раствор при температурах ~50 °C в результате процессов дегидратации/трансформации глинистых минералов, увеличивая концентрации с повышением температуры (Aloisi



**Рис. 6.** Графики зависимостей: а — мольной доли К от мольной доли Mg; б — K/Mg отношения от содержания Sr; в — K/Mg отношения от B/Li отношения; г — B/Li отношения от глубины отложений; д — B/Li отношения от содержания Mg; е — B/Li отношения от содержания Sr. Группы вод: I — фоновые (и близкие к ним) — станции 13, 14, фон; II — воды разгрузки — станции 7, 9, 11; III — воды смешения — все остальные станции 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12 и воды верхних горизонтов (0–60 см) станций 7, 9, 11.

et al., 2004; López-Rodríguez et al., 2019). Однако до достижения 150 °С полностью высвобождается осадочный обменный В, чего не происходит с Li (Aloisi et al., 2004). Напротив, при температурах от умеренных до высоких (150–350 °С) наблюдается преимущественное обогащение Li по сравнению с В (Hensen et al., 2007).

Отношение В/Li в поровых водах станций 7 и 9 с определенных горизонтов постоянно и составляет 10–11 (6 по расчетам в мМ) (рис. 6г). Согласно (Hensen et al., 2007), это предполагает, что формирование этих вод может происходить в более глубоких источниках, где В и Li генерируется за счет выщелачивания из отложений при температурах ~ 50–150 °С. Ближе к поверхности вода-дно отношение В/Li снижается за счет смешения вод и достигает значений, определяемых для станций близких к фоновым.

Идентичное распределение В/Li отношения к Mg и Sr (рис. 6д, 6е) указывает на общий механизм высвобождения при формировании вод.

Установлено (Aloisi et al., 2004), что высвобождение В в раствор и увеличение его концентрации связано с иллитизацией смектитов. Этот же процесс связан с истощением К, что также наблюдается нами в установленных взаимозависимостях (рис. 6а, 6б, 6в). Повсеместным объяснением истощения К во флюидах структур холодного просачивания является его интеграция в иллит во время трансформации глинистых минералов (Aloisi et al., 2004; Hensen et al., 2007; Vanneste et al., 2011; Scholz et al., 2013; López-Rodríguez et al., 2019; Xu et al., 2021). Более того, К является основным фактором, контролирующим кинетику превращения смектита в иллит, а недостаток К может вызвать незавершенность этого процесса (Hüpers and Kopf, 2012; Mills et al., 2023; Ohazuruike and Lee, 2023). Известно также, что в морских условиях иллитизация смектитов является доминирующим процессом образования мигрирующих флюидов грязевых вулканов и сипов (Judd and Hovland, 2007; Suess, 2018; Scholz et al., 2013; López-Rodríguez et al., 2019). Существование этого процесса в отложениях оз. Байкал доказано изотопными анализами кислорода и водорода в поровых водах грязевого вулкана Кедр (Minami et al., 2018).

Иллитизация смектитов (как и высвобождение Li, В и Sr) происходит при температурах от 60 до 150 °С (Vanneste et al., 2011; Hüpers and Kopf, 2012). Учитывая, что геотермический градиент в Среднем Байкале составляет около 60 °С км<sup>-1</sup> (Гольмшток и др., 1997; Голубев, 2007), флюиды могут поступать с глубин от 1 до 2.5 км. Учитывая, что в толще донных отложений газы мигрируют не отдельно в пузырьковой форме, а в растворенной форме в виде газонасыщенных флюидов (Kopf, 2002; Judd and Hovland, 2007; Suess, 2018), полученная глубина коррелирует с данными о глубинных источниках

углеводородных газов, разгружающихся в структуре МГУ, которые по (Видищева и др., 2021), мигрируют из горизонтов осадочного разреза, соответствующих зоне мезо-апкатагенеза, т.е. более 1 км.

#### *Наложение процессов при миграции флюида*

Известно, что процесс иллитизации, сопровождающийся дегидратацией глинистых минералов при перестройке смектитовых слоев (Hüpers and Kopf, 2012; Mills et al., 2023; Ohazuruike and Lee, 2023), высвобождает значительные объемы межслоевой воды, что приводит к распределению поровых вод (Hensen et al., 2007; Vanneste et al., 2011; Hüpers and Kopf, 2012; Scholz et al., 2013; López-Rodríguez et al., 2019; Xu et al., 2021). Однако поровые воды структуры МГУ высоко минерализованы (до 2900 мг/л). Распределения не наблюдается.

Вероятным объяснением, являются геохимические взаимодействия поднимающихся вод с осадками. При глубине залегания отложений сотен метров, согласно (Scholz et al., 2013), в осадках распространены процессы аутигенного образования смектитов. Этот процесс сопровождается поглощением воды глинистыми слоями, что приводит к повышению минерализации поровых вод. Процесс выявлен на активных окраинах у берегов Центрального Чили, Алеутских островов, Каскадии, в Нанкайском прогибе, и, вероятно, возможен в отложениях оз. Байкал. Согласно материалам глубоководного бурения на глубинах сотен метров слоистые силикаты являются главным компонентом отложений, которые были вскрыты разными скважинами в разных районах оз. Байкал, несмотря на резкие отличия условий осадконакопления (Солотчина и др., 2001; Солотчина, 2009). Здесь же N. Fagel с коллегами были диагностированы новообразованные смектиты (Fagel et al., 2003).

Возможно, при миграции вод к поверхности, выделившаяся при иллитизации вода поглощается в ходе аутигенного образования смектита. Это предполагает баланс пресной воды и невысокий результирующий потенциал опреснения поровых вод. В итоге суммарно опреснения флюида не наблюдается. Данный процесс был выявлен при исследовании материалов глубоководного бурения океана у побережья Центрального Чили (Scholz et al., 2013).

Увеличению минерализации вод при подъеме к поверхности может также способствовать процесс силикатного выветривания. На глубинах отложений десятков метров в бескислородной зоне, согласно исследованиям (Wallmann et al., 2008), в процессе метангенерации образуются высокие содержания CO<sub>2</sub>, которые способствуют доминированию процессов силикатного выветривания над остальными процессами геохимических взаимодействий вода-осадок. Недавно возможность протекания этих процессов в отложениях сипов оз. Байкал была подтверждена исследованиями сипа Красный Яр

(Aloisi et al., 2019). В результате процессов силикатного выветривания поровые воды обогащаются как гидрокарбонат-ионами, так и  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . При этом, процессы катионного обмена при высоких значениях  $\text{HCO}_3^-$  незначительны (Wallmann et al., 2008). Такие процессы возможны в отложениях структуры МГУ, но по нашим данным отследить их сложно. Кроме того мы наблюдаем линейную положительную корреляцию консервативного В и неконсервативного  $\text{HCO}_3^-$  (R 0.99) (рис. 5), что сводит предположение о влиянии дополнительных наложенных процессов к минимуму. Однако ответ на этот вопрос требует дальнейших исследований с участием изотопных данных.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые выполнен анализ поровых вод из донных отложений, отобранных в пределах структуры МГУ, позволивший установить здесь современную интенсивную разгрузку вод глубинного генезиса. Исследованные поровые воды высоко минерализованы (до 2900 мг/л). Это самая высокая минерализация поровых вод, когда-либо обнаруженная в отложениях оз. Байкал. Воды значительно обогащены Mg, Li, В и Sr, но обеднены К по сравнению с озерной водой и поровыми водами районов вне зон фокусированной разгрузки. Анализ состава флюидов и его изменения по разрезу позволяет связывать генезис глубинных вод структуры МГУ с процессами аутигенного образования и иллитизации смектитов в интервалах осадочного разреза от 1 до 2.5 км, при температурах от 60 до 150 °С.

Активные процессы разгрузки флюидов приурочены к холмам, расположенным на опущенном блоке разлома Гидратный, у подножья тектонического уступа. Максимальные значения градиентов минерализации отмечены в отложениях западного холма, что может свидетельствовать о пространственном смещении центра разгрузки флюидов на запад, вдоль разлома.

*Авторы признательны за помощь в выполнении исследований команде НИС “Г. Ю. Верещагин”.*

*Авторы благодарят научного редактора В. Ю. Русакова и анонимных рецензентов за ценные советы, которые помогли улучшить статью.*

*Работа выполнена в рамках гос. задания ЛИН СО РАН № 0279-2021-0006 и проекта геологического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова “Class@Baikal”.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ахманов Г. Г., Хлыстов О. М., Соловьева М. А., Ефремов В. Н., Видищева О. Н., Маццини А., Кудаев А. А., Буланова И. А., Барымова А. А., Гордеев Е. К., Деленгов М. Т., Егошина Е. Д., Сорокоумова Я. В., Пони-маскин П. О. (2018) Открытие новой гидратоносной структуры на дне оз. Байкал. Вестник Московского университета. *Серия Геология*. **4(5)**, 111–116.
- Барам Г. И., Верещагин А. Л., Голобокова Л. П. (1999) Применение микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектированием для определения анионов в объектах окружающей среды. *ЖАХ*. **54(9)**, 962–965.
- Видищева О. Н., Ахманов Г. Г., Соловьева М. А., Маццини А., Хлыстов О. М., Егошина Е. Д., Кудаев А. А., Корост Д. В., Е. Н. Полудеткина, Морозов Н. В., Григорьев К. А. (2021) Особенности разгрузки углеводородных газов вдоль разлома Гидратный (озеро Байкал). *Вестник Московского университета. Серия Геология*. **4(3)**, 3–16.
- Вологина Е. Г., Штурм М., Воробьева С. С., Гранина Л. З., Тошаков С. Ю. (2003) Особенности осадконакопления в озере Байкал в голоцене. *Геология и геофизика*. **44(5)**, 407–421.
- Гвоздков А. Н., (1998) Геохимия современных донных осадков озера Байкал. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Иркутск: Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, 26 с.
- Голубев В. А. (2007) Кондуктивный и конвективный вынос тепла в Байкальской рифтовой зоне. Новосибирск: Гео, 222 с.
- Гольмшток А. Я., Дучков А. Д., Хатчинсон Д. Р., Ханукаев С. Б., Ельников А. И. (1997) Оценки теплового потока на озере Байкал по сейсмическим данным о нижней границе слоя газовых гидратов. *Геология и геофизика*. **38(10)**, 1677–1691.
- Гранина Л. З., Каллендер Е., Ломоносов И. С., Мац В. Д., Голобокова Л. П. (2001) Аномалии состава поровых вод донных осадков Байкала. *Геология и геофизика*. **42(1–2)**, 362–372.
- Грачев М. А., Домышева В. М., Ходжер Т. В., Коровякова И. В., Голобокова Л. П., Погодаева Т. В., Верещагин А. Л., Гранин Н. Г., Гнатовский Р. Ю., Косторнова Т. Я. (2004) Глубинная вода озера Байкал — природный стандарт пресной воды. *Химия в интересах устойчивого развития*. **12**, 417–429.
- Погодаева Т. В., Земская Т. И., Голобокова Л. П., Хлыстов О. М., Минами Х., Сакагами Х. (2007) Особенности химического состава поровых вод донных отложений различных районов озера Байкал. *Геология и геофизика*. **48(11)**, 1144–1160.
- Семинский К. Ж., Черемных А. С., Хлыстов О. М., Ахманов Г. Г. (2022) Разломные зоны и поля напряжений в осадках озера Байкал: тектонофизическая интерпретация гидроакустических и геофизических данных. *Геология и геофизика*. **63(7)**, 1016–1034.
- Солотчина Э. П. (2009) Структурный типоморфизм глинистых минералов осадочных разрезов и кор выветривания. *Новосибирск: Гео*, 234 с.
- Солотчина Э. П., Прокопенко А. А., Кузьмин М. И., Василевский А. Н., Шульженко С. Г. (2001) Различия ледниковых и межледниковых ассоциаций глинистых минералов осадков озера Байкал в ядрах глубокого бурения BDP-93-2 и BDP-96. *Геология и геофизика*. **1(1–2)**, 146–156.
- Ai X., Zha R., Lai Y., Yang T., Su P. (2022) Pore-Water Geochemical Gradients of Sulfate, Calcium, Magnesium, and Iodide Correlated With Underlying Gas Hydrate Potential: A Case Study of the Shenhu Area, South China Sea. *Front. Earth Sci.* **10**, 882207.

- Aloisi G., Drews M., Wallmann K., Bohrmann G. (2004) Fluid expulsion from the Dvurechenskii mud volcano (Black Sea) — part I. Fluid sources and relevance to Li, B, Sr, I and dissolved inorganic nitrogen cycles. *Earth Planet. Sci. Lett.* **225**, 347–363.
- Aloisi G., Pogodaeva T. V., Poort J., Khabuev A. V., Kazakov A. V., Akhmanov G. G., Khlystov O. M. (2019) Biogeochemical processes at the Krasniy Yar seepage area (Lake Baikal) and a comparison with oceanic seeps. *Geo-Mar. Lett.* **39**, 59–75.
- Artemov Y. G., Egorov V. N., Gulin S. B. (2019) Influx of Streaming Methane into Anoxic Waters of the Black Sea Basin. *Oceanology* **59**, 860–870.
- Chatterjee S., Dickens G. R., Bhatnagar G., Chapman W. G., Dugan B., Snyder G. T., Hirasaki G. J. (2011) Pore water sulfate, alkalinity, and carbon isotope profiles in shallow sediment above marine gas hydrate systems: a numerical modeling perspective. *J. Geophys. Res.* **116**, B09103.
- Chen Y., Xu S., Liu W., Zhang Z., Yang T., Xiao X., Deng X., Li J., Yao H., Wu Z. (2024) Assessing biogeochemical controls on porewater dissolved inorganic carbon cycling in the gas hydrate-bearing sediments of the Makran accretionary wedge, Northeastern Arabian Sea off Pakistan. *Front. Mar. Sci.* **10**, 1181921.
- Cuylaerts M., Naudts L., Casier R., Khabuev A. V., Belousov O. V., Kononov E. E., Khlystov O. M., De Batist M. (2012) Distribution and morphology of mud volcanoes and other fluid flow-related lake-bed structures in Lake Baikal, Russia. *Geo-Mar. Lett.* **32**, 383–394.
- Dimitrov L. I. (2002) Mud volcanoes — the most important pathway for degassing deeply buried sediments. *Earth-Sci Rev.* **59**, 49–76.
- Fagel N., Boski T., Likhoshway L., Oberhaensli H. (2003) Late Quaternary clay mineral record in Central Lake Baikal (Academician Ridge, Siberia). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **193**(1), 159–179.
- Hachikubo A., Minami H., Sakagami H., Yamashita S., Krylov A., Kalmychkov G., Poort J., De Batist M., Manakov A., Khlystov O. (2023) Characteristics and varieties of gases enclathrated in natural gas hydrates retrieved at Lake Baikal. *Sci. Rep.* **13**, 4440.
- Han X., Suess E., Sahling H., Wallmann K. (2004) Fluid venting activity on the Costa Rica margin: new results from authigenic carbonates. *Int. J. Earth. Sci.* **93**, 596–611.
- Hensen C., Nuzzo M., Hornibrook E., Pinheiro L. M., Bock B., Magalhaes V. H., Bruckmann W. (2007) Sources of mud volcano fluids in the Gulf of Cadiz — indications for hydrothermal imprint *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, pp. 1232–1248  
<http://seis-bykl.ru>  
<https://projects.nilu.no/ccc/intercomparison/index.html>
- Hüpers A. and Kopf A. J. (2012) Effect of smectite dehydration on pore water geochemistry in the shallow subduction zone: An experimental approach. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **13**, Q0AD26.
- Ijiri A., Setoguchi R., Mitsutome Y., Toki T., Murayama M., Hagino K., Hamada Y., Yamagata T., Matsuzaki H., Tanikawa W., Tadai O., Kitada K., Hoshino T., Noguchi T., Ashi J., Inagaki F. (2023) Origins of sediments and fluids in submarine mud volcanoes off Tanegashima Island, northern Ryukyu Trench, Japan. *Front. Earth Sci.* **11**, 1206810.
- Judd A., Hovland M. (2007) Seabed fluid flow. The Impact of Geology, Biology and the Marine Environment. Cambridge University, Cambridge.
- Kastner M., Elderfield H., Martin J. B. (1991) Fluids in convergent margins: what do we know about their composition, origin, role in diagenesis and importance for oceanic chemical fluxes? *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **335**, 243–259.
- Kawada Y., Toki T., Kinoshita M., Joshima M., Higa R., Kasaya T., Tsunogai U., Nishimura K., Kisimoto K. (2014) Tracing geologically constrained fluid flow pathways using a combination of heat flow measurements, pore water chemistry, and acoustic imaging near the deformation front of the Nankai Trough off the Muroto Peninsula, Japan. *Tectonophysics* **618**, 121–137.
- Khlystov O. M., Batist M., Minami H., Hachikubo A., Khabuev A. V., Kazakov A. V. (2022) The position of gas hydrates in the sedimentary strata and in the geological structure of Lake Baikal. In: Mienert J., (Ed.) World Atlas of Submarine Gas Hydrates in Continental Margins. Switzerland: Springer Nature Switzerland AG, 515 p.
- Kim J. H., Park M. H., Ryu J. S., Jang K., Choi J., Park S., Song Y., Yi B. Y., Joo Y. J., Kim T. H., Hur J. (2024) Exploring the pore fluid origin and methane-derived authigenic carbonate properties in response to changes in the methane flux at the southern Ulleung Basin, South Korea. *Front. Mar. Sci.* **10**, 1156918.
- Kinoshita M., Ijiri A., Haraguchi S., Jiménez-Espejo F. J., Komai N., Suga H., Sugihara T., Tanikawa W., Hirose T., Hamada Y., Gupta L., Ahagon N., Masaki Y., Abe N., Wu H., S., Weiren Lin, Yamamoto Y., Yamada Y. (2019) Constraints on the fluid supply rate into and through gas hydrate reservoir systems as inferred from pore-water chloride and in situ temperature profiles, Krishna-Godavari Basin, India. *J. Mar. Petrol. Geol.* **108**, 368–376.
- Kopf A. J. (2002) Significance of mud volcanism. *Rev. Geophys.* **40**, 1–51.
- López-Rodríguez C., De Lange G. J., Comas M., Martínez-Ruiz F., Nieto F., Sapart C. J., Mogollón J. M. (2019) Recent, deep-sourced methane/mud discharge at the most active mud volcano in the western Mediterranean. *Mar. Geol.* **408**, 1–17.
- Mazzini A., Etiope G. (2017) Mud volcanism: an updated review. *Earth Sci. Rev.* **168**, 81–112.
- Milkov A. V. (2000) Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates. *Mar. Geol.* **167**, 29–42.
- Milkov A. V., Vogt P. R., Crane K., Lein A. Y., Sassen R., Cherkashev G. A. (2004) Geological, geochemical and microbial processes at the hydrate-bearing Håkon Mosby mud volcano: a review. *Chem. Geol.* **205**, 347–366.
- Mills M. M., Sanchez A. C., Boisvert L., Payne C. B., Ho T. A., Wang Y. (2023) Understanding smectite to illite transformation at elevated (>100 °C) temperature: Effects of liquid/solid ratio, interlayer cation, solution chemistry and reaction time. *Chem. Geol.* **615**, 121214.
- Minami H., Hachikubo A., Yamashita S., Sakagami H., Kasashima R., Konishi M., Shoji H., Takahashi N., Pogodaeva T., Krylov A., Khabuev A., Kazakov A., De Batist M., Naudts L., Chensky A., Gubin N., Khlystov O. (2018) Hydrogen and oxygen isotopic anomalies in pore waters suggesting clay mineral dehydration at gas hydrate-bearing Kedr mud volcano, southern Lake Baikal, Russia. *Geo-Mar. Lett.* **38**, 403–415.
- Och L. M., Müller B., Voegelin A., Ulrich A., Göttlicher J., Steiniger R., Mangold S., Vologina E. G., Sturm M. (2012) New insights into the formation and burial of Fe/Mn accumulations in Lake Baikal sediments. *Chem. Geol.* **330–331**, 244–259.

- Ohazuruike L., Lee K. J. (2023) A comprehensive review on clay swelling and illitization of smectite in natural subsurface formations and engineered barrier systems. *Nucl. Eng. Technol.* **55**(4), 1495–1506.
- Pimenov N. V., Ul'yanova M. O., Kanapatskii T. A., Sivkov V. V., Ivanov M. V. (2008) Microbiological and biogeochemical processes in a pockmark of the Gdansk Depression, Baltic Sea. *Russian. Microbiol.* **77**(5), 651–659.
- Pogodaeva T. V., Lopatina I. N., Khlystov O. M., Egorov A. V., Zemskaya T. I. (2017) Background composition of pore waters in Lake Baikal bottom sediments. *J. Great Lakes Res.* **43**(6), 1030–1043.
- Pogodaeva T. V., Poort J., Aloisi G., Bataillard L., Makarov M. M., Khabuev A. V., Kazakov A. V., Chensky A. G., Khlystov O. M. (2020) Fluid migrations at the Krasny Yar methane seep of Lake Baikal according to geochemical data. *J. Great Lakes Res.* **46**(1), 123–131.
- Rudebusch J. A., Prouty N. G., Conrad J. E., Watt J. T., Kluesner J. W., Hill J. C., Miller N. C., Watson S. J., Hillman J. T. (2023) Diving deeper into seep distribution along the Cascadia convergent margin, United States. *Front. Earth Sci.* **11**:1205211.
- Scholz F., Hensen C., Schmidt M., Geersen J. (2013) Submarine weathering of silicate minerals and the extent of pore water freshening at active continental margins. *Geochim. Cosmochim. Acta* **100**(12), 200–216.
- Solovyeva M. A., Akhmanov G. G., Mazzini A., Khabuev A. V., Khlystov O. M. (2020) The Gydratny Fault zone of Lake Baikal. *Limnol. and Freshwater Biol.* **1**, 368–373.
- Suess E. (2018) Marine Cold Seeps: Background and Recent Advances In: Wilkes H. (Ed) *Hydrocarbons, Oils and Lipids: Diversity, Origin, Chemistry Fate*. Springer International Publishing AG, part of Springer Nature, 1–23.
- Syrbu N., Kholmogorov A., Maltseva E., Venikova A. (2024) Cold Seeps and Heat Flow: Gas Hydrate Provinces Offshore Sakhalin Island. *Water* **16**(2), 213.
- Turco F., Lacroix Y., Watson S. J., Seabrook S., Law C. S., Crutchley G. J., Mountjoy J., Pecher I. A., Hillman J. T., Woelz S., Gorman A. R. (2022) Estimates of Methane Release From Gas Seeps at the Southern Hikurangi Margin, New Zealand. *Front. Earth Sci.* **10**, 834047.
- Vanneste H., Kelly-Gerreyn B. A., Connelly D. P., James R. H., Haeckel M., Fisher R. E., Heeschen K., Mills R. A. (2011) Spatial variation in fluid flow and geochemical fluxes across the sediment–seawater interface at the Carlos Ribeiro mud volcano (Gulf of Cadiz). *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 1124–1144.
- Wallmann K., Aloisi G., Haeckel M., Tishchenko P., Pavlova G., Greinert J., Kutterolf S., Eisenhauer A. (2008) Silicate weathering in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**(12), 2895–2918.
- Xu S., Menapace W., Hüpers A., Kopf A. (2021) Mud volcanoes in the Gulf of Cadiz as a manifestation of tectonic processes and deep-seated fluid mobilization. *Mar. Pet. Geol.* **132**, 105188.
- Zemskaya T. I., Pogodaeva T. V., Shubenkova O. V., Chernitsina S. M., Dagurova O. P., Buryukhaev S. P., Namsaraev B. B., Khlystov O. M., Egorov A. V., Krylov A. A., Kalmychkov G. V. (2010) Geochemical and microbiological characteristics of sediments near the Malenky mud volcano (Lake Baikal, Russia), with evidence of Archaea intermediate between the marine anaerobic methanotrophs ANME-2 and ANME-3. *Geo-Mar. Lett.* **30**(3–4), 411–425.

## UNDERWATER DISCHARGE OF FLUIDS AT THE BOTTOM OF LAKE BAIKAL: COMPOSITION, SOURCES AND MIGRATION PECULIARITIES WITHIN THE MSU STRUCTURE

© 2024 T. V. Pogodaeva<sup>a, \*</sup>, G. G. Akhmanov<sup>b, \*\*</sup>, N. A. Onishchuk<sup>a</sup>, O. V. Shubenkova<sup>a</sup>,  
A. B. Khabuev<sup>a</sup>, O. M. Khlystov<sup>a, \*\*\*</sup>

<sup>a</sup>*Limnological Institute SB RAS, Ulan-Batorskaya St., 3, Irkutsk, 664033 Russia*

<sup>b</sup>*Lomonosov Moscow State University, Leninskiye Gory, 1, Moscow, GSP 1, 119991 Russia*

<sup>\*</sup>*e-mail: tatyana@lin.irk.ru; \*\*e-mail: akhmanov@geol.msu.ru; \*\*\*e-mail: oleg@lin.irk.ru*

The paper presents geochemical study of bottom sediments from the MSU structure located on the large Gydratny Fault in the Central Basin of Lake Baikal at a depth of 1380 m. The first detailed data on the spatial variations in the qualitative and quantitative composition of the pore waters are presented. Pioneering data were obtained on Li, B, and Sr contents in the pore water of the sediments. It has been established that fluids are actively discharged within the MSU structure, and the main pathways of their near-surface migration are confined to the tops of hills of this structure on the downthrown fault block. The fluids are highly mineralized (up to 2900 mg/L), showing the highest mineralization ever found in Lake Baikal sediments. The waters are significantly enriched in Mg, Li, B, and Sr but depleted in K. The waters are thought to be generated by the processes of authigenic formation and illitization of smectite at depths of 1 to 2.5 km in the sedimentary sequence. The maximum values of concentration gradients are recorded in the pore waters of the sediments of the western hill, which may indicate a gradual westward shift of the center of the fluid seepage activity along the fault.

**Keywords:** fluids discharge structures, bottom sediments, pore waters, chemical composition, fluid migration, Lake Baikal

**Таблица 1.** Информация о станциях пробоотбора. Глубина воды и координаты

Станция	Глубина воды, м	Координата ' N	Координата ' E
1	1443	52.866	107.117
2	1443	52.866	107.115
3	1443	52.867	107.112
4	1443	52.867	107.112
5	1443	52.866	107.113
6	1443	52.866	107.113
7	1443	52.867	107.112
8	1443	52.866	107.112
9	1442	52.867	107.112
10	1443	52.867	107.112
11	1443	52.867	107.112
12	1442	52.866	107.117
13	1436	52.870	107.116
14	1464	52.862	107.129

Таблица 2. Химический состав поровых вод донных отложений в пределах структуры МГУ

Станции отбора	Горизонт, см	Концентрации. мг/л										Сумма ионов
		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	
1	115	695	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	26	7.9	141	33	903
	240	1511	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	54	12	300	68	1944
2	115	736	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	28	6.7	133	40	943
	240	1459	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	47	11	265	81	1863
	330	1598	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	57	12	290	88	2046
3	115	427	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	16	5.3	69	31	548
	240	1194	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	41	8.2	203	82	1529
	300	1395	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	46	9.2	237	99	1785
4	150	683	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	18	6.0	109	50	866
	235	1114	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	31	8.5	180	83	1415
	300	1281	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	35	9.5	210	91	1626
5	150	548	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	25	5.5	103	27	709
	235	854	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	32	7.2	173	40	1106
	325	1155	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	43	8.7	227	60	1494
6	150	270	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	10	7.1	56	15	358
	235	666	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	24	10	121	37	858
	325	968	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	35	12	171	57	1241
7	1.5	78	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	4.3	2.1	15	3.0	102
	10	122	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	5.8	2.6	20	7.3	158
	20	148	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	7.5	3.3	25	8.3	192
	30	251	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	11	3.6	40	16	321
	40	333	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	14	4.1	50	21	423
	50	429	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	17	4.4	66	30	546
	60	581	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	22	4.8	80	40	728
	80	889	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	28	5.8	135	62	1120
	100	1107	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	36	6.5	170	78	1397
	110	1217	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	42	7.2	193	93	1553
	120	1317	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	46	8.0	204	94	1669
	140	1540	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	55	8.8	239	115	1958
	150	1836	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	61	10	266	136	2309
	160	1895	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	65	11	278	137	2386
	185	1965	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	70	11	287	150	2484
200	2094	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	74	12	306	160	2646	
216	2109	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	75	12	311	172	2679	
234	2160	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	83	12	313	180	2748	
267	2197	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	84	12	320	181	2795	
270	2150	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	84	12	319	183	2749	
275	2164	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	86	13	318	183	2763	
300	2226	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	92	13	327	192	2850	
8	5	104	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	4.0	2.3	17	3.3	132
	40	88	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	4.7	2.4	17	3.4	118
	75	120	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	6.8	2.9	24	5.5	166
	100	223	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	11	4.0	43	11	294
	125	341	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	16	4.7	65	17	444
	150	436	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	20	5.7	82	21	565
	200	716	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	27	7.0	145	34	929

Таблица 2. Продолжение

Станции отбора	Горизонт, см	Концентрации, мг/л										
		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Сумма ионов
	250	1001	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	35	7.6	198	46	1291
	300	1110	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	41	7.9	219	58	1436
	350	1170	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	46	8.1	223	64	1512
9	2.5	87	<0.01	0.33	<0.01	<0.01	<0.01	4.2	2.4	17	3.2	113
	10	88	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	4.1	2.4	17	4.1	116
	15	96	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	4.8	2.4	17	4.2	125
	20	102	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	6.2	2.6	15	4.4	133
	25	107	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	6.5	2.9	17	5.3	139
	30	114	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	6.8	2.9	19	6.6	150
	40	187	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	8.5	3.6	28	13	240
	50	281	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	10	4.0	41	19	355
	75	527	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	15	5.3	79	49	674
	100	816	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	22	6.4	123	74	1041
	125	1037	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	29	7.9	157	97	1328
	150	1429	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	40	10	211	127	1817
	175	1315	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	43	10	196	122	1685
	200	1475	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	50	11	218	131	1884
	225	1466	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	51	11	215	130	1872
	250	1532	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	54	11	227	138	1962
	260	1525	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	56	11	225	135	1952
10	10	86	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	4.8	2.4	17	3.2	114
	46	94	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	5.0	2.7	19	3.7	124
	86	239	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	10	4.8	46	11	311
	126	376	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	16	6.1	63	25	486
	166	498	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	26	7.1	80	35	645
	186	521	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	28	7.6	83	37	677
	226	596	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	33	7.8	92	44	772
11	10	73	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	3.6	2.2	15	3.1	96
	20	79	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	4.0	2.2	16	3.2	105
	61	107	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	5.2	2.4	23	4.3	142
	81	160	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	7.2	2.8	28	8.6	207
	101	236	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	10	3.2	41	14	304
	121	365	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	14	3.7	66	22	471
	141	555	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	19	4.4	102	36	717
	171	864	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	25	5.4	154	58	1107
	201	1159	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	32	6.7	195	82	1476
	221	1360	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	37	7.4	232	98	1735
	241	1407	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	41	8.1	239	102	1797
	271	1510	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	47	9.3	253	118	1938
	301	1554	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	50	10	255	121	1990
	331	1526	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	54	10	250	119	1960
	341	1565	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	57	11	256	122	2011
12	0	80	<0.01	0.24	<0.01	<0.01	<0.01	3.5	1.8	16	3.3	106
	7	93	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	4.2	2.0	17	3.4	122
	20	149	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	7.7	2.8	28	5.5	193
	30	195	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	10	3.1	36	7.2	251
	40	221	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	13	3.8	39	8.4	285

Таблица 2. Продолжение

Станция отбора	Горизонт, см	Концентрации, мг/л										
		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Сумма ионов
	60	328	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	14	4.6	61	13	421
	80	431	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	16	5.2	87	18	557
	100	566	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	22	5.8	114	24	732
	120	673	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	26	6.7	135	30	870
	140	795	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	28	7.4	161	34	1027
	160	877	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	34	8.2	179	39	1137
	180	973	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	37	8.8	193	42	1253
	190	1020	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	40	9.2	209	46	1326
	200	1074	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	41	10	214	46	1387
13	10	72	<0.01	0.41	<0.01	0.25	0.86	3.6	2.0	15	3.1	96
	30	75	<0.01	0.09	<0.01	0.00	0.43	4.2	2.2	16	3.1	100
	50	80	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	4.8	2.4	16	3.1	106
	77	89	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	5.0	2.7	18	3.2	118
	107	108	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	6.9	3.1	21	3.7	143
	127	119	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	7.9	3.4	23	4.1	157
	157	148	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	8.6	3.9	30	5.2	195
	177	189	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	9.1	4.7	37	6.8	246
	207	212	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	10	5.3	43	7.6	278
	227	222	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	11	5.8	46	8.1	293
	267	246	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	12	6.2	51	8.8	324
	307	261	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	13	6.6	54	8.8	344
	347	277	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	15	6.9	56	10	365
	367	288	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	16	6.9	57	11	378
	407	299	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	16	7.1	60	12	394
	447	300	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	16	7.3	61	13	397
14	1	101	<0.01	0.43	0.03	0.35	3.31	5.7	2.1	18	3.1	131
	20	103	<0.01	0.40	<0.01	<0.01	<0.01	5.4	2.0	18	3.2	135
	30	102	<0.01	0.46	<0.01	<0.01	<0.01	5.7	2.2	19	3.8	134
	45	101	<0.01	0.43	<0.01	<0.01	<0.01	5.7	2.5	19	3.8	135
	60	112	<0.01	0.42	<0.01	<0.01	<0.01	5.8	2.9	22	4.1	147
	70	132	<0.01	0.44	<0.01	<0.01	<0.01	6.1	3.2	27	4.6	174
	100	148	<0.01	0.31	<0.01	<0.01	<0.01	7.5	3.3	31	6.3	199
	130	197	<0.01	0.50	<0.01	<0.01	<0.01	8.8	3.4	40	7.8	258
	140	200	<0.01	0.43	<0.01	<0.01	<0.01	10	3.6	40	9.0	263
фон	10.5	66	<0.01	0.82	<0.01	<0.01	2.91	2.8	2.0	15	2.8	92
(Pogodaeva et al., 2017)	11.5	72	<0.01	0.97	<0.01	<0.01	2.58	3.2	2.0	16	2.7	99
	17.5	76	<0.01	0.60	<0.01	<0.01	1.91	2.9	1.9	16	3.0	103
	24.5	79	<0.01	0.49	<0.01	<0.01	0.35	2.9	1.9	17	3.0	106
	26.5	76	<0.01	0.58	<0.01	<0.01	0.11	2.9	1.9	16	2.9	101
	30.5	76	<0.01	0.60	<0.01	<0.01	0.56	2.8	1.9	17	2.9	103
	45	75	<0.01	0.54	<0.01	<0.01	0.05	3.0	1.9	17	2.9	102
	50	75	<0.01	0.59	<0.01	<0.01	0.25	3.2	1.9	17	3.2	102
	55	74	<0.01	0.51	<0.01	<0.01	0.12	3.1	1.9	17	3.2	101
	60	75	<0.01	0.46	<0.01	<0.01	0.29	2.9	1.9	17	3.4	103
	65	77	<0.01	0.57	<0.01	<0.01	0.14	3.2	1.9	17	3.5	105
	70	82	<0.01	0.49	<0.01	<0.01	0.11	3.0	1.9	19	3.4	110

Таблица 2. Окончание

Станции отбора	Горизонт, см	Концентрации, мг/л										Сумма ионов
		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	
	75	79	<0.01	0.80	<0.01	<0.01	0.07	2.8	1.8	18	3.2	106
	80	71	<0.01	0.48	<0.01	<0.01	0.16	2.6	1.9	17	3.1	97
	85	82	<0.01	0.49	<0.01	<0.01	0.07	3.2	2.0	18	3.2	109
	90	84	<0.01	0.35	<0.01	<0.01	0.04	3.0	2.0	19	3.3	113
	95	79	<0.01	0.49	<0.01	<0.01	0.04	3.0	2.0	17	3.2	105
	100	80	<0.01	0.44	<0.01	<0.01	0.09	3.0	2.0	18	3.1	107
	105	81	<0.01	0.48	<0.01	<0.01	0.07	3.0	2.0	18	3.1	109
	115	86	<0.01	0.84	<0.01	<0.01	0.08	3.0	2.1	19	3.2	115
	130	91	<0.01	0.35	<0.01	<0.01	0.03	3.1	2.1	20	3.6	121
	135	88	<0.01	0.45	<0.01	<0.01	0.05	3.5	2.1	19	3.4	117
	145	91	<0.01	0.32	<0.01	<0.01	0.06	3.3	2.2	20	3.6	121
	150	94	<0.01	0.57	<0.01	<0.01	0.04	3.3	2.2	21	3.4	125
	155	97	<0.01	0.39	<0.01	<0.01	0.07	3.2	2.2	21	3.6	128
	165	98	<0.01	0.35	<0.01	<0.01	0.09	3.4	2.3	22	3.7	131
	170	100	<0.01	0.46	<0.01	<0.01	0.04	3.5	2.3	22	3.8	132
	175	102	<0.01	0.38	<0.01	<0.01	0.02	4.0	2.3	22	4.1	134
	185	405	<0.01	0.24	<0.01	<0.01	0.04	3.4	2.4	24	4.2	131
	190	105	<0.01	0.26	<0.01	<0.01	0.06	3.5	2.5	23	4.3	131
	195	101	<0.01	0.17	<0.01	<0.01	0.08	3.7	2.5	24	3.8	135
	206	99	<0.01	0.19	<0.01	<0.01	0.09	3.8	2.6	24	4.0	135
	208	100	<0.01	0.49	<0.01	<0.01	0.08	3.7	2.6	23	4.2	134
	215	98	<0.01	0.21	<0.01	<0.01	0.07	3.8	2.6	24	3.9	135
	225	103	<0.01	0.17	<0.01	<0.01	0.08	3.9	2.7	23	4.0	138
	229	100	<0.01	0.24	<0.01	<0.01	0.04	4.0	2.5	23	4.1	134
	230	100	<0.01	0.26	<0.01	<0.01	0.03	4.1	2.6	23	4.1	135
	235	105	<0.01	0.25	<0.01	<0.01	0.04	4.3	2.6	25	4.1	141
	240	105	<0.01	0.26	<0.01	<0.01	0.05	4.6	2.7	24	4.6	142
	245	108	<0.01	0.27	<0.01	<0.01	0.07	4.5	2.7	24	4.8	145
	250	118	<0.01	0.28	<0.01	<0.01	0.08	4.8	2.8	27	5.0	158
	255	121	<0.01	0.21	<0.01	<0.01	0.05	4.8	2.9	26	5.0	160
	262	128	<0.01	0.21	<0.01	<0.01	0.06	4.8	2.8	28	5.2	161
	270	124	<0.01	0.56	<0.01	<0.01	0.03	4.9	2.8	27	4.9	164
	274	120	<0.01	0.76	<0.01	<0.01	0.03	4.9	2.7	28	4.4	166
	275	133	<0.01	0.19	<0.01	<0.01	0.04	5.0	3.0	28	5.1	170
	277	130	<0.01	0.45	<0.01	<0.01	0.03	5.0	2.9	28	5.2	171
	282	127	<0.01	0.61	<0.01	<0.01	0.05	5.0	2.9	27	4.9	168
	291	139	<0.01	0.22	<0.01	<0.01	0.02	5.1	3.0	28	6.2	174
	294	134	<0.01	0.27	<0.01	<0.01	0.03	5.2	3.1	28	5.5	178
	305	130	<0.01	0.24	<0.01	<0.01	0.02	5.2	3.1	28	4.8	174
	310	128	<0.01	0.68	<0.01	<0.01	0.03	5.3	3.1	28	5.0	172
	325	130	<0.01	0.68	<0.01	<0.01	0.02	5.2	3.1	29	5.6	174
	327	132	<0.01	0.16	<0.01	<0.01	0.03	5.2	3.1	29	5.6	178
	330	135	<0.01	0.82	<0.01	<0.01	0.04	5.2	3.1	29	4.8	179
	335	133	<0.01	0.69	<0.01	<0.01	0.02	5.2	3.1	28	5.4	181
	340	135	<0.01	0.56	<0.01	<0.01	0.03	5.1	3.1	28	5.4	180

**Таблица 3.** Содержание микрокомпонентов (Li, B, Sr) в поровых водах донных отложений в пределах структуры МГУ

Станции отбора	Горизонт, см	Концентрация, мкг/л			Станции отбора	Горизонт, см	Концентрация, мкг/л		
		Li	B	Sr					
7	1.5	2.1	12	89		175	58	597	1619
	10	3.4	15	135		200	63	674	1816
	20	3.8	15	158		225	64	665	1799
	30	8.6	64	253		250	67	686	1929
	40	12	112	363		260	70	694	1883
	50	16	162	465	12	0	2.0	11	79
	60	22	228	626		7	2.1	12	93
	80	33	351	976		20	2.7	20	145
	100	41	436	1185		30	3.7	26	187
	110	44	474	1384		40	3.6	28	213
	120	46	506	1339		60	4.5	41	307
	140	55	610	1645		80	5.7	58	425
	150	65	717	1933		100	6.8	74	528
	160	68	746	1947		120	7.7	84	636
	185	73	798	2163		140	9.0	101	718
	200	78	850	2290	160	10	112	794	
	216	82	910	2460	180	11	127	906	
	234	86	922	2591	200	12	139	1014	
	267	90	954	2590	13	10	2.0	8.3	61
270	91	960	2624	30		2.1	8.6	62	
275	91	964	2619	50		2.2	8.7	67	
300	93	998	2703	77		2.6	10	77	
9	2.5	3.1	17	109		107	3.0	11	92
	10	3.4	19	109		127	3.4	12	103
	15	3.5	22	117		157	3.8	15	125
	20	3.6	24	122		177	5.5	23	162
	25	4.0	26	120	207	5.0	22	181	
	30	4.2	32	127	227	5.1	22	192	
	40	8.3	70	227	267	5.2	23	216	
	50	12	118	338	307	5.1	24	221	
75	24	230	640	347	5.1	26	231		
100	37	362	984	367	5.4	27	249		
125	46	484	1280	407	5.6	27	264		
150	61	652	1757	447	5.9	27	274		

**Таблица 4.** Окислительно-восстановительные характеристики донных отложений станций 7 и 13

Станции отбора	Горизонт, см	Концентрация, мкг/л			Станции отбора	Горизонт, см	Концентрация, мкг/л		
		pH	Eh						
7	1.5	7.4	-360		13	0	7.49	80	
	10	7.37	-370		10	10	7.47	-82	
	20	7.37	-382		20	20	7.41	-150	
	30	7.36	-385		30	30	7.39	-142	
	50	7.36	-380		50	50	7.38	-155	
	80	7.33	-382		107	107	7.37	-163	
	100	7.31	-389		157	157	7.33	-180	
	150	7.31	-365		207	207	7.32	-202	
	200	7.3	-383		267	267	7.33	-215	
	270	7.3	-375		307	307	7.32	-214	
	300	7.3	-385		347	347	7.32	-226	
				447	447	7.33	-231		

## МЕТАН И СУЛЬФИДНАЯ СЕРА В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОТОКОВ СТЕПНОЙ ЗОНЫ ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ РОССИИ

© 2024 г. Д. Н. Гарькуша<sup>а, \*</sup>, Ю. А. Федоров<sup>а</sup>, Н. С. Тамбиева<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт наук о Земле Южного федерального университета,  
ул. Р. Зорге, 40, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

<sup>б</sup>Гидрохимический институт,  
просп. Стачки, 198, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

\*e-mail: gardim1@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.10.2023 г.

После доработки 31.03.2024 г.

Принята к публикации 07.05.2024 г.

Проанализированы результаты многолетних исследований сопряженного распределения концентраций метана ( $\text{CH}_4$ ) и сульфидной серы ( $S_{\text{сульфид}}$ ) в донных отложениях водотоков степной зоны европейской части России. Помимо  $\text{CH}_4$  и  $S_{\text{сульфид}}$  в различных горизонтах отложений определены значения Eh и pH, влажность и плотность; в воде — содержания  $\text{CH}_4$ , сухого остатка и значения pH. Концентрации  $\text{CH}_4$  в воде водотоков изменяются от <0.1 до 2007.0 мкл/л (медиана 24.3 мкл/л), при этом наибольшее количество значений (72 %) приходится на диапазон 10.1–100.0 мкл/л. Концентрации  $\text{CH}_4$  и  $S_{\text{сульфид}}$  в донных отложениях водотоков достаточно высоки и варьируются соответственно в пределах от <0.01 до 51.0 мкг/г влажного осадка (медиана 1.35 мкг/г) и от <0.001 до 4.50 мкг/г влажного осадка (медиана 0.813 мкг/г). Обычно отмечается возрастание  $\text{CH}_4$  и  $S_{\text{сульфид}}$  от поверхностного слоя к подповерхностным горизонтам, после чего их концентрации снижаются. Отличием распределения  $S_{\text{сульфид}}$  от распределения  $\text{CH}_4$  является более частое нахождение максимальных концентраций  $S_{\text{сульфид}}$  в менее глубоких горизонтах отложений. Зафиксированы сезонные изменения в распределении  $\text{CH}_4$  и  $S_{\text{сульфид}}$  по вертикали отложений не только по уровню их концентраций, но и по расположению максимальных и минимальных значений. Наблюдается слабая прямая связь между концентрациями  $\text{CH}_4$  и  $S_{\text{сульфид}}$ , что указывает на синхронные процессы образования этих газов в отдельных слоях отложений изученных водотоков. Прямая связь, установленная между концентрациями  $\text{CH}_4$  в воде и 0–2 см слое донных осадков, свидетельствует об отложениях как важном источнике поступления  $\text{CH}_4$  в воду и его эмиссии в атмосферу.

**Ключевые слова:** бассейн Азовского и Каспийского морей, реки, ручьи, каналы, вода, донные отложения, метаногенез, сульфатредукция, сероводород, Eh

**DOI:** 10.31857/S0016752524080064, **EDN:** IYTFCA

### ВВЕДЕНИЕ

Метан ( $\text{CH}_4$ ) и сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ), образующиеся на заключительных этапах анаэробной деградации органического вещества в гидросфере, играют важную роль в круговороте углерода и серы в природе (Кузнецов и др., 1985; Федоров и др., 2007; Леин, Иванов, 2009), а метан, является также одним из наиболее значимых парниковых газов (например, Hartmann et al., 2013). Сероводород в основном генерируется сульфатредуцирующими бактериями (сульфатредукторами), которые используют кислород сульфатов для анаэробного окисления низкомолекулярных органических веществ (ацетата, пропионата, бутирата, лактата, пирувата, малата, фумарата, сахара, этанола, пропанола, метанола) до  $\text{CO}_2$  и сопряженного восстановления серы сульфатов до сульфида (сероводорода) (Волков, 1984; Намсараев и др., 1994;

Jørgensen et al., 2019). За образование  $\text{CH}_4$  в водных экосистемах в основном ответственны метанобразующие археи (метаногены), потребляющие такие питательные субстраты как  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , ацетат, метанол, формиат и метиламины (Кузнецов и др., 1985; Федоров и др., 2007), большинство из которых могут использоваться и сульфатредукторами. Наиболее благоприятные условия для процессов образования  $\text{CH}_4$  (метаногенез) и  $\text{H}_2\text{S}$  (сульфатредукция) складываются в верхних слоях иловых отложений, характеризующихся высоким содержанием органического вещества и восстановительной обстановкой (Волков, 1984; Кузнецов и др., 1985; Федоров и др., 2007; Леин, Иванов, 2009 и др.).

На примере современных отложений морей и океанов показано (Волков, 1984; Розанов и др., 2017), что сероводород, образующийся в процессе сульфатредукции, вследствие последующего его метаболизма (химических и микробиологических

превращений), в основной своей массе фиксируется в твердой фазе осадков в виде нерастворимых (или плохо растворимых) форм серы: сульфидная (кислоторастворимые сульфиды железа), пиритная ( $\text{FeS}_2$ ) и органическая (в основном входит в состав гуминового вещества и битумоидов). Свободный сероводород и другие производные его метаболизма (элементарная сера, сульфиты, тиосульфаты, полисульфиды) обычно присутствуют в восстановленных осадках в очень малых количествах по сравнению с указанными выше (Волков, 1984; Розанов и др., 2017).

Низкие концентрации или полное отсутствие свободного сероводорода в иловой воде (сульфидная сера в растворе) главным образом обуславливаются его свойством быстро и нацело связываться с реакционноспособным железом (в основном  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ ) (Волков, 1984), образуя в твердой фазе осадков пиритную и сульфидную формы серы. Считается (Волков, 1984; Розанов и др., 2017), что в современных осадках морей и океанов основная масса сульфидной серы находится в рассеянном состоянии и представлена главным образом гидротроилитом — рентгеноаморфным коллоидным кислоторастворимым сульфидом железа. Состав и формула гидротроилита надежно не установлены, но при интерпретации данных принимают, что его состав отвечает формуле моносulfида железа  $\text{FeS}$ . Гидротроилит достаточно равномерно распределен в осадках, иногда образуя отдельные прослои, черные пятна, штрихи и примазки. Обогащенные им донные отложения или отдельные прослои надежно распознаются визуально, поскольку гидротроилит, обладая сильной красящей способностью, в зависимости от его содержания окрашивает осадки в темно-серый или черный цвет (Волков, 1984). Помимо гидротроилита, небольшая часть кислоторастворимых сульфидов железа может быть представлена его кристаллическими модификациями — грейгитом (в отечественной литературе мельниковитом,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) и макинавитом ( $\text{Fe}_{1+x}\text{S}$ ) (Волков, 1984; Розанов и др., 2017).

Анализ научной литературы показывает, что на сегодняшний день работы, направленные на синхронное изучение закономерностей формирования уровня концентраций метана и сероводорода (и/или его производных) и их распределения в донных отложениях, достаточно редки и в основном касаются экосистем с повышенной соленостью (Holmer, Kristensen, 1994; Галимов, 1995; Пименов и др., 2000; Дзюбан и др., 2001; Иванов и др., 2001; Саввичев и др., 2008; Buckley et al., 2008; Леин, Иванов, 2009; Федоров и др., 2014; Knittel et al., 2018; Maltby et al., 2018). Еще менее изучены процессы сопряженной генерации и распределение этих восстановленных газов в отложениях пресноводных объектов (Намсараев и др., 1994; Федоров

и др., 2007; Гарькуша, Федоров, 2010; 2014; Гарькуша и др., 2019; Дзюбан, 2014).

В последние десятилетия убедительно показано (Леин и др., 2011; Wallenius et al., 2021), что образование сероводорода и его производных, в том числе формирование обогащенных гидротроилитом донных отложений, связано с метаногенезом через сульфат зависимое анаэробное окисление метана, стимулирующее процесс сульфатредукции. Так, в донных осадках водных экосистем выше зоны метаногенеза расположен слой, называемый сульфат-метановой переходной зоной (Wallenius et al., 2021), где встречаются разнонаправленные диффузионные потоки метана (восходящий поток) и сульфат-иона (нисходящий поток), концентрации которых в этой зоне снижаются. Метан, диффундирующий из нижних слоев отложений, в сульфат-метановой переходной зоне окисляется консорциумом анаэробных метанооксиляющих архей и сульфатредуцирующих бактерий (Knittel et al., 2018), что и объясняет снижение концентраций  $\text{CH}_4$  и, наоборот, повышение концентраций суммарного  $\text{H}_2\text{S}$  в этой зоне. Поскольку сульфатредукторы имеют высокое сродство к большинству метаногенных субстратов, среди которых основными являются ацетат и молекулярный водород (Maltby et al., 2018), а также термодинамическое преимущество перед метаногенами (Schönheit et al., 1982), то образование  $\text{CH}_4$  обычно подавляется в сульфат-метановой переходной зоне и интенсифицируется в более глубоких слоях отложений, где органические вещества еще содержатся в достаточном количестве, но подавляющая часть, если не весь, сульфат, истощен, что лимитирует сульфатредукцию. Описанная зональность протекания биогеохимических процессов в анаэробной обстановке обуславливает обратное распределение концентраций  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , характерное для верхних горизонтов донных отложений океанических и морских акваторий (Галимов, 1995; Леин, Иванов, 2009).

Общепринято, что в пресноводных объектах, из-за относительно небольшой концентрации сульфатов в воде, процесс сульфатредукции, сопряженный с сульфат зависимым анаэробным окислением метана, имеет меньшее значение. Это обуславливает снижение “барьерного” потенциала сульфат-метановой переходной зоны к сдерживанию эмиссии метана в системе “донные отложения — вода” и в случае дефицита кислорода у дна — появление высоких его концентраций уже в поверхностном слое отложений и водной толще, и, как следствие, увеличение потока метана в атмосферу (Федоров и др., 2007; Гарькуша, Федоров, 2010).

В связи с вышесказанным, изучение сопряженного распределения метана и сероводорода (и/или его производных) имеет особую актуальность, связанную как с недостаточной исследованностью биогеохимических циклов газов, негативно

влияющих на газовый режим водных экосистем, так и значением метана в глобальном изменении климата. В настоящей статье проанализированы результаты экспедиционных исследований, направленных на изучение сопряженного распределения концентрации метана и общего содержания сульфидной серы (сумма сульфидов, растворенных в иловой воде, и кислоторастворимых сульфидов твердой фазы осадков) в водотоках степной зоны европейской части России (ЕЧР).

### ОБЪЕКТЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проведены в период с 2008 по 2023 гг. на 30 водотоках (из них 25 рек, 4 ручья, 1 канал), относящихся в основном к бассейну Азовского моря, за исключением 5 водотоков, расположенных в пределах водосбора Каспийского моря (р. Волга) и бессточных областей крупных соляных озер Прикаспийской низменности — Эльтон и Баскунчак (табл. 1, рис. 1). Данные исследования, как правило, проводились в безледный период (май — ноябрь), кроме двух станций в реках Дон и Мертвый Донец (ст. 10 и ст. 11), где отбор проб выполнен, в том числе подо льдом.

Все исследованные водотоки расположены в степной зоне европейской части России, при этом притоки соляных озер Эльтон и Баскунчак находятся на самом юге степной зоны, в её наиболее засушливой подзоне — опустыненных или южных степей.

Среди исследованных рек по размеру (табл. 2), в соответствии с классификацией (Михайлов и др., 2008), выделяются 2 большие реки (Дон и Волга) с площадью водосборного бассейна более 50000 км<sup>2</sup>, 8 средних рек (Западный Маныч, Сал, Тузлов, Чир, Калитва, Кундрючья, Миус и Кагальник) с площадью бассейна от 2000 до 50000 км<sup>2</sup> и 19 малых рек с площадью бассейна менее 2000 км<sup>2</sup>, среди которых можно условно выделить ряд ручьев с площадью водосбора менее 50 км<sup>2</sup>.

Все исследованные водотоки относятся к равнинным, со спокойным характером движения воды и, обычно, замерзающим в зимний период. Внутригодовое распределение стока характеризуется высоким весенним половодьем, низкой летней и зимней меженью и несколько повышенным расходом осенью (Лурье, Панов, 2021). Как правило, в формировании стока преобладает снеговое питание. Однако естественный водный режим ряда рек изменен искусственно, вследствие перегораживания плотинами; на многих малых водотоках созданы каскады прудов. Речные системы часто пересекаются каналами. В результате переброски для орошения воды из р. Кубань и Цимлянского вдхр. сильно изменен режим рек бассейнов Сала и Маныча. После создания Цимлянского вдхр. изменен и режим нижнего течения р. Дон (Лурье, Панов, 2021).

В ходе исследований в прибрежной зоне (глубины до 0.7 м) водотоков на 44 станциях (табл. 1 и 2), помимо метана (CH<sub>4</sub>) и общего содержания сульфидной серы (S<sub>сульфид</sub>), в различных горизонтах 56 колонок донных осадков (длиной до 55 см) измерены значения Eh и pH, влажность и плотность;

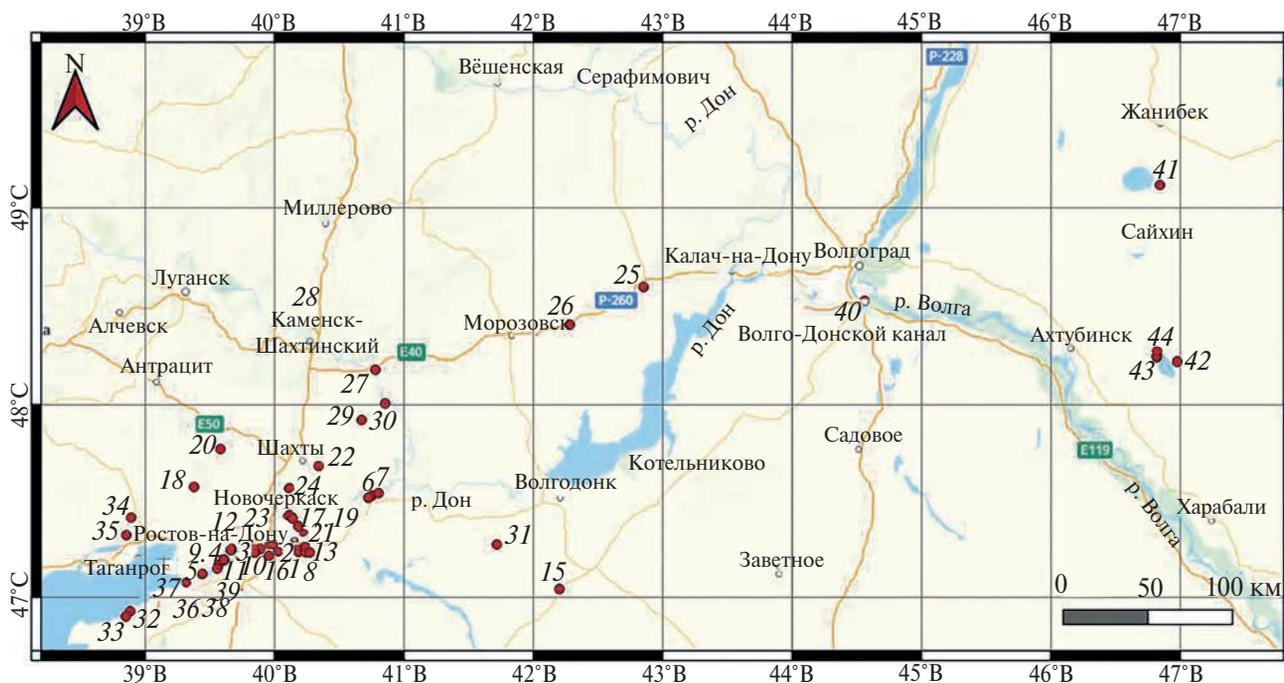


Рис. 1. Карта местоположения станций наблюдения в исследованных водотоках степной зоны ЕЧР.

**Таблица 1.** Местоположение станций отбора проб и значения гидрохимических показателей, определяемых в воде водотоков

№ станции	Местоположение станций отбора проб	Координаты, с.ш. / в.д. Дата отбора проб	T, °C / рН	Сухой ост., г/л*	СН <sub>4</sub> , мкл/л**
1	р. Дон, ниже устья р. Маныч, правый берег	47°14'08.50" / 40°11'04.80" октябрь 2008 г.	-	-	24.8 (1)
2	р. Дон, станция Старочеркасская, 0.1 км ниже речного вокзала, правый берег	47°14'22.50" / 40°01'34.60" октябрь 2008 г.	-	-	12.8 (1)
3	р. Дон, в 0.6 км выше впадения протоки Аксай, правый берег	47°15'01.20" / 39°53'13.30" октябрь 2008 г.	-	-	31.3 (1)
4	р. Дон, 2.5 км выше впадения р. Усть-Койсуг, левый берег	47°09'59.20" / 39°33'53.70" октябрь 2008 г.	-	-	39.5 (1)
5	р. Дон, рукав Старый Дон, в 1 км выше впадения реки Азовки, левый берег	47°07'16.00" / 39°26'27.80" октябрь 2008 г.	-	-	31.7 (1)
6	р. Дон, г. Семикаракорск, паромная переправа, левый берег	47°31'45.64" / 40°45'11.35" октябрь 2009 г.	-	-	7.4 (1)
7	р. Дон, х. Старая Станица, правый берег	47°32'32.18" / 40°48'11.01" октябрь 2009 г.	-	-	12.5 (1)
8	р. Дон, станция Манычская, старая пристань, левый берег	47°14'04.91" / 40°14'20.46" октябрь 2009 г.	-	-	10.0 (1)
9	р. Дон, х. Колузаево, напротив впадения р. Малый Койсуг, правый берег	47°08'53.68" / 39°33'20.44" октябрь 2009 г.	-	-	21.6 (1)
10–1	р. Дон, г. Ростова-н/Д, напротив пос. Александровка, левый берег	47°14'01.97" / 39°50'40.66" май 2011 г.	<u>23.0</u> -	0.874	43.5–52.6 (2)
10–2	р. Дон, г. Ростова-н/Д, напротив пос. Александровка, левый берег	47°14'01.97" / 39°50'40.66" август 2011 г.	<u>24.5</u> 8.2	0.700	32.3–108.0 (2)
10–3	р. Дон, г. Ростова-н/Д, напротив пос. Александровка, левый берег	47°14'01.97" / 39°50'40.66" ноябрь 2011 г.	<u>1.0</u> -	0.770	21.1–31.8 (2)
10–4	р. Дон, г. Ростова-н/Д, напротив пос. Александровка, левый берег, лед – 0.3 м	47°14'01.97" / 39°50'40.66" март 2012 г.	<u>0.5</u> -	0.798	26.6 (1)
11–1	р. Мертвый Донец, г. Ростов-н/Д, ж/д станция Первомайская, правый берег	47°11'42.17" / 39°36'24.77" май 2011 г.	<u>21.0</u> -	1.049	56.8–59.3 (2)
11–2	р. Мертвый Донец, г. Ростов-н/Д, ж/д ст. Первомайская, правый берег	47°11'42.17" / 39°36'24.77" август 2011 г.	<u>26.3</u> 8.77	0.974	107.6–183.0 (3)
11–3	р. Мертвый Донец, г. Ростов-н/Д, ж/д ст. Первомайская, правый берег	47°11'42.17" / 39°36'24.77" ноябрь 2011 г.	<u>0.5</u> -	0.868	8.3–23.0 (2)
11–4	р. Мертвый Донец, г. Ростов-н/Д, ж/д ст. Первомайская, правый берег, лед – 0.3 м	47°11'42.17" / 39°36'24.77" март 2012 г.	<u>0.7</u> -	0.955	13.8–24.5 (2)
12–1	р. Темерник, г. Ростов-н/Д, ниже зоопарка, левый берег	47°14'47.10" / 39°39'36.60" май 2011 г.	-	2.026	74.0–77.1 (2)
12–2	р. Темерник, г. Ростов-н/Д, ниже зоопарка, левый берег	47°14'47.10" / 39°39'36.60" август 2011 г.	<u>22.0</u> 8.04	2.252	186.6–320.5 (2)
12–3	р. Темерник, г. Ростов-н/Д, ниже зоопарка, левый берег	47°14'47.10" / 39°39'36.60" ноябрь 2011 г.	<u>2.0</u> -	2.111	42.5–43.2 (2)
12–4	р. Темерник, г. Ростов-н/Д, ниже зоопарка, левый берег	47°14'47.10" / 39°39'36.60" март 2012 г.	<u>2.0</u> -	2.050	43.0 (1)
13	р. Западный Маныч, 0.3 км выше от станицы Манычская, левый берег	47°13'59.77" / 40°16'18.98" август 2022 г.	<u>23.0</u> 7.75	1.835	13.0–13.7 (2)
14	р. Сал, устье, левый берег	47°31'05.33" / 40°43'27.13" август 2022 г.	<u>23.0</u> 7.75	2.124	24.3–26.8 (2)
15	р. Большое Куберле, правый берег	47°02'30.43" / 42°12'05.69" август 2022 г.	<u>24.0</u> 7.86	5.056	17.2–18.8 (2)
16	протока Черкасская, пос. Махин, правый берег	47°12'53.31" / 39°57'16.81" август 2022 г.	<u>22.5</u> 8.09	1.845	38.2 (1)
17	протока Аксай, район впадения сбросного канала, правый берег	47°22'15.01" / 40°10'55.56" август 2011 г.	<u>29.0</u> -	-	22.8 (1)
18	р. Тузлов, ниже впадения р. Б. Крепкая, левый берег	47°34'27.09" / 39°22'34.73" август 2011 г.	<u>19.0</u> -	-	19.9 (1)
19	р. Тузлов, в пределах г. Новочеркасска	47°25'54.48" / 40°05'52.28" май 2021 г.	<u>23.0</u> 7.92	3.395	11.4 (1)
20	р. Большая Крепкая, ниже х. Атамано-Власовка	47°46'13.08" / 39°34'49.62" август 2011 г.	<u>19.0</u> -	-	18.4 (1)

Табл. 1. Окончание

№ станции	Местоположение станций отбора проб	Координаты, с.ш. / в.д. Дата отбора проб	T, °C / pH	Сухой ост., г/л	CH <sub>4</sub> , мкл/л
21	р. Кадамовка, ст. Кривянская, устье	47°24'37.84" / 40°08'16.89" август 2011 г.	<u>22.0</u> 8.09	-	<0.1 (1)
22	р. Кадамовка, пос. Маркин	47°40'56.90" / 40°20'22.90" сентябрь 2015 г.	<u>17.5</u> 7.87	-	6.6 (1)
23–1	р. Грушевка, х. Веселый, устье, правый берег	47°27'18.50" / 39°59'37.60" октябрь 2014 г.	<u>9.5</u> -	-	9.3 (1)
23–2	р. Грушевка, х. Веселый, устье, правый берег	47°27'18.50" / 39°59'37.60" сентябрь 2015 г.	<u>22.0</u> 7.89	-	12.3 (1)
24–1	р. Аюта, пос. Верхнегрушевский, устье, правый берег	47°34'00.00" / 40° 6'49.90" октябрь 2014 г.	<u>10.0</u> -	-	4.3 (1)
24–2	р. Аюта, пос. Верхнегрушевский, устье, правый берег	47°34'00.00" / 40°06'49.90" май 2021 г.	<u>23.0</u> 7.81	3.820	4.6 (1)
25	р. Чир, с. Сувоикино, правый берег	48°35'53.56" / 42°51'10.52" август 2022 г.	<u>23.5</u> 8.22	0.927	13.7–19.5 (2)
26	р. Цимла, пос. Красноярский, правый берег	48°24'22.57" / 42°16'54.65" август 2022 г.	<u>24.3</u> 8.26	1.553	7.8 (1)
27	р. Калитва, г. Белая Калитва, левый берег	48°10'43.60" / 40°46'45.00" сентябрь 2015 г.	<u>21.0</u> 8.78	-	8.5 (1)
28	р. Глубокая, выше пос. Масаловка	48°25'42.40" / 40°16'35.40" октябрь 2014 г.	<u>11.0</u> -	1.975	274.4 (1)
29	р. Кундрючья, пос. Грушевка, левый берег	47°55'14.90" / 40°40'20.10" сентябрь 2015 г.	<u>20.0</u> 7.67	-	16.0–28.3 (3)
30	руч. в пос. Синегорский, ул. Макарова	48°00'21.60" / 40°51'15.50" сентябрь 2015 г.	<u>18.5</u> 7.71	-	1.2 (2)
31	Донской Магистральный канал, пос. Новомартыновский, правый берег	47°16'29.24" / 41°43'02.69" август 2022 г.	<u>25.0</u> 8.05	0.491	5.5 (1)
32	р. Сухая Чубурка, в 1.5 км выше устья	46°55'30.61" / 38°52'59.68" август 2016 г.	<u>25.0</u> 8.38	-	28.9 (1)
33	р. Мокрая Чубурка, в 1 км от устья	46°53'53.04" / 38°50'57.00" август 2016 г.	<u>23.0</u> 8.26	-	88.0 (1)
34	р. Миус, с. Покровское, левый берег	47°24'55.30" / 38°53'23.09" август 2020 г.	<u>18.0</u> 8.16	2.364	38.8 (1)
35	р. Миус, с. Николаевское, левый берег	47°19'24.24" / 38°51'10.69" август 2020 г.	<u>22.0</u> 8.26	2.200	18.7 (1)
36	р. Кагальник, х. Платоново-Петровка	47°00'15.81" / 39°27'19.05" июль 2017 г.	<u>21.0</u> 7.90	-	12.3–15.7 (2)
37	р. Кагальник, пос. Кагальник, устье	47°04'17.64" / 39°18'47.22" июль 2017 г.	<u>25.0</u> -	-	49.7 (1)
38	протока Ерик, ниже оз. Пиленкино	47°00'40.87" / 39°27'10.11" июль 2017 г.	- 7.85	-	9.1–59.8 (2)
39	протока Ерик, выше оз. Пиленкино	47°00'25.02" / 39°28'26.84" июль 2017 г.	<u>25.0</u> 8.91	-	59.5 (1)
40	р. Волга, станция водного транспорта “Красноармейск”, правый берег	48°31'42.98" / 44°33'39.55" август 2022 г.	<u>24.0</u> 8.24	0.306	11.6–17.9 (2)
41	р. Сморогда	49°06'52.98" / 46°50'41.88" май 2019 г.	<u>21.0</u> 7.98	7.251	39.0–45.0 (2)
42	руч. Горькая речка, в 0.1 км ниже дамбы, правый берег	48°13'10.40" / 46°58'43.56" июнь 2023 г.	<u>28.0</u> 5.56	258.7	1371–2007 (2)
43–1	руч. Улан-Благ, устье	48°14'40.20" / 46°49'16.98" май 2019 г.	<u>24.0</u> 7.10	149.9	47.1–84.3 (2)
43–2	руч. Улан-Благ, устье	48°14'39.18" / 46°49'11.35" июнь 2023 г.	<u>26.0</u> 7.18	184.0	21.1 (1)
44	руч. балки Пещерная	48°16'15.52" / 46°49'20.65" июнь 2023 г.	<u>21.0</u> 7.27	59.36	13.6 (1)

\*Для притоков озер Эльтон и Баскунчак приведена сумма ионов; \*\* — в скобках количество измерений.

**Таблица 2.** Пределы изменения, среднее арифметическое и медиана концентраций метана и сульфидной серы в водотоках

№ п/п	Водоток	Длина, км / Площадь водосбора, км <sup>2</sup>	CH <sub>4</sub> в воде, мкл/л*	Донные отложения**		
				h, см / n	CH <sub>4</sub> , мкг/г влажного осадка	S <sub>сульфид</sub> , мг/г влажного осадка
<i>Бассейн Азовского моря</i>						
1	р. Дон, впадает в Таганрогский залив Азовского моря	1870 422000	7.4–108.0 (16) 31.7 / 29.0	55 74	0.04–51.00 7.02 / 3.25	0.015–2.700 0.749 / 0.561
2	р. Темерник, правый приток р. Дон	33 293	42.5–320.5 (7) 112.4 / 74.0	25 21	0.86–30.00 5.81 / 2.23	0.412–4.410 2.101 / 1.340
3	р. Западный Маныч, левый приток р. Дон	629 48434	13.3–13.7 (2) 13.5	10 3	0.15–11.90 5.40 / 4.14	0.013–2.720 1.611 / 2.100
4	р. Сал, левый приток р. Дон	778 21300	24.3–26.8 (2) 25.6	20 4	0.74–12.70 4.47 / 2.22	0.383–1.360 0.764 / 0.656
5	р. Большое Куберле, левый приток р. Сал	133 1960	17.2–18.8 (2) 18.0	30 4	0.34–1.15 0.68 / 0.61	0.236–0.819 0.460 / 0.392
6	пр. Черкасская, левый приток р. Дон	10 -	38.2 (1)	20 4	3.74–22.80 17.1 / 21.0	0.905–2.810 1.754 / 1.650
7	пр. Аксай, правый приток р. Дон	79 1390	22.8 (1)	15 4	1.57–21.70 7.30 / 2.96	0.140–0.430 0.315 / 0.345
8	р. Тузлов, левый приток р. Аксай	182 4680	11.4–19.9 (2) 15.7	10 6	<0.01–1.35 0.48 / 0.17	0.060–3.190 1.048 / 0.715
9	р. Большая Крепкая, левый приток р. Тузлов	78 586	18.4 (1)	20 5	0.08–0.88 0.52 / 0.60	0.820–3.620 2.396 / 2.890
10	р. Кадамовка, левый приток р. Тузлов	80 468	<0.1–6.6 (2) 3.3	15 7	0.45–3.56 1.62 / 1.94	0.880–2.980 1.654 / 1.530
11	р. Грушевка, левый приток р. Тузлов	82 941	9.3–12.3 (2) 10.8	20 9	0.92–7.60 2.82 / 2.12	0.470–2.160 1.287 / 1.200
12	р. Аюта, правый приток р. Грушевки	47 318	4.3–4.6 (2) 4.5	25 9	0.04–1.33 0.75 / 0.81	0.040–3.080 1.919 / 2.570
13	р. Чир, впадает в Цимлянское вдхрн.	361 9580	13.7–19.5 (2) 16.6	12 3	0.06–0.41 0.22 / 0.18	0.005–0.576 0.206 / 0.037
14	р. Цимла, впадает в Цимлянское вдхрн.	186 1510	7.8 (1)	12 3	0.02–0.92 0.34 / 0.07	0.005–1.070 0.634 / 0.828
15	р. Калитва, левый приток р. Северский Донец	308 10600	8.5 (1)	12 4	0.47–1.82 1.06 / 0.97	0.950–2.300 1.830 / 2.035
16	р. Глубокая, левый приток р. Северский Донец	123 1400	274.4 (1)	20 5	9.36–26.80 16.21 / 12.9	1.840–2.210 2.050 / 2.130
17	р. Кундрючья, правый приток р. Северский Донец	244 2320	16.0–28.3 (3) 22.2 / 22.3	10 3	1.93–5.84 3.80 / 3.64	0.430–4.220 2.547 / 2.990
18	руч. в пос. Синегорский, правый приток р. Сев. Донец	4 -	1.2 (1)	10 4	0.02–0.17 0.08 / 0.06	<0.001–0.050 0.023 / 0.020
19	Донской Магистральный канал	190 -	5.5 (1)	10 3	0.13–1.30 0.65 / 0.52	0.005–0.130 0.054 / 0.027
20	р. Мертвый Донец, рукав р. Дон, впадает в Таганрогский залив	36 -	8.3–183.0 (9) 72.9 / 56.8	20 17	0.45–19.10 4.90 / 2.85	0.230–1.250 0.784 / 0.840
21	р. Сух. Чубурка, впадает в Таганрогский залив	8 -	28.9 (1)	10 3	0.08–0.12 0.10 / 0.09	0.212–0.216 0.213 / 0.212
22	р. Мокрая Чубурка, впадает в Таганрогский залив	92 -	88.0 (1)	5 2	0.01–0.06 0.03	0.068–0.094 0.081
23	р. Миус, впадает в Миусский лиман Таганрогского залива	258 6680	18.7–38.8 (2) 28.8	15 7	0.07–27.20 4.10 / 0.17	<0.001–3.202 1.362 / 1.074
24	р. Кагальник, впадает в дельту р. Дон	162 5040	12.3–49.7 (3) 25.9 / 15.7	30 11	0.04–20.10 5.99 / 0.39	0.041–1.320 0.479 / 0.186
25	пр. Ерик, левый приток р. Кагальник	3.6 -	9.1–59.8 (3) 42.8 / 59.5	35 12	0.17–3.42 1.91 / 2.16	0.005–0.982 0.350 / 0.320
	Итого водотоки бассейна Азовского моря		<0.1–320.5 (69) 43.3 / 23.0	55 227	<0.01–51.0 4.96 / 1.57	<0.001–4.410 1.046 / 0.764
<i>Водотоки Прикаспийской низменности</i>						
26	р. Волга, впадает в Каспийское море	3531 1360000	11.6–17.9 (2) 14.8	10 3	0.04–0.28 0.14 / 0.10	0.182–0.420 0.305 / 0.313

Табл. 2. Окончание

№ п/п	Водоток	Длина, км / Площадь водосбора, км <sup>2</sup>	СН <sub>4</sub> в воде, мкл/л	Донные отложения		
				h, см / n	СН <sub>4</sub> , мкг/г влажного осадка	S <sub>сульфид</sub> , мг/г влажного осадка
27	р. Сморогда, впадает в оз. Эльтон	21 130	39.0–45.0 (2) 42.0	25 6	0.08–2.45 1.31 / 1.38	1.610–4.500 2.593 / 2.490
28	руч. Горькая речка, впадает в оз. Баскунчак	8 11	1371–2007 (2) 1689	24 6	4.59–24.80 8.94 / 6.16	0.013–1.990 0.786 / 0.446
29	руч. Улан-Благ, впадает в оз. Баскунчак	3 -	21.0–84.3 (3) 50.8 / 47.1	35 11	0.04–1.14 0.36 / 0.24	0.060–4.250 1.321 / 1.020
30	руч. балки Пещерная, впадает в оз. Баскунчак	3 -	13.6 (1)	27 4	0.39–1.80 0.96 / 0.83	0.220–4.100 2.690 / 3.220
	Итого водотоки Прикаспийской низменности		11.6–2007 (10) 365.8 / 42.0	35 30	0.04–24.8 2.33 / 0.55	0.013–4.500 1.549 / 1.230
	ИТОГО ВОДОТОКИ ЕЧР		<0.1–2007 (79) 84.1 / 24.3	55 257	<0.01–51.0 4.58 / 1.35	<0.001–4.500 1.111 / 0.813

\*В числителе приведены пределы изменения, в знаменателе — среднее арифметическое / медиана, в скобках количество измерений; \*\* — для СН<sub>4</sub> и S<sub>сульфид</sub> в донных отложениях в числителе приведены пределы изменения, в знаменателе — среднее арифметическое / медиана; h — мощность опробованного горизонта отложений, см; n — количество измерений.

в поверхностном слое воды, наряду с СН<sub>4</sub>, на ряде станций определены содержания сухого остатка, значения рН и температуры. Для вод притоков озер Эльтон и Баскунчак определены концентрации основных ионов (в настоящей работе приведена их сумма). Пробы донных отложений отобраны с помощью полипропиленовой трубки с остро заточенными краями и поршнем для выдавливания керна. При отборе проб трубку с максимальным усилием вдавливали в отложения до упора.

В одном из малобитных подземных источников, разгружающихся в долине ручья Горькая речка (приток оз. Баскунчак), отобраны пробы воды на СН<sub>4</sub>. Для отбора проб применялись оригинальные способ отбора и устройство, представляющее собой 0.4 литровую емкость-цилиндр с открытым основанием и верхом. Устройство аккуратно врезалось в отложения (на глубину до 4–5 см), из которых выходит родник, так чтобы не нарушить их структуру, а родник оказался в центре основания данной емкости. После того как было накоплено около 100 мл подземной воды, через верхнее отверстие в емкости с помощью шланга отобраны 2 пробы воды во флаконы, предназначенные для последующего определения метана. Флаконы при отборе проб устанавливали на дне лунки, выкопанной рядом с емкостью для обеспечения самотека.

Отбор, транспортировка, хранение проб и последующее определение метана и сульфидной серы проведены согласно аттестованным методикам (РД 52.24.511–2013; РД 52.24.512–2012; РД 52.24.525–2011). Измерение СН<sub>4</sub> выполнено на газовом хроматографе “Хроматэк-Кристалл 5000.2” с дозатором равновесного пара на пламенно-ионизационном детекторе. Измерение массовой доли S<sub>сульфид</sub> основано на переводе сульфидов донных

отложений в сероводород действием соляной кислоты и последующей отдувке сероводорода азотом особой чистоты в раствор гидроксида натрия и его определения фотометрическим методом с N, N-диметил-п-фенилендиамином (РД 52.24.525–2011). При этом в общее содержание S<sub>сульфид</sub> входят как растворенные в иловой воде свободный сероводород (сумма недиссоциированных молекул Н<sub>2</sub>S, ионов гидросульфида HS<sup>-</sup> и ионов сульфида S<sup>2-</sup>) и сульфиды щелочных металлов, так и сульфиды, содержащиеся в твердой фракции, которые представляют собой сульфиды железа и тяжелых металлов, нерастворимые в воде, но растворимые в кислоте.

Определение СН<sub>4</sub> и S<sub>сульфид</sub> проведено при естественной влажности отложений, при этом их концентрации выражены соответственно в мкг/г и мг/г влажного осадка (вл. о.). Одновременно с отбором проб в заранее взвешенные и пронумерованные бюксы отобрана навеска отложений для определения их влажности и плотности. Величины Eh и рН измерены с помощью электродов портативного рН метра иономера — “Экотест 2000” сразу после отбора проб. Содержание сухого остатка и основных ионов в воде определено по стандартным методикам (Руководство по химическому анализу ..., 2009).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температура вод водотоков в период исследований варьировалась в диапазоне от 0.5 до 29 °С, с минимальными значениями в ноябре и марте (до 2 °С) и максимальными в летние месяцы (см. табл. 1). Для исследованных вод водотоков в основном характерна слабощелочная и щелочная

среда (рН — от 7.67 до 8.91, в среднем 8.10). Исключением являются воды притоков оз. Баскунчак, значения рН в которых изменялись в слабощелочной и нейтральной диапозоне (от 5.56 до 7.27, в среднем 6.78), что обусловлено существенным преобладанием в формировании их стока подземного питания (Гарькуша и др., 2023).

В условиях характерного для территории степной зоны недостаточного увлажнения и засушливого климата воды многих средних и малых водотоков, в соответствии с классификацией О. А. Алекина (Алекин, 1970), имеют высокую минерализацию. Так, содержание сухого остатка в воде рек Западный Маньч, Сал, Большое Куберле, Тузлов, Аюта, Глубокая, Миус, Цимла, Темерник и протоки Черкасская, относящихся к водотокам бассейна Азовского моря, составляет 1.553–5.056 г/л (в среднем 2.472 г/л). Значительно более высокая минерализация (59.4–258.7 г/л, в среднем 163.0 г/л) характерна для притоков оз. Баскунчак, что обусловлено разгрузкой в их долинах восходящих подземных водно-газовых потоков, насыщающихся солью при взаимодействии с соляными линзами, находящимися под слоем осадочных пород (Гарькуша и др., 2023).

Концентрации  $\text{CH}_4$  в воде исследованных водотоков варьируются от <0.1 до 2007 мкл/л (в среднем 84.1 мкл/л, медиана 24.3 мкл/л) (табл. 1 и 2), при этом наибольшее количество значений (72 %) приходится на диапазон 10.1–100.0 мкл/л (рис. 2а). Минимальные концентрации (<10.0 мкл/л) установлены в воде рек Калитва, Кадамовка, Аюта и ручья в пос. Синегорский, протекающих в районе исследования в пределах восточных и юго-восточных склонов Донецкого кряжа, а также в воде р. Цимла и Донского магистрального канала, соединяющего бассейны р. Дон (канал вытекает из Цимлянского водохр.) и р. Маньч (Веселовское водохр.).

Аномально высокие концентрации  $\text{CH}_4$  (1371–2007 мкл/л) выявлены в воде ручья Горькая речка (притока оз. Баскунчак), что, вероятно, обусловлено его поступлением в составе вод многочисленных малодобитных подземных источников, разгружающихся в долине ручья. В одном из таких малодобитных источников, расположенных в пойме ручья, измеренные в это же время концентрации  $\text{CH}_4$  составляли 5725–8895 мкл/л. Достаточно высокие концентрации  $\text{CH}_4$  наблюдались в период экспедиционных исследований в августе 2011 г. в воде рек Мертвый Донец (107.6–183.0 мкл/л) и Темерник (186.6–320.5 мкл/л), подверженных влиянию промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод г. Ростов-на-Дону (Бакаева и др., 2014; Котова, Князева, 2022), а также в октябре 2014 г. на слабопроточном, заиленном участке р. Глубокая (274.4 мкл/л), испытывающей загрязнение фосфорсодержащими веществами (Гибель рыбы ..., 2016).

Во всех этих сильно эвтрофированных водотоках периодически наблюдается массовая гибель рыбы, информация, о чем публикуется на сайтах информационных агентств и природоохранных организаций (Специалисты оценивают ущерб ..., 2006; Минприроды подтвердили массовую ..., 2023).

Донные осадки исследованных участков водотоков представлены илесто-песчаными отложениями, как правило, от темно-серого до черного цвета по всей длине отобранной колонки. Подобный цвет отложений, наряду с восстановительными условиями (Еh от –350.0 до +4.0 мВ, в среднем –159.7 мВ; количество определений  $n = 179$ ) и нередко (до 15 % проб) ощущаемым запахом сероводорода разной интенсивности, свидетельствует об активно идущих процессах сульфатредукции с метаболизмом образуемого сероводорода до гидротроилита (Волков, 1984). Значения рН отложений варьируются от 6.01 до 8.21 (в среднем 7.39; количество определений  $n = 172$ ), при этом для большинства отложений характерна нейтральная (44 % проб) или слабощелочная (48 % проб) среда, и лишь в отдельных горизонтах отложений водотоков Тузлов, Большая Крепкая, Горькая речка и Улан-Благ наблюдается слабощелочная среда (рН <6.5). В таких кислотно-щелочных условиях ощущаемый по запаху свободный сероводород находится в основном в виде недиссоциированных

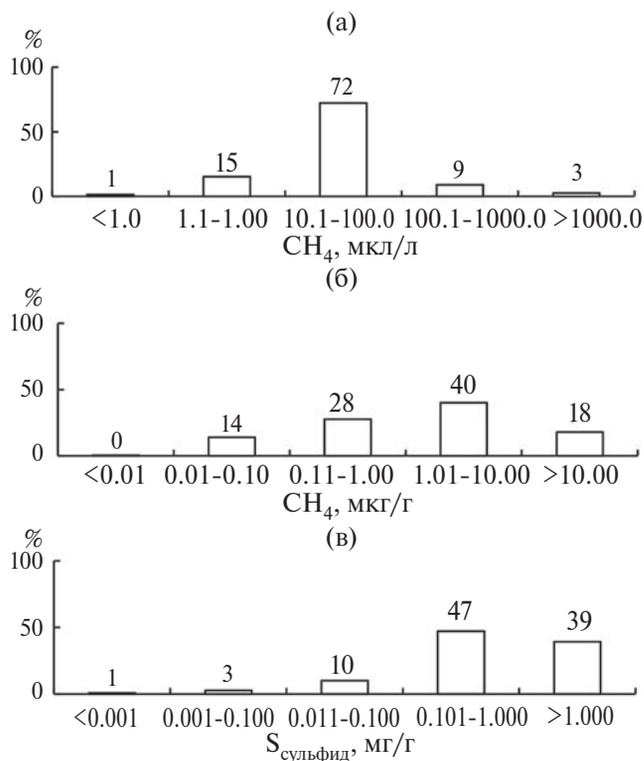


Рис. 2. Частота встречаемости концентраций  $\text{CH}_4$  в воде (а), а также концентраций  $\text{CH}_4$  (б) и  $\text{S}_{\text{сульфид}}$  (в) в донных отложениях водотоков степной зоны ЕЧР (проанализирован весь массив данных).

молекул  $\text{H}_2\text{S}$  и ионов гидросульфида  $\text{HS}^-$  в соотношении 30 % к 70 % молей при расчете на среднее значение рН (Никаноров, Иваник, 2014). Влажность донных осадков варьируется в пределах 15.3–68.1 %, плотность — 1.23–2.77 г/см<sup>3</sup>, обычно, соответственно, уменьшаясь и увеличиваясь к нижним горизонтам. При этом из-за изменения гранулометрического и минерального составов отложений по вертикальному профилю, не всегда максимальная влажность наблюдается в поверхностном слое, а максимальная плотность в самом нижнем горизонте.

Концентрации  $\text{CH}_4$  и  $S_{\text{сульфид}}$  в донных отложениях изученных водотоков изменяются соответственно в диапазоне от <0.01 до 51.0 мкг/г вл. о. (медиана — 1.35 мкг/г, среднее значение — 4.58 мкг/г) и от <0.001 до 4.50 мг/г вл. о. (медиана — 0.813 мг/г, среднее значение — 1.111 мг/г) (табл. 2). Сравнение с другими типами водных объектов — водотоки севера ЕЧР (устьевые участки рек Северная Двина и Кянда, и их притоки), водохранилища юга ЕЧР, пресные и минерализованные озера, пресные и морские лиманы Азово-Черноморского бассейна, Азовское море (Федоров и др., 2014; 2023; Гарькуша, Федоров, 2014, 2022; Гарькуша и др., 2019, 2022, 2023; Fedorov et al., 2019; Gar'kusha, Fedorov, 2022) показывает, что в целом для отложений водотоков степной зоны ЕЧР характерны одни из самых высоких медианных и средних концентраций  $\text{CH}_4$  и  $S_{\text{сульфид}}$ , что свидетельствует об активно протекающих процессах метаногенеза и сульфатредукции.

Следует отметить, что во многих водотоках бассейна Азовского моря, в том числе р. Дон, содержание  $S_{\text{сульфид}}$ , как правило, выше, чем в более соленом Азовском море, в отложениях которого массовая доля  $S_{\text{сульфид}}$  варьируется от <0.005 до 2.93 мг/г (медиана 0.26 мг/г, среднее содержание 0.44 мг/г,  $n = 107$ , максимальная глубина кернов до 0.7 м) (Fedorov et al., 2019; Gar'kusha, Fedorov, 2022). Возможно, это связано с различным соотношением содержаний основных форм восстановленной серы в исследованных отложениях Азовского моря и водотоков и, в частности, с увеличением в твердой фазе осадков водотоков доли сульфидной серы (кислоторастворимых сульфидов). Это, согласно (Волков, 1984), может наблюдаться в строго анаэробных условиях, с достаточным для связывания образующегося  $\text{H}_2\text{S}$  содержанием реакционноспособного железа (главным образом  $\text{Fe}^{2+}$ ), что приводит к отсутствию избытка  $\text{H}_2\text{S}$  и его окислителей. В этом случае, образование кислоторастворимых сульфидов не сопровождается значительным накоплением пирита (пиритизацией) или других восстановленных форм серы, что, наряду со стабильностью кислоторастворимых сульфидов в твердой фазе осадков, обуславливает их высокое содержание и доминирование над всеми остальными производными  $\text{H}_2\text{S}$  (Волков, 1984), а значит дает возможность по концентрациям

сульфидной серы судить об интенсивности процессов сульфатредукции. Такие условия, в целом, характерны для отложений исследуемых водотоков и в меньшей степени для Азовского моря, изученные отложения которого более аэробны (аэробно-анаэробные) (Хрусталева, 1999; Гарькуша, Федоров, 2010; Gar'kusha, Fedorov, 2022) и, вероятно, содержат меньше, чем в водотоках, реакционных форм железа, из-за снижения концентраций, как взвешенной, так и растворенной его форм в воде по направлению “река — море” (Федоров и др., 2016). Это, при относительно высоких концентрациях органического вещества в отложениях Азовского моря (Федоров и др., 2009), по всей видимости, обуславливает превышение продуктивности сульфатредукции над ресурсом реакционноспособного железа. В таких условиях уменьшение содержания сульфидной серы в твердой фазе осадков и ее доли в суммарном сероводороде, вероятно, происходит за счет преимущественного использования имеющегося реакционноспособного железа и образующихся сероводорода, а также части кислоторастворимых сульфидов на процессы пиритизации, что типично для морских экосистем (Волков, 1984).

В отложениях водотоков наиболее часто встречаемыми являются диапазоны концентраций  $\text{CH}_4$  1.01–10.0 мкг/г и 0.11–1.00 мкг/г, на которые соответственно приходится 40 и 28 % отобранных проб (рис. 2б). Для  $S_{\text{сульфид}}$  наиболее встречаемыми (86 %) являются концентрации выше 0.10 мг/г, с преобладанием диапазона концентраций от 0.101 до 1.00 мг/г (47 %). Наиболее высокие концентрации  $\text{CH}_4$  (медианы — от 2.12 до 21.0 мкг/г) зафиксированы в порядке убывания в водотоках Черкасская, Глубокая, Горькая речка, Западный Маныч, Кундрючья, Дон, Аксай, Мертвый Донец, Темерник, Сал, Ерик и Грушевка (табл. 2). Наиболее высокие концентрации  $S_{\text{сульфид}}$  (медианы — от 1.20 до 3.22 мг/г) наблюдаются в ручье Балки Пещерная, реках Кундрючья, Большая Крепкая, Аюта, Сморогда, Глубокая, Западный Маныч, Калитва, Черкасская, Кадамовка, Темерник и Грушевка. Минимальные концентрации как  $\text{CH}_4$  (медиана — <0.15 мкг/г), так и  $S_{\text{сульфид}}$  (медиана — <0.10 мг/г) зафиксированы в песчано-алевритовых и песчано-гравийно-алевритовых отложениях р. Мокрая Чубурка и ручья в пос. Синегорский. Такими же низкими концентрациями  $\text{CH}_4$  (медианы — <0.15 мкг/г), при более высоких концентрациях  $S_{\text{сульфид}}$  (медианы — 0.212–0.828 мг/г), характеризуются алевритопелитовые отложения рек Цимла и Сухая Чубурка, а также песчано-алевритовые отложения р. Волга.

Распределение  $\text{CH}_4$  по вертикальному разрезу большинства колонок (43 из 56) отложений исследованных водотоков (рис. 3) характеризуется увеличением его концентраций от поверхностного 0–2 см слоя к более нижним горизонтам. При этом нередко максимальные его концентрации отмечаются уже

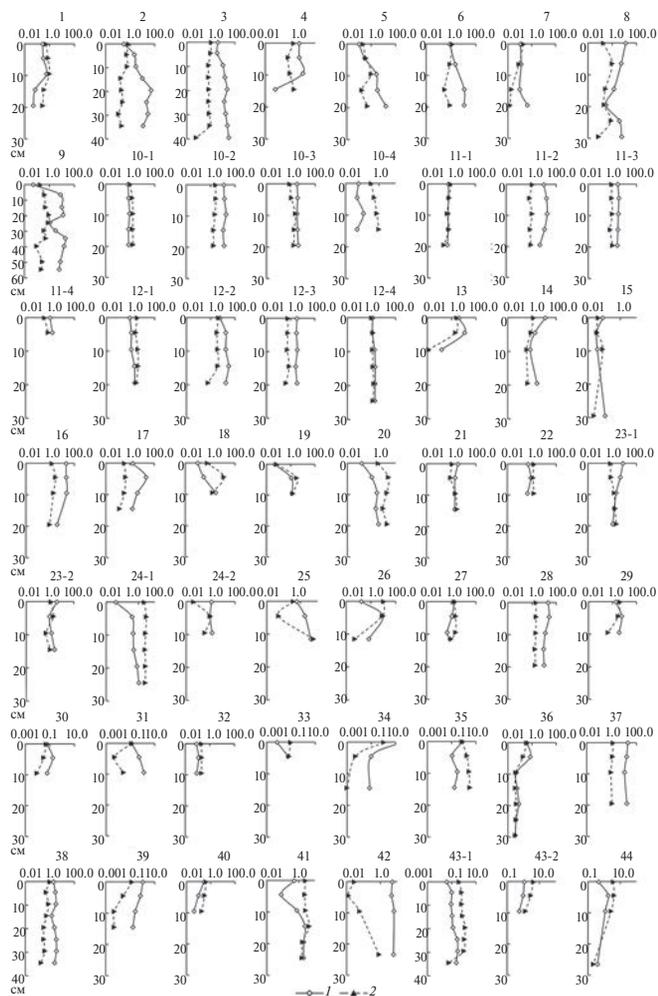


Рис. 3. Распределение концентраций  $\text{CH}_4$  в мкг/г (1) и  $S_{\text{сульфид}}$  в мг/г (2) по вертикальному профилю донных отложений водотоков степной зоны ЕЧР (Местоположение станций отбора проб приведено в табл. 1).

в 2–5 см слое (12 из 43 колонок), чаще — на глубине 5–20 см от поверхности дна (25 колонок), в редких случаях — в более глубоких слоях (3 колонки — станции №№ 15, 24–1, 43–1), после чего концентрации  $\text{CH}_4$  уменьшаются, в том числе до минимальных значений. Последнее, вероятно, обусловлено снижением лабильности органического вещества вниз по разрезу отложений (Федоров и др., 2007; Гарькуша, Федоров, 2010). Иногда наблюдаются два пика повышенных его концентраций (4 колонки — станции №№ 3, 8, 9, 38).

В некоторых колонках (13 из 56) максимальные концентрации метана установлены в поверхностном 0–2 см горизонте донных отложений. Для большинства таких колонок, как правило, характерно, либо значительное преобладание тонкозернистых фракций в поверхностном слое, по сравнению с нижними более опесоченными горизонтами (станции №№ 14, 27, 34, 35, 37, 40), и/или наличие

в поверхностном слое полуразложившихся остатков водных растений (станции №№ 8, 11–1, 39).

Аналогичное распределение по вертикальному профилю изученных отложений в целом характерно и для концентраций  $S_{\text{сульфид}}$ . Некоторым отличием от распределения  $\text{CH}_4$  является более частая фиксация максимальных концентраций  $S_{\text{сульфид}}$  в менее глубоких горизонтах отложений — в 0–2 и 2–5 см слоях (33 из 56 колонок), что установлено и для исследованных нами (Гарькуша, Федоров, 2022) водохранилищ и прудов бассейна Азовского моря.

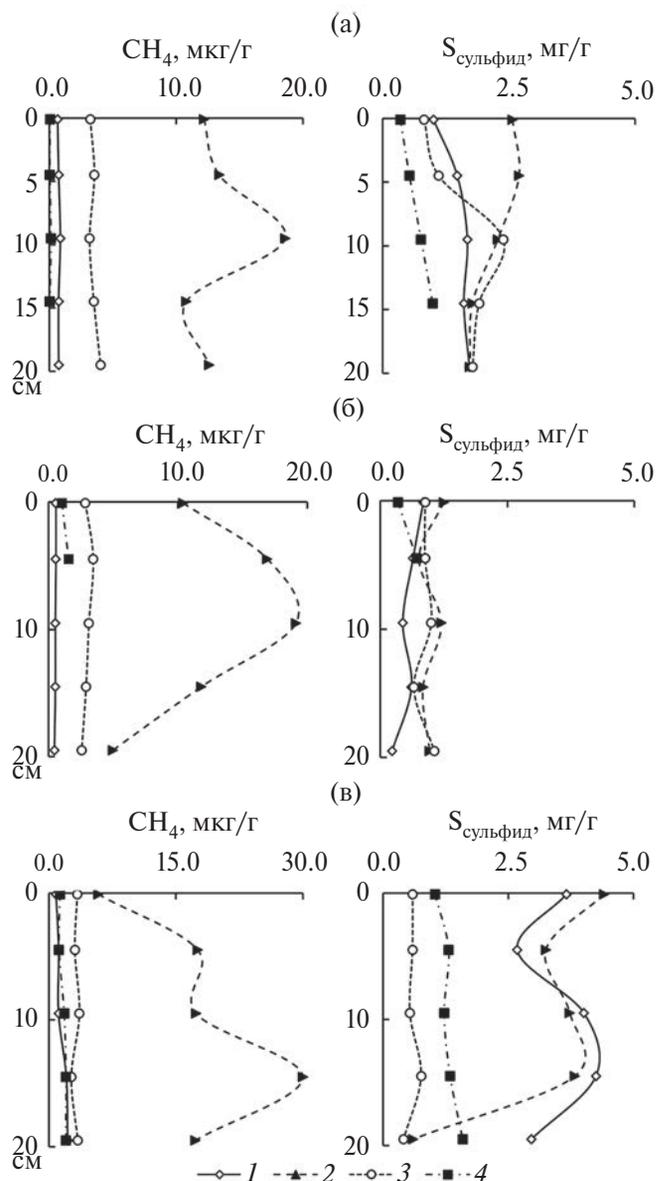


Рис. 4. Распределение концентраций  $\text{CH}_4$  в мкг/г и  $S_{\text{сульфид}}$  в мг/г по вертикальному профилю донных отложений рек Дон (а), Мертвый Донец (б) и Темерник (в) в периоды сезонных наблюдений: 1 — 25.05.2011 г., 2 — 04.08.2011 г., 3 — 28.11.2011 г., 4 — 14.03.2012 г.

На примере рек Мертвый Донец, Темерник и Дон, где на одних и тех же станциях (табл. 1, рис. 3, станции №№ 10, 11, 12, а также рис. 4) проведены сезонные наблюдения за распределением  $\text{CH}_4$  и  $S_{\text{сульфид}}$  по вертикальному профилю отложений, видно, что их концентрации изменяются не только по величине, но и по расположению максимальных и минимальных значений. Как правило, максимальные концентрации  $\text{CH}_4$  и  $S_{\text{сульфид}}$  наблюдаются в летний период (август), минимальные — зимой (март, подледный период) и весной (май). При этом наиболее отчетливый пик максимума  $\text{CH}_4$  фиксируется летом на глубине от 5 до 15 см от поверхности отложений, в остальные периоды, наряду с существенно меньшими его концентрациями, профиль распределения  $\text{CH}_4$  сглажен. В то же время сезонные различия по концентрациям  $S_{\text{сульфид}}$  в отложениях менее выражены, чем по  $\text{CH}_4$ , с несколько более значительной амплитудой в поверхностном 0–5 см слое. Для установления факторов, обуславливающих наблюдаемые сезонные изменения концентраций  $\text{CH}_4$  и  $S_{\text{сульфид}}$  по профилю отложений, требуются дополнительные исследования. Можно предположить, что эти изменения в основном связаны с динамикой температуры и окислительно-восстановительного потенциала, влияющих на интенсивность образования и окисления  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , а для концентраций  $S_{\text{сульфид}}$  также, возможно, и с перераспределением форм восстановленной серы по профилю отложений.

Корреляционный анализ всего блока данных показывает слабую прямую связь (рис. 5а, коэффициент корреляции  $r = 0.13$ , коэффициент значимости  $P < 0.05$ ) между концентрациями  $\text{CH}_4$  и  $S_{\text{сульфид}}$  в донных отложениях изученных водотоков. Это

несколько противоречит характерной для отложений океанических и морских акваторий зональности протекания биогеохимических процессов в анаэробной обстановке, обуславливающей обратную зависимость между концентрациями  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$  (Введение). Между тем, в ходе исследований авторов, проведенных в Рыбинском вдхр. (Федоров и др., 2007), водохранилищах и осолоненных лиманах юга ЕЧР (Гарькуша, Федоров, 2022; Гарькуша и др., 2022), устьевых областях рек Дон (Гарькуша, Федоров, 2010) и Северной Двины (Гарькуша, Федоров, 2014), также, как и в водотоках, установлено наличие не высоких, но значимых прямых связей между концентрациями  $\text{CH}_4$  и  $S_{\text{сульфид}}$ , что указывает на синхронность процессов метаногенеза и сульфатредукции в отдельных слоях отложений перечисленных водоемов и водотоков.

Ранее в работах (Oremland, Teylor, 1978; Pimenov et al., 1993; Holmer, Kristensen, 1994; Галимов, 1995; Buckley et al., 2008; Jørgensen, Parkes, 2010) показано, что пространственная разобщенность метаногенов и сульфатредукторов не является обязательной и обе группы микроорганизмов могут развиваться в одном горизонте, даже при высоких концентрациях сульфатов, при этом во многих случаях пики скорости сульфатредукции и метаногенеза, а также концентраций  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$  совпадают. Так, в зоне анаэробных осадков Бенгальского апвеллинга (одного из наиболее продуктивных районов океана) зафиксировано синхронное развитие процессов сульфатредукции и метаногенеза (Pimenov et al., 1993), обусловленное накоплением ацетата и триметиламина, образующихся при разложении холина и глиценбетаина — продуктов распада фито и зоопланктона (King, 1984). Отмечается,

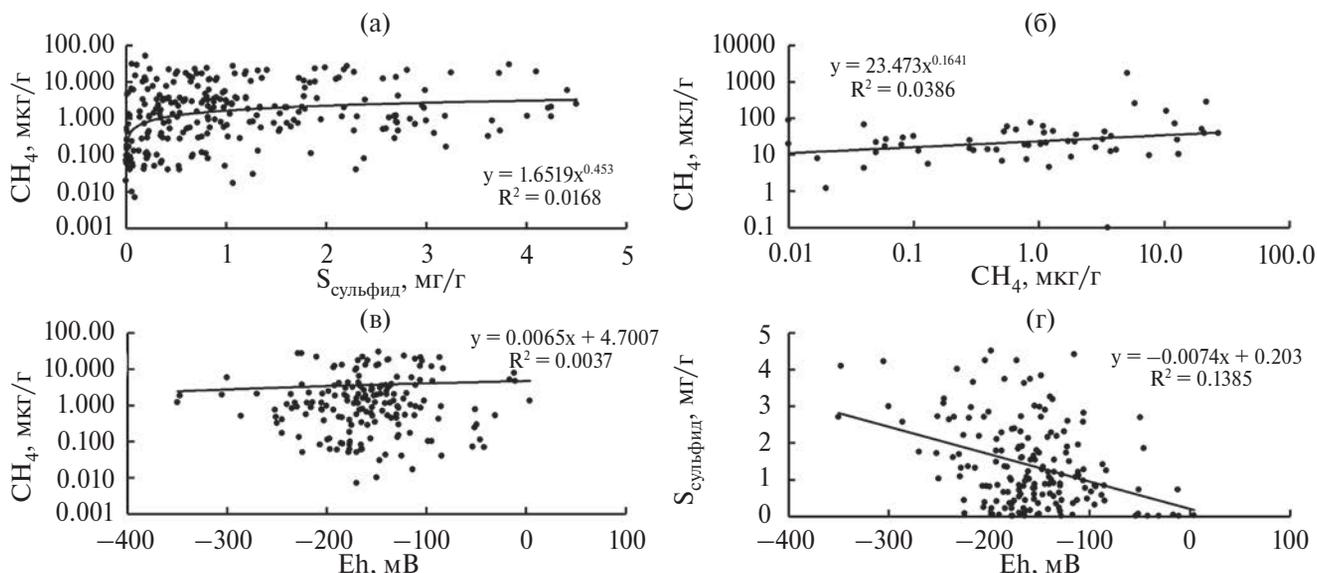


Рис. 5. Зависимости между концентрациями  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$  в донных отложениях (а), концентрациями  $\text{CH}_4$  в 0–2 см слое отложений и в поверхностном слое воды (б), значениями Eh и концентрациями  $\text{CH}_4$  (в) и  $\text{H}_2\text{S}$  (г) в отложениях водотоков степной зоны ЕЧР.

что преимущественным субстратом для развития метаногенов, изолированных из осадков шельфа зоны апвеллинга, был триметиламин, не являющийся питательным субстратом для сульфатредуцирующих бактерий. Аналогичный механизм образования  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$  описан в работе (Fiebig, Cottshalk, 1983), в которой показано существование пищевой цепи между сульфатвосстанавливающими и метанобразующими бактериями на среде с холином и сульфатами. Метабиотический рост этих бактерий способствовал полной минерализации холина до метана, сероводорода, углекислоты и аммония. При этом метаногенез протекал в две фазы. В течение первой фазы сульфатредукторы полностью разрушали холин с образованием триметиламина, ацетата и  $\text{H}_2\text{S}$ , а метаногены сбраживали триметиламин до  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{CO}_2$  через диметил- и метиламин как интермедиаты. Во вторую фазу метаногенеза происходил катаболизм ацетата, с образованием  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  (Fiebig, Cottshalk, 1983). В целом, анализ собственных данных и опубликованных работ позволяет заключить, что в условиях повышенного содержания органических веществ, даже при наличии сульфатов, взаимоотношения между сульфатредукторами и метаногенами могут носить метабиотический характер.

Кроме этого, синхронное образование  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$  может быть обусловлено протеканием в отложениях альтернативных процессов их генерации. Например, в донные осадки участков, куда сбрасываются загрязненные фекалиями стоки, а также стоки с сельскохозяйственных полей, возможен привнос сульфитредуцирующих кластридий, способных образовывать  $\text{H}_2\text{S}$  (Fedorov et al., 2019). При этом в таких местах метаногенез может идти по неконкурентному пути восстановления метилированных аминов, которые не используются сульфатредукторами (Maltby et al., 2018).

Между концентрациями  $\text{CH}_4$  в 0–2 см слое донных отложений и в поверхностном слое воды для всего массива данных значимая связь отсутствует ( $r = 0.2$ ,  $P > 0.05$ ) (рис. 5б). Однако, если исключить из массива одну точку с аномально высокими концентрациями  $\text{CH}_4$  (в среднем 1689 мкл/л), по всей видимости, обусловленными его поступлением в руч. Горькая речка с подземными водами, то прямая связь станет значимой и ее теснота увеличится ( $r = 0.35$ ,  $P < 0.01$ ). Это согласуется с работой (Федоров и др., 2007), в которой показано, что в таких неглубоких водных объектах как р. Дон с притоками, Таганрогский залив, Рыбинское вдхр. и шхеры Ладожского оз., тесная прямая связь наблюдается не только между концентрациями метана в донных осадках и придонном слое воды, но и в донных осадках и поверхностном слое воды. На 1–2 порядка более высокие концентрации метана в отложениях, по сравнению с водной толщей, в перечисленных водных объектах, в том числе и в рассматриваемых в настоящей статье водотоках,

обуславливают существование диффузионного потока из осадков в воду и, как следствие, наличие вышеобозначенных прямых зависимостей.

Наблюдается обратная зависимость между концентрациями  $S_{\text{сульфид}}$  и значениями Eh (рис. 5г,  $r = -0.37$ ,  $P < 0.01$ ), установленная также в отложениях лиманов и водохранилищ юга европейской части России (Гарькуша, Федоров, 2022; Гарькуша и др., 2022). Данная связь объясняется тем, что при деструкции органических и неорганических веществ расходуется кислород, а, следовательно, снижается окислительно-восстановительный потенциал. Это приводит к активизации анаэробных процессов в отложениях, в ходе которых такие акцепторы электронов как  $\text{NO}_3^-$  (денитрификация),  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  (сульфатредукция) и  $\text{H}_2 + \text{CO}_2$  (метаногенез) в соответствии с термодинамикой (снижением выхода энергии в направлении от денитрификации к метаногенезу) последовательно используются для анаэробного окисления органического вещества (Froelich et al., 1979). Не все эти процессы активно протекают в анаэробной среде донных осадков и, в случае отсутствия или небольшого количества перечисленных акцепторов электронов, некоторые из процессов могут либо полностью подавляться, либо протекать в небольшом по мощности слое. Поскольку водотоки степной зоны европейской части России, как правило, наряду с достаточно большим содержанием сульфатов в воде (более 100–200 мг/л (Никаноров, 2011)), характеризуются и анаэробными условиями в отложениях, то в последних идут процессы сульфатредукции, особенно интенсивные, судя по концентрациям  $S_{\text{сульфид}}$  в верхних горизонтах.

Обращает внимание отсутствие значимых связей между Eh и концентрациями  $\text{CH}_4$  (рис. 5в), также характерное для донных осадков лиманов и водохранилищ юга европейской части России (Гарькуша, Федоров, 2022; Гарькуша и др., 2022). Это, вероятно, обусловлено тем, что в анаэробных условиях, которые повсеместно наблюдаются в исследованных отложениях, окислительно-восстановительный потенциал (Eh) перестает играть роль ограничивающего фактора для метаногенеза. По всей видимости, в восстановительной обстановке образование  $\text{CH}_4$  определяется главным образом наличием питательных субстратов и конкуренцией за них метаногенных архей с другими видами анаэробных микроорганизмов и, прежде всего, бактериями-сульфатредукторами.

## ВЫВОДЫ

1. Для многих средних и малых водотоков степной зоны европейской части России, относящихся к бассейну Азовского моря и расположенных в условиях засушливого климата, характерна высокая минерализация вод (до 5.056 г/л). Еще более

высокая минерализация (59.4–258.7 г/л) наблюдается в воде притоков оз. Баскунчак, в питании которых доминирующую роль играет разгрузка в их долинах высокоминерализованных подземных вод.

2. Концентрации  $\text{CH}_4$  в воде исследованных водотоков варьируются от <0.1 до 2007 мкл/л (медиана 24.3 мкл/л), при этом наибольшее количество значений (72 %) приходится на диапазон 10.1–100.0 мкл/л. Максимальные концентрации  $\text{CH}_4$  (1371–2007 мкл/л) установлены в воде ручья Горькая речка, в долине которого происходит разгрузка вод многочисленных малодобитных подземных источников, содержащих аномально большие концентрации  $\text{CH}_4$  (до 8895 мкл/л). Относительно высокие концентрации  $\text{CH}_4$  (107.6–320.5 мкл/л) выявлены в воде рек Мертвый Донец, Темерник и Глубокая, подверженных сильному загрязнению промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами. Установленная для всего массива данных по водотокам значимая прямая связь между концентрациями  $\text{CH}_4$  в воде и в 0–2 см слое донных осадков, наряду с существенно более высокими (на 1–2 порядка) его концентрациями в последних, свидетельствует об отложениях, как важном источнике поступления  $\text{CH}_4$  в воду и его эмиссии в атмосферу.

3. Для изученных илисто-песчаных отложений водотоков характерны нейтральная или слабощелочная среда и восстановительная обстановка, что наряду с их преимущественно темной-серой до черной окраской, может указывать на активно протекающие процессы сульфатредукции с метаболизмом образуемого сероводорода до гидротроилита — одного из основных слагаемых сульфидной серы.

4. Интенсивная сульфатредукция сопровождается активным метаногенезом, о чем свидетельствуют высокие концентрации в донных отложениях как  $S_{\text{сульфид}}$ , так и  $\text{CH}_4$ , изменяющиеся в пределах от < 0.001 до 4.50 мг/г вл. о. (медиана — 0.813 мг/г) и от < 0.01 до 51.0 мкг/г вл. о. (медиана — 1.35 мкг/г), соответственно. Для  $\text{CH}_4$  наиболее частыми являются концентрации от 0.11 до 10.0 мкг/г (68 % проб), для  $S_{\text{сульфид}}$  — > 0.10 мг/г (86 %). Высказано предположение, что более высокие концентрации  $S_{\text{сульфид}}$  в отложениях многих водотоков бассейна Азовского моря, в том числе р. Дон, по сравнению с Азовским морем, связаны с перераспределением продуктов метаболизма сероводорода в сторону увеличения доли сульфидной серы в твердой фазе осадков водотоков.

5. Распределение  $\text{CH}_4$  по вертикальному разрезу большинства колонок отложений исследованных водотоков характеризуется увеличением его концентраций от поверхностного 0–2 см слоя к нижним горизонтам, в которых отмечается максимальный пик, после чего концентрации  $\text{CH}_4$  обычно уменьшаются, в том числе до минимальных значений. Отличием распределения  $S_{\text{сульфид}}$  от

распределения  $\text{CH}_4$  является более частая фиксация максимальных концентраций  $S_{\text{сульфид}}$  в менее глубоких горизонтах отложений — в 0–2 и 2–5 см слоях. Наблюдаются сезонные изменения в распределении  $\text{CH}_4$  и  $S_{\text{сульфид}}$  по вертикальному профилю отложений не только по уровню их концентраций, но и по расположению максимальных и минимальных значений.

6. В донных осадках исследованных водотоков для всего массива данных установлено наличие слабой, но значимой прямой связи ( $r = 0.13$ ,  $P < 0.05$ ) между концентрациями  $\text{CH}_4$  и  $S_{\text{сульфид}}$ , что указывает на синхронные процессы образования этих газов в отдельных слоях отложений изученных водотоков. Сделан вывод, что в условиях повышенного содержания органических веществ, даже при наличии сульфатов, взаимоотношения между сульфатредукторами и метаногенами могут носить метабиотический характер.

*Авторы искренне благодарят научного редактора М. И. Дину и рецензентов за сделанные замечания и пожелания.*

*Исследование выполнено за счет гранта РФФИ № 23-27-00330, <https://rscf.ru/project/23-27-00330/> в ЮФУ.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алекин О. А. (1970) Основы гидрохимии. Ленинград: Изд-во “Гидрометеиздат”, 414 с.
- Бакаева Е. Н., Игнатова Н. А., Черникова Г. Г., Рудь Д. А. (2014) Токсичность вод и донных отложений урбанизированного участка реки Темерник (г. Ростов-на-Дону, ЮФО). *Научное обозрение. Биологические науки* (1), 31–32.
- Волков И. И. (1984) Геохимия серы в осадках океана. Москва: Изд-во “Наука”, 272 с.
- Галимов Э. М. (1995) Метанообразование в морских осадках в зоне сульфатредукции. *ДАН* **342**(2), 219–221.
- Гарькуша Д. Н., Федоров Ю. А. (2010) Метан в устьевой области реки Дон. Ростов-на-Дону — Москва: ЗАО “Ростиздат”, 181 с.
- Гарькуша Д. Н., Федоров Ю. А. (2014) Метан в воде и донных отложениях устьевой области Северной Двины в зимний период. *Океанология* **54**(2), 178–188.
- Гарькуша Д. Н., Федоров Ю. А. (2022) Метан и сероводород в донных отложениях водохранилищ и прудов бассейна Азовского моря. *Известия Вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки* (3), 37–53.
- Гарькуша Д. Н., Федоров Ю. А., Андреев Ю. А., Тамбиева Н. С., Михайленко О. А. (2019) Метан и сульфидная сера в донных отложениях озера Байкал. *Геохимия* **64**(4), 427–439.
- Gar'kusha D. N., Fedorov Yu. A., Andreev Yu. A., Tambieva N. S., Mikhailenko O. A. (2019) Methane and Sulfide Sulfur in the Bottom Sediments of Lake Baikal. *Geochem. Int.* **57**(4), 466–479.

- Гарькуша Д. Н., Федоров Ю. А., Трубник Р. Г., Доценко Н. В. (2022) Метан и сероводород в донных отложениях лиманов Азово-Черноморского бассейна. *Антропогенная трансформация природной среды* **8**(1), 6–20.
- Гарькуша Д. Н., Федоров Ю. А., Трубник Р. Г., Талпа Б. В., Ковалев Е. А. (2023) Концентрация и эмиссия метана и сероводорода в озере Баскунчак, ручье балки Улан-Благ и дегазирующих источниках подземных вод в весенний период. *Известия Вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки* (3), 80–92.
- Гибель рыбы 5 июля 2016 года на участке реки Глубокая (х. Нижний Пиховкин Каменского района Ростовской области). URL: <https://azniirkh.vniro.ru/content/read/archive/novosti/gibel-rybyi-5-iyulya-2016-goda-na-uchastke-reki-glubokaya-h-nizhniy-pihovkin-kamenskogo-rayona-rostovskoy-oblasti>. Дата обращения: 28.03.2024 г.
- Дзюбан А. Н. (2014) Метаногенез и деструкция органического вещества в донных осадках техногенных водных объектов. *Водные ресурсы* **41**(3), 330–338.
- Дзюбан А. Н., Кузнецова И. А., Пименов Н. В. (2001) Микробиологические процессы деструкции органического вещества в донных осадках Балтийского моря. *Океанология* **41**(2), 217–223.
- Иванов М. В., Русанов И. И., Пименов Н. В., Байрамов И. Т., Юсупов С. К., Саввичев А. С., Леин А. Ю., Сапожников В. В. (2001) Микробные процессы цикла углерода и серы в озере Могильном. *Микробиология* **70**(5), 675–686.
- Котова В. Е., Князева Т. В. (2022) Характер распределения ПАУ и тяжелых металлов в донных отложениях рек Дон и Мертвый Донец. Материалы Международной научной экологической конференции, посвященной 100-летию КубГАУ “Охрана окружающей среды — основа безопасности страны”. Краснодар: Кубанский государственный аграрный университет им. И. Т. Трубилина, 465–467.
- Кузнецов С. И., Саралов А. Е., Назина Т. Н. (1985) Микробиологические процессы круговорота углерода и азота в озерах. Москва: Изд-во “Наука”, 213 с.
- Леин А. Ю., Иванов М. В. (2009) Биогеохимический цикл метана в океане / Отв. ред. А. П. Лисицын. Москва: Изд-во “Наука”, 576 с.
- Леин А. Ю., Русанов И. И., Павлова Г. А., Дара О. М., Верховская З. И., Захарова Е. Е., Юсупов С. К., Иванов М. В. (2011) Об источниках энергии в процессе диагенеза (на примере Черного моря). *Литология и полезные ископаемые* (2), 154–169.
- Лурье П. М., Панов В. Д. (2021) Реки бассейна Азовского моря: Гидрография и режим стока. Ростов-на-Дону: ООО “Донской издательский дом”, 670 с.
- Минприроды подтвердили массовую гибель рыбы в реке Темерник в Ростовской области, 4 июля 2023, 14:26. URL: <https://rostovgazeta.ru/news/2023-07-04/minprirody-podtverdili-massovuyu-gibel-ryby-v-reke-temernik-v-rostovskoy-oblasti-2974677>. Дата обращения: 28.03.2024 г.
- Михайлов В. Н., Добровольский А. Д., Добролюбов С. А. (2008) Гидрология: Учебник для Вузов. 3-е изд., стер. Москва: Высшая Школа, 463 с.
- Намсараев Б. Б., Самаркин В. А., Нельсон К., Кламп В., Бухгольц Л., Ремсен К., Майер Ч. (1994) Микробиологические процессы круговорота углерода и серы в донных осадках озера Мичиган. *Микробиология* **63**(4), 730–839.
- Никаноров А. М. (2011) Региональная гидрохимия: Учебное пособие. Ростов-на-Дону: Изд-во “НОК”, 388 с.
- Никаноров А. М., Иваник В. М. (2014) Словарь-справочник по гидрохимии и качеству вод суши (понятия и определения). Ростов-на-Дону: Институт водных проблем РАН, 548 с.
- Пименов Н. В., Саввичев А. С., Русанов И. И., Леин А. Ю., Иванов М. В. (2000) Микробиологические процессы цикла углерода и серы на холодных метановых сипах северной Атлантики. *Микробиология* **69**(6), 831–843.
- РД 52.24.511–2013 (2013) Массовая доля метана в донных отложениях. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара. Ростов-на-Дону: Росгидромет, ГУ “Гидрохимический институт”, 19 с.
- РД 52.24.512–2012. (2012) Объемная концентрация метана в водах. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара. Ростов-на-Дону: Росгидромет, ГУ “Гидрохимический институт”, 23 с.
- РД 52.24.525–2011. (2011) Массовая доля сульфидной серы в донных отложениях. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с N, N-диметил-п-фенилендиамином. Ростов-на-Дону: Росгидромет, ГУ “Гидрохимический институт”, 26 с.
- Розанов А. Г., Кокрятская Н. М., Гурский Ю. Н. (2017) Состав иловых вод и форм соединений серы в донных осадках северо-восточной части Черного моря. *Литология и полезные ископаемые* (4), 291–305.
- Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1 (2009) / Под ред. Л. В. Боевой. Ростов-на-Дону: Изд-во “НОК”, 1037 с.
- Саввичев А. С., Русанов И. И., Захарова Е. Е., Веслополова Е. Ф., Мицкевич И. Н., Кравчишина М. Д., Леин А. Ю., Иванов М. В. (2008) Микробные процессы циклов углерода и серы в Белом море. *Микробиология* **77**(6), 823–838.
- Специалисты оценивают ущерб от гибели рыбы в реке Мертвый Донец — DONTR.RU.* 29 августа 2006, 10:45. URL: <https://dontr.ru/novosti/3713554-20406/>. Дата обращения: 28.03.2024 г.
- Федоров Ю. А., Гарькуша Д. Н., Доценко И. В., Афанасьев К. А. (2014) Метан и сероводород в лечебных сульфидных глинах (на примере озера Большой

- Тамбукан). *Известия Вузов. Сев.-Кав. регион. Серия Естеств. Науки* (3), 102–109.
- Федоров Ю. А., Гарькуша Д. Н., Савицкий В. А. (2023) Метаново-сероводородные флуктуации в донных отложениях малых рек Онежского залива Белого моря. *Материалы XXV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии*. Т. II. Москва: ИО РАН, 230–234.
- Федоров Ю. А., Доценко И. В., Дмитрик Л. Ю. (2016) Железо в поверхностных и подземных водах бассейна Азовского моря. *Известия Вузов. Сев.-Кав. регион. Серия Естеств. Науки* (3), 91–99.
- Федоров Ю. А., Доценко И. В., Кузнецов А. Н., Белов А. А., Логинов Е. А. (2009) Закономерности распределения  $S_{org}$  в донных отложениях российской части Азовского моря. *Океанология* **49**(2), 229–236.
- Федоров Ю. А., Тамбиева Н. С., Гарькуша Д. Н., Хорошевская В. О. (2007) Метан в водных экосистемах. 2-е изд., перераб. и доп. Ростов-на-Дону — Москва: ЗАО “Ростиздат”, 330 с.
- Хрусталева Ю. П. (1999) Основные проблемы геохимии седиментогенеза в Азовском море. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 247 с.
- Buckley D. H., Baumgartner L. K., Visscher P. T. (2008) Vertical distribution of methane metabolism in microbial mats of the Great Sippewissett Salt Marsh. *Environ. Microbiol.* (10), 967–977.
- Fedorov Y. A., Gar'kusha D. N., Trubnik R. G., Morozova M. A. (2019) Sulfite-Reducing Clostridia and their Participation in Methane and Hydrogen Sulfide Formation in the Bottom Sediments of Water Objects and Streams of the ETR South. *Water Resour.* **46**(1), S85–S93.
- Fiebig K., Gottschalk G. (1983) Methanogenesis from choline by a co-culture of *Desulfovibrio* sp. and *Methanosarcina barkeri*. *Appl. Environ. Microbiol.* **45**(1), 103–109.
- Froelich P. N., Klinkhammer G. P., Bender M. L., Luedtke G. R., Heath G. R., Cullen D., Dauphin P., Hammond D., Hartman B., Maynard V. (1979) Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1075–1090.
- Gar'kusha D., Fedorov Y. (2022) Methane and hydrogen sulfide in bottom sediments at the sites of dredging and underwater storage of soils in the Sea of Azov. *International Conference on Ocean Studies (ICOS), Vladivostok, Russian Federation*, 127–131.
- Hartmann D. L., Klein Tank A. M. G., Rusticucci M., Alexander L. V., Brönnimann S., Charabi Y., Dentener F. J., Dlugokencky D. R., Easterling D. R., Kaplan A., Soden B. J., Thorne P. W., Wild M., Zhai P. M. (2013) Observations: Atmosphere and Surface, in: *Climate Change 2013: The physical Science Basis, Contribution Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. United Kingdom and New York, NY, USA, Cambridge University Press.*
- Holmer M., Kristensen E. (1994) Coexistence of sulfate reduction and methane production in an organic-rich sediment. *MEPS* (107), 177–184.
- Jørgensen B., Findlay A. J., Pellerin A. (2019) The Biogeochemical Sulfur Cycle of Marine Sediments. *Front Microbiol* **10**, Article 849.
- Jørgensen B. B., Parkes R. J. (2010) Role of sulfate reduction and methane production by organic carbon degradation in eutrophic fjord sediments (Limfjorden, Denmark). *Limnol. Oceanogr.* (55), 1338–1352.
- King G. M. (1984) Methabolism of trimethylamine, choline and glycine betaine by sulfatreducing and methanogenic bacteria in marine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* **48**(2), 648–690.
- Knittel K., Wegener G., and Boetius A. (2018) Anaerobic methane oxidizers. In *Microbial Communities Utilizing Hydrocarbons and Lipids: Members, Metagenomics and Ecophysiology*, ed. T. J. McGenity (Cham: Springer), 1–21.
- Maltby J., Steinle L., Löscher C. R., Bange H. W., Fischer M. A., Schmidt M., Treude T. (2018) Microbial methanogenesis in the sulfate-reducing zone of sediments in the Eckernförde Bay, SW Baltic Sea. *Biogeosciences* (15), 137–157.
- Oremland R. S., Taylor B. F. (1978) Sulfate reduction and methanogenesis in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**(2), 209–214.
- Pimenov N., Davidova I., Belyaev S., Lein A., Ivanov M. (1993) Microbiological processes in marine sediments in the Zaire River Delta and the Benguela upwelling region. *Geomicrobiol.* (11), 157–174.
- Schönheit P., Kristjansson J. K., Thauer R. K. (1982) Kinetic mechanism for the ability of sulfate reducers to out-compete methanogens for acetate. *Arch. Microbiol.* **132**, 285–288.
- Wallenius A. J., Martins Pa. D., Slomp C. P., Jetten M. S. M. (2021) Anthropogenic and Environmental Constraints on the Microbial Methan Cycle in Coastal Sediments. *Front. Microbiol.* **12**, Article 631621.

## METHANE AND SULFIDE SULFUR IN WATER AND BOTTOM SEDIMENTS OF STREAMS OF THE STEPPE ZONE OF THE EUROPEAN PART OF RUSSIA

© 2024 D. N. Garkusha<sup>a, \*</sup>, Yu. A. Fedorov<sup>a</sup>, N. S. Tambieva<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Earth Sciences of the Southern Federal University,  
R. Sorge str., 40, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

<sup>b</sup>*Hydrochemical Institute,  
Stachki Avenue, 198, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

*\*e-mail: gardim1@yandex.ru*

The results of long-term studies of the conjugate distribution of concentrations of methane (CH<sub>4</sub>) and sulfide sulfur (S<sub>sulfide</sub>) in bottom sediments of streams of the steppe zone of the European part of Russia are analyzed. In addition to CH<sub>4</sub> and S<sub>sulfide</sub>, Eh and pH values, humidity and density were determined in various sediment horizons; CH<sub>4</sub>, dry residue and pH values were determined in water. Concentrations of CH<sub>4</sub> in the water of watercourses vary from <0.1 to 2007.0 µl/l (median 24.3 µl/l), with the largest number of values (72 %) in the range 10.1–100.0 µl/l. The concentrations of CH<sub>4</sub> and S<sub>sulfide</sub> in the bottom sediments of watercourses are quite high and vary, respectively, from <0.01 to 51.0 µg/g of wet sediment (median 1.35 µg/g) and from <0.001 to 4.50 mg/g of wet sediment (median 0.813 mg/g). Usually, there is an increase in CH<sub>4</sub> and S<sub>sulfide</sub> from the surface layer to the subsurface horizons, after which their concentrations decrease. The difference between the distribution of sulfides and the distribution of CH<sub>4</sub> is the more frequent occurrence of maximum concentrations of sulfides in less deep sediment horizons. Seasonal changes in the distribution of CH<sub>4</sub> and S<sub>sulfide</sub> along the vertical of sediments were recorded not only in terms of their concentrations, but also in the location of maximum and minimum values. There is a weak direct relationship between the concentrations of CH<sub>4</sub> and S<sub>sulfide</sub>, which indicates synchronous processes of formation of these gases in separate layers of sediments of the studied watercourses. The direct relationship established between the concentrations of CH<sub>4</sub> in water and the 0–2 cm layer of bottom sediments indicates sediments as an important source of CH<sub>4</sub> entering water and its emission into the atmosphere.

**Keywords:** basin of the Azov and Caspian seas, rivers, streams, channels, water, sediments, methanogenesis, sulfate reduction, hydrogen sulfide, Eh