

## ГЕОХИМИЯ



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





### СОДЕРЖАНИЕ

### Том 70, номер 4, 2025 Различные типы CaSiO, в мантии Земли и ее геохимическая неоднородность на примере района Джуина в Бразилии 271 Ф. В. Каминский, Ю. А. Костицын Распределение углеводородов-биомаркеров по глубине морских осадков в области линейной депрессии Западно-Карской ступени В. С. Севастьянов, В. С. Федулов, В. Ю. Федулова, Р. Х. Дженлода, Н. В. Душенко, С. А. Воропаев 285 Гумификация органического вещества верхнего слоя осадков Восточно-Сибирского моря А. А. Марьяш, К. И. Аксентов, М. В. Иванов 300 Новая реакция при формировании состава нефтей: гидрирование ароматических углеводородов М. Б. Смирнов, Н. А. Ванюкова 313 Элементный состав и источники городской пыли крупного индустриального города (Красноярск, Россия) А. И. Иванеев, А. С. Бржезинский, В. К. Карандашев, М. С. Ермолин, П. С. Федотов 323

### **CONTENTS**

Volume 70, No. 4, 2025	
Different Types of CaSiO <sub>3</sub> in the Earth's Mantle and Its Geochemical Heterogeneity: the Juina Area in Brazil as an Example	
F. V. Kaminsky, Yu. A. Kostitsyn	271
Distribution of Hydrocarbon Biomarkers with Depth in Marine Sediments in the Area of Linear Depression of the West Kara Stage	
V. S. Sevastyanov, V. S. Fedulov, V. Yu. Fedulova, R. H. Dzhenloda, N. V. Dushenko, S. A. Voropaev	285
Humification of the Organic Matter in the Surface Bottom Sediments of the East Siberian Sea A. A. Mariash, K. I. Aksentov, M. V. Ivanov	300
A New Reaction Controlling the Composition of Oils: Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons M. B. Smirnov, N. A. Vanyukova	313
Elemental Composition and Sources of Urban Dust of a Large Industrial City (Krasnoyarsk, Russia)  A. I. Ivaneev, A. S. Brzhezinskiy, V. K. Karandashev, M. S. Ermolin, P. S. Fedotov	323

УДК 552.13, 552.18

# РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ CaSiO<sub>3</sub> В МАНТИИ ЗЕМЛИ И ЕЕ ГЕОХИМИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ НА ПРИМЕРЕ РАЙОНА ДЖУИНА В БРАЗИЛИИ

© 2025 г. Ф. В. Каминский\*, Ю. А. Костицын

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

\*e-mail: kaminsky@geokhi.ru

Поступила в редакцию 04.11.2024 г. После доработки 23.12.2024 г. Принята к публикации 27.12.2024 г.

Включения  $CaSiO_3$  в алмазах из района Джуина в Бразилии характеризуются невысокими концентрациями Fe (0.08–0.53 мас. % FeO) и Al (0–1.52 мас. %  $Al_2O_3$ ); по этим признакам они относятся к ультрамафической ассоциации. Среди них существуют два различных типа. Тип І имеет линейное распределение РЗЭ, тогда как тип II имеет синусоидальный характер РЗЭ. CaSiO, I типа ассоциирует с высокомагнезиальным-высоконикелистым протогенетическим ферропериклазом, а тип II – с высокожелезистым-низконикелистым сингенетическим ферропериклазом. Таким образом, зерна CaSiO, I типа являются протогенетическими, образовавшимися, как и высоко-Mg высоко-Ni ферропериклаз, в верхней части нижней мантии в виде дейвмаоита (CaSi-перовскита), а CaSiO, II типа образовался в переходной зоне в виде брейита. Обогащение CaSiO, REE, в частности LREE, соответствует высоким значениям коэффициента распределения CaSiO, /расплав и указывает на происхождение CaSiO, из мантийного материала при высоких давлениях. Геохимические характеристики исследуемого  $CaSiO_3$  демонстрируют сильную гетерогенность включений. Отношения Rb/Sr в  $CaSiO_3$  типа II (0.04–1.1) на 3–4 порядка выше, чем в типе I (0.0003). Даже в пределах одного алмаза разные зерна CaSiO, имеют соотношения Rb/Sr от 0.005 до 1.1. Такая же изменчивость характерна и для отношений U/Pb (изменяется в одном образце на порядок: от 0.031 до 0.312) и, в некоторой степени, для Sm/Nd. Sr-Nd-Pb изотопные данные для исследованных образцов CaSiO, демонстрируют значительную изотопную гетерогенность. Это указывает на геохимическую неоднородность в глубинной Земле на очень малых расстояниях.

**Ключевые слова:**  $CaSiO_3$ , дейвмаоит, брейит, ферропериклаз, алмаз, REE, изотоп, мантия, гетерогенность

DOI: 10.31857/S0016752525040011, EDN: FXSFYK

### **ВВЕДЕНИЕ**

Минералы CaSiO<sub>3</sub> в мантии Земли — дейвмаоит и брейит — являются высокобарическими полиморфами CaSiO<sub>3</sub> (Milani et al., 2021). Кубический дейвмаоит (бывший CaSi-перовскит; Tschauner et al., 2021, 2022) составляет 7–10 об. % нижней мантии (Akaogi, 2007; Tsuchiya, Kawai, 2013; Dorfman, 2016), где он ассоциирует с бриджманитом и ферропериклазом. Находка природного CaSiO<sub>3</sub> со структурой перовскита была сделана Нестола с соавторами (Nestola et al., 2023) в виде включения в алмазе из южноафриканской кимберлитовой трубки Куллинан. Однако параметры этого минерала не соответствовали параметрам синтетического кубического CaSiO<sub>3</sub>, и он

не был утвержден IMA в качестве нового минерала. Впоследствии надежно определенный кубический  $CaSiO_3$  был найден в алмазе из другой южноафриканской трубки Орапа и был утвержден в качестве нового минерала дейвмаоита (Tschauner et al., 2021).

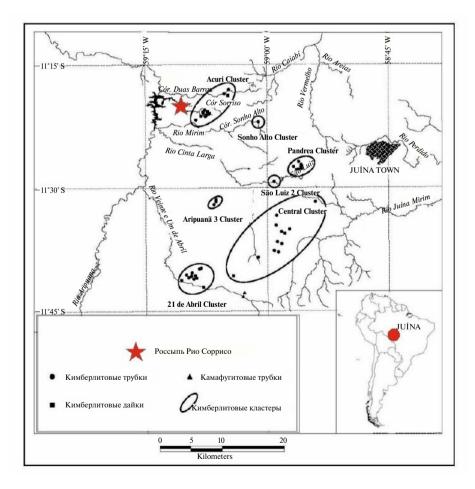
Триклинный брейит (бывший Са-уолстромит; Brenker et al., 2021) стабилен в переходной зоне и нижней части верхней мантии и является либо ретроградной фазой дейвмаоита, либо кристаллизуется при 5—15 ГПа в ассоциации с мэйджоритом и вадслеитом. Как дейвмаоит, так и брейит являются основными концентраторами редкоземельных элементов (РЗЭ) и других микроэлементов в глубинах Земли (Corgne et

al., 2005; Kaminsky, 2017). Между этими минералами не известно никаких геохимических различий.

Ассоциирующий с минералами CaSiO<sub>3</sub> ферропериклаз образует две группы, различающиеся по составу и генезису: протогенетический высоко-Мд высоко-Ni ферропериклаз  $(Mg# = Mg/(Mg+Fe)_{at} =$ = 0.756-0.842; Ni = 8270-10660 ppm) и сингенетический низко-Fe — низко-Ni ферропериклаз (Mg# = = 0.477 - 0.718; Ni = 600 - 3050 ppm). Ферропериклаз с высоким содержанием Mg и Ni образуется в верхней части нижней мантии, а ферропериклаз с высоким содержанием Fe и низким содержанием Ni – в литосфере (Kaminsky et al., 2023). Lorenzon et al. (2023) подтвердили существование двух различных генетических групп включений ферропериклаза в сверхглубоких алмазах, изучив их взаимоотношения по кристаллографической ориентации. Согласно полученным ими данным, ферропериклазы, богатые Fe, имеют неслучайные ориентации и были специфически ориентированы на момент их включения. Они были сформированы вместе со своими алмазами-хозяевами (т.е. являются сингенетическими) в нижней части верхней мантии или переходной зоне. Бедные Fe включения ферропериклаза демонстрируют случайные ориентации по отношению к своему алмазу-хозяину и являются протогенетическими, представляя собой материал нижней мантии, захваченный во время роста алмаза-хозяина.

Одним из немногих районов в мире, где встречаются алмазы нижней мантии, является район Джуина в штате Мату-Гросу, Бразилия (Harte et al., 1999; Kaminsky et al., 2001) (рис. 1). Район Джуина является также одним из основных алмазодобывающих районов в Бразилии. В 1970—2010-х годах в районе было обнаружено тридцать три кимберлитовые трубки, мало- или неалмазоносные. Наутап et al. (2005) провели первое общее исследование алмазов Рио Соррисо. Они обнаружили ассоциации ферропериклаза с CaSiO<sub>3</sub>, MgSiO<sub>3</sub> (ретроградный бриджманит) и некоторые другие, что указывает на глубинное происхождение этой ассоциации.

В данной работе мы представляем результаты детального изучения вновь обнаруженных включений CaSiO<sub>3</sub> из изученной ранее коллекции алмазов Рио Соррисо (Kaminsky et al., 2023). Мы проанализировали их геохимические особенности, показав,



**Рис. 1.** Алмазоносный район Джуина и положение в нем россыпи Рио Соррисо (красная звезда). По Kaminsky et al. (2010), модифицировано.

что среди включений  $CaSiO_3$  также имеются две различные по составу и генезису группы, протогенетические и сингенетические.

### ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА

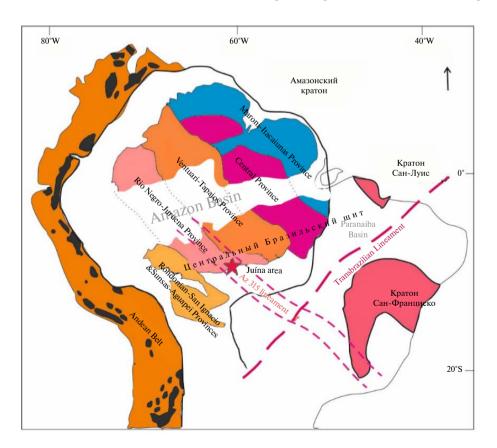
Алмазоносный район Джуина расположен в Центрально-Бразильском щите, который является частью Южно-Американской плиты, в середине протерозойского Амазонского кратона (рис. 2). Его геологическая история началась с архейского зарождения Центрально-Амазонской провинции 3.2—2.6 млрд лет назад, за чем последовал региональный Трансамазонский метаморфизм с формированием обширных гранитно-зеленокаменных террейнов возрастом 2.25—2.05 млрд лет.

Провинция Рио-Негро-Джуриена, в состав которой входит кимберлитовый район, является одним из протерозойских поясов, образовавшимся приблизительно 2.0 млрд лет назад в результате аккреции вдоль юго-западной окраины Центрально-Амазонской провинции с общим омоложением аккреционных клиньев с северо-востока на юго-запад (рис. 2). В этом регионе выявлены два последовательных протерозойских мегааккреционных

цикла с последующей кратонизацией, самый ранний из которых относится к 1980—1830 млн лет назад, а более молодой — к 1780—1550 млн лет. Они сопровождались большим количеством ювенильного материала, образовавшегося в условиях субдукции (Cordani, Teixeira, 2007).

Провинция Рио-Негро-Джуриена сложена преимущественно гранито-гнейсовыми и гранито-идными породами в результате формирования протерозойских гранитоидов (1.78—1.55 млрд лет, 1.54—1.51 млрд лет и 1.08—0.92 млрд лет) и анорогенного бимодального плутонизма, выразившегося в формировании интрузивной свиты Сьерра-да-Провиденсия (1.60—1.53 млрд лет). Наиболее выраженными тектоническими событиями в протерозойское время были образования рифтовых структур, связанных с вулканогенно-осадочными комплексами (Cordani, Teixeira, 2007; Teixeira, Cordani, 2008).

Внедрение кимберлитов Джуины, которые являются источниками алмазов в россыпных отложениях этого района, происходило в верхнемеловое (сеноман-туронское) время (91.6—93.9 млн лет; Heaman et al. 1998; Bulanova et al., 2010; Kaminsky et al., 2010). Возрасты минеральных включений в алмазах, обычно рассматриваемые в качестве возраста формиро-



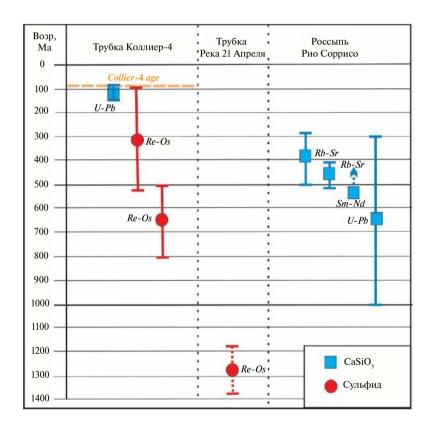
**Рис. 2.** Положение района Джуина (красная звездочка) в Амазонском кратоне. По Cordani and Teixeira (2007), модифицировано.

вания алмазов, более древние, как и в других алмазоносных провинциях (например, Smit et al., 2022). Они варьируют от 101 млн лет (модельный U-Pb возраст сублитосферного CaSiO<sub>3</sub>; Bulanova et al., 2010) до 1271 млн лет (модельный Re-Os возраст эклогитового сульфида; Hutchison et al., 2012) (рис. 3). Подробная морфологическая характеристика алмазов и результаты петрографических исследований кимберлитов в этом районе представлены в работах (Bulanova et al., 2010; Kaminsky et al., 2010; Araujo et al., 2013; Cabral-Neto et al., 2024).

### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изученные алмазы были собраны в россыпи реки Рио Соррисо. Они представляют собой округлые

ромбододекаэдроиды, характерные для бразильских алмазов. Размер их варьирует от 0.1 мм до 1 мм. Они содержат многочисленные включения ферропериклаза, бриджманита, CaSiO,, Ca(Si,Ti)O,, магнезита и мерриллита (Kaminsky et al., 2023). В трех алмазах (RS-122, RS-222 и RS-223) были выявлены шесть зерен CaSiO, в ассоциации с ферропериклазом. Из этих шести зерен, идентифицированных как брейит, с помощью спектров комбинационного рассеяния света удалось выполнить четыре микрозондовых анализа и пять анализов на РЗЭ и изотопные соотношения. В некоторых образцах брейит находится в срастании с кальцитом (№ 1.2.2), ларнитом (№ 2.2.2) и титанитом (№ 2.2.3) (Timmerman et al., 2023). Они образуют неправильные зерна (рис. 4).



**Рис. 3.** Возрасты включений в алмазах из района Джуина. Данные из Bulanova et al. (2010), Hutchison et al. (2012), Smit et al. (2022), Nestola et al. (2023), Timmerman et al. (2023).

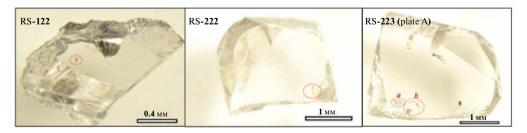


Рис. 4. Выведенные на полированную поверхность алмазов включения CaSiO<sub>3</sub>. По Timmerman et al. (2023). © Nature.

Анализ CaSiO<sub>3</sub> и ферропериклаза на главные химические элементы (ЕРМА) был выполнен в Институте геологии и минералогии СОРАН сиспользованием электронно-зондового микроанализатора JEOL JXA 8100 согласно протоколу, изложенному в работе Лаврентьева и др. (2015), а также и сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 LMU (Tescan), оснащенного системой микроанализа INCA Energy 450 Xmax 80 (Oxford Instruments). Для ЕРМА использовались: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда 20 нА, диаметр пучка 2 µm. В качестве стандартных образцов использовался стандартный набор простейших соединений и чистых металлов: кварц SiO<sub>2</sub> (для Si и O), корунд Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (для Al), Cr,O<sub>3</sub> (для Cr), диопсид MgCaSi,O<sub>6</sub> (для Mg и Ca), альбит NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (для Na), ортоклаз KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (для K), и металлы (для Ti, Mn, Fe и Ni). Время набора сигнала на пике и фоне при определении концентраций петрогенных элементов и микропримесей (Р, Мп, Ті, Ст) составляло 80 и 40 с соответственно. Внутренняя неопределенность каждого анализа ЕРМ не превышала 3%.

Определения содержаний Rb, Sr, Sm, Nd, U, Pb и изотопных отношений Sr, Nd и Pb в зернах  $CaSiO_3$  были проведены в лаборатории ресурсов Арктики

Университета Альберты. Детальная информация об этих анализах представлена Timmerman et al. (2023).

Изотопные отношения углерода были измерены в ГЕОХИ РАН с помощью Flash EA 1112 (Thermo Fisher Scientific) в комбинации с масс-спектрометром Finnigan Delta Plus XP. Алмазы измельчали в агатовой ступке, а полученные фрагменты алмазов размером 50-100 мкм помещали в капсулы Sn и сбрасывали в реактор сгорания (1020 °C). Температура восстановительного реактора поддерживалась на уровне 650 °C. Все углеродно-изотопные составы образцов представлены в стандартной нотации по шкале Vienna Pee Dee Belemnite Reference standard (VPDB) ( $\delta^{13}$ C<sub>VPDB</sub>). Для расчета средних значений и значений стандартного отклонения ( $1\sigma$ ) были проанализированы от четырех до шести фрагментов каждого образца.

### **РЕЗУЛЬТАТЫ**

Химический состав включений CaSiO,

Химический состав четырех включений CaSiO<sub>3</sub> и ассоциирующих с ними включений ферропериклаза из россыпи Рио Соррисо представлен в табл. 1. Невысокие суммы в анализах, вероятно,

**Таблица 1.** Химические составы  $CaSiO_3$  и ферропериклаза, включенных в алмазы (вес. %), и изотопный состав углерода алмазов-хозяев (‰  $\delta^{13}C_{VPDB}$ ) из россыпи Рио Соррисо в районе Джуина

• 1		VPDB/ 1						
	1.2.2b1	1.2.2b2	1.2.2a	2.2.2a	2.2.1-2	2.2.3b	2.2.3c	2.2.3a
Окислы	CaSiO <sub>3</sub>	Ca(Si,Ti)O <sub>3</sub>	fPer	CaSiO <sub>3</sub>	fPer	CaSiO <sub>3</sub>	CaSiO <sub>3</sub>	<i>fPer</i>
	fPer+	CaSiO <sub>3</sub> +Ca(Si,T	i)O <sub>3</sub>	fPer + 0	CaSiO <sub>3</sub>	fF	Per + CaSiO	3
$SiO_2$	49.98	12.92	0.05	47.92	bdl	51.58	50.64	0.06
$TiO_2$	bdl	40.28	0.02	bdl	bdl	0.04	0.02	0.01
$Al_2O_3$	bdl	1.83	0.04	0.59	0.11	0.09	0.06	0.04
$Cr_2O_3$	bdl	1.33	0.15	bdl	0.54	0.01	0.02	0.53
FeO	0.35	0.51	59.06	0.53	35.25	0.28	0.08	35.88
NiO	bdl	bdl	0.22	bdl	1.15	0.02	bdl	1.18
MnO	bdl	bdl	0.37	bdl	0.27	0.03	0.03	0.29
MgO	0.28	bdl	38.44	bdl	61.23	bdl	bdl	60.52
CaO	48.13	38.06	bdl	49.7	bdl	47.44	47.46	bdl
Na <sub>2</sub> O	bdl	bdl	0.09	bdl	0.17	0.06	0.02	0.21
K <sub>2</sub> O	bdl	bdl	bdl	bdl	0.01	0.02	bdl	0.01
Сумма	98.74	94.93	98.44	98.74	98.74	99.56	98.33	98.73
$Mg\# = Mg/(Mg + Fe)_{at.}$	_	_	0.537	_	0.756	_	_	0.751
$\delta^{\rm I3}{\rm C_{VPDB}}$ в алмазе-хозяине, ‰	$-5.76 \pm 0.99$ (n = 6)			$-5.10 \pm 0.10$ $(n = 4)$		$-5.61 \pm 0.74 \\ (n = 4)$		

Примечания. *fPer* – ферропериклаз; bdl – ниже уровня чувствительности.

связаны с наличием в составах CaSiO, непроанализированных элементов, в частности РЗЭ, содержание которых в наших образцах достигает 0.36 мас. % (см. анализ 2.2.b1 в табл. 2) и Sr, содержание которого в образцах из Гвинеи и Канады достигает 0.73–0.85 Mac. % SrO (Stachel et al., 2000; Zhang et al., 2024). Все проанализированные включения CaSiO K ультрамафической ассоциации, которая, по сравнению с включениями CaSiO, мафической ("эклогитовой") ассоциации (рис. 5), характеризуется низкими концентрациями Fe (0.01— 0.87 мас. % FeO) и Al (0.03-1.52 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (Kaminsky, 2017). CaSiO, в образце № 1.2.2 accoциирует с низко-Mg и низко-Ni ферропериклазом (Mg# = 0.537; 0.22 мас. % NiO); в образцах № 2.2.2 и № 2.2.3 – с высоко-Мg и высоко-Ni ферропериклазом (Mg# = 0.751-0.756; 1.15-1.18 мас. % NiO). В последних двух образцах CaSiO, содержит несколь-

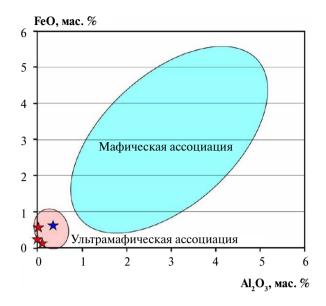
ко более высокий уровень  $Al_2O_3$  (0.06—0.59 мас. %) по сравнению с образцом № 1.2.2, где он ниже уровня чувствительности анализа (<0.01 мас. %).

Зерна ферропериклаза, ассоциирующие с включениями CaSiO<sub>3</sub> в одних и тех же алмазах, принадлежат к разным популяциям: протогенетической, с низким содержанием железа и высоким содержанием Ni, и сингенетической, с высоким содержанием Fe и низким содержанием Ni. Низко-Fe — высоко-Ni-ферропериклазы образуются в верхней части нижней мантии, где они ассоциируют с бриджманитом, в то время как высоко-Fe — низко-Ni-ферропериклазы, скорее всего, образуются в переходной зоне (Kaminsky et al., 2023). Этот вывод подтверждается экспериментальными данными, согласно которым богатые железом ферропериклазы образуются не в нижней мантии, где

**Таблица 2.** Концентрации РЗЭ в CaSiO<sub>3</sub> из включений в алмазы Рио Соррисо (ppm)

Элементы	1.2.2b1	2.2.2a	2.2.3a	2.2.3b	2.2.3c	2.2.3-av.3
Ti	_	_	_	505	_	505
Rb	0.71	1.1	4.0	bdl	20.7	12.3
Sr	2475	25.8	27.5	466	18.6	170.8
Y	18	0.19	1.4	2.5	2.0	2.0
Zr	_	_	_	155	_	155
Nb	_	_	_	0.8	_	0.8
Cs	1.3	0.08	0.5	bdl	2.1	1.3
Ba	1282	7	45	bdl	42	43.7
La	60	0.6	3.2	15.9	3.1	7.4
Ce	1051	0.53	19	9.9	15	14.6
Pr	135	0.07	1.8	1.7	1.6	1.7
Nd	bdl	0.35	5.4	5.5	5.0	5.3
Sm	84	0.05	0.8	0.9	1.1	0.93
Eu	8.2	0.01	0.06	0.15	0.10	0.1
Dy	7.0	0.03	0.22	0.52	0.34	0.36
Но	bdl	0.006	0.04	0.06	0.06	0.05
Er	1.38	0.01	0.12	0.24	0.20	0.19
Tm	_	_	_	_	_	_
Yb	bdl	bdl	0.12	bdl	0.24	0.18
Lu	0.36	0.004	0.14	bdl	0.04	0.07
Hf	_	_	_	2.06	_	2.06
Ta	_	_	_	0.60	_	0.60
Pb	_	_	_	1.25	_	1.25ц
Th	_	_	_	1.76	_	1.76
U	_	_	_	0.14	_	0.14

Примечания. bdl — ниже уровня чувствительности.



**Рис. 5.** Химические составы включений CaSiO<sub>3</sub> ультрамафического и мафического парагенезисов. Все четыре исследованных включения CaSiO<sub>3</sub> из россыпи Рио Соррисо (показаны звездочками) относятся к ультрамафическому парагенезису. Основа по (Kaminsky, 2017, Fig. 5.5a).

они связываются с бриджманитом, а в литосферных условиях в верхней мантии и переходной зоне (Brey et al., 2004; Thomson et al., 2016b; Bulatov et al., 2019). Эти же две группы встречаются среди изученных в настоящей работе зерен ферропериклаза, ассоциирующих с включениями  $CaSiO_3$ . Образцы № 2.2.2 и № 2.2.3 являются высоко-Мg разностями

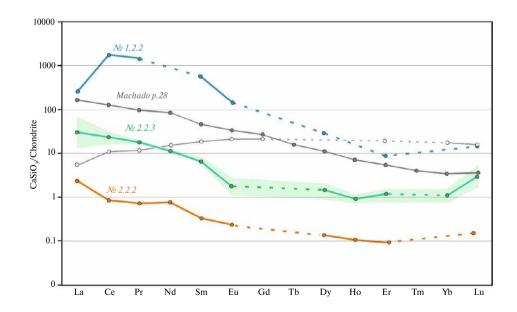
(Мg# = 0.756 и 0.751) с повышенными концентрациями Ni (1.15 и 1.18 мас. % NiO соответственно), в то время как ферропериклаз из образца № 1.2.2 является высоко-Fe — низко-Ni (Мg# = 0.537; NiO = 0.22 мас. %) (табл. 1). Таким образом, образцы № 2.2.2 и № 2.2.3 можно считать протогенетическими и отнести к нижней мантии, и CaSiO<sub>3</sub> можно предположить ретроградным дейвмаоитом, а образец № 1.2.2 может быть отнесен к переходной зоне и сформированным как брейит.

Известно, что редкоземельные элементы, а также Th и  $\rm U^{4+}$  обладают высокой совместимостью с  $\rm CaSiO_3$ -перовскитом (Corgne and Wood, 2005). Наиболее благоприятным механизмом для включения этих элементов в  $\rm CaSiO_3$  является образование вакансии в позиции  $\rm Ca^{2+}$ .

Распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) и других элементов-примесей в CaSiO,

Распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) в двух выделенных разновидностях  $CaSiO_3$  подтверждает вышесказанный вывод. Он показан в табл. 2 и на графике  $P3Э_n$ , нормализованном по хондриту CI (рис. 6).

Эти распределения РЗЭ аналогичны тем, которые были установлены ранее для  $CaSiO_3$  из Бразилии и Гвинеи (Kaminsky, 2017, рис. 7.25). Для Рио Соррисо можно выделить два типа распределения РЗЭ $_n$  (терминология по Creighton et al., 2009). *Тип I* (образец № 2.2.3, ассоциирующий с высоко-Mg — высоко-Ni ферропериклазом (Mg# = 0.751 и NiO =



**Рис. 6.** Нормализованное по хондриту распределение РЗЭ во включенных в алмазы из россыпи Рио Соррисо СаSiO<sub>3</sub>. Затененная зеленая область показывает вариации РЗЭ в образце № 2.2.3. Тонкая серая линия показывает распределение РЗЭ между СаSiO<sub>3</sub>-перовскитом и расплавом по Corgne et al. (2005). Аналитические данные по Timmerman et al. (2023). Данные по хондритам по McDonough, Sun (1995). Данные по образцу Мачадо по Burnham et al. (2016).

= 1.18 мас. %)) имеет нормальный характер  $P3Э_n$  с пологим отрицательным наклоном для легких и средних  $P3Э_n$  и практически плоским распределением для тяжелых  $P3Э_n$  начиная от Eu, с приблизительно хондритовыми значениями для Eu, Dy, Ho, Er и Yb (0.92−1.78× к хондриту) и повышенным Lu (2.85× к хондриту). Распределение P3Э в образце № 2.2.2 аналогично распределению для № 2.2.3, лишь нормализованные коэффициенты элементов на порядок ниже. CaSiO<sub>3</sub> в образце № 2.2.2 также связан с ферропериклазом, имеющим высокие содержания Mg и Ni (Mg# = Mg# = 0.756; Ni = 1.15 мас. %).

CaSiO<sub>3</sub> *muna* II (образец № 1.2.2, ассоциирующий с низко-Mg – низко-Ni ферропериклазом (Mg# = 0.537 и NiO = 0.22 мас. %)) имеет синусоидальный характер с максимумом в аномалии Се (1715× к хондриту), за которым следует пологий отрицательный наклон через Pr и Sm (1454—565× к хондриту), затем крутой наклон через средние РЗЭ, до минимума на Er (8.64× к хондриту) и обогащения Lu (14.55× к хондриту). Общее соотношение тяжелых РЗЭ к сумме средних и легких РЗЭ в образце II типа № 1.2.2 (78.4) в несколько раз больше, чем в "нормальных образцах" І типа №№ 2.2.2 и 2.2.3 (21.7—31.5) (рис. 7). Соотношение Се<sub>"</sub>/Ег<sub>"</sub> в образце II типа составляет 198.5, что на порядок больше, чем в образцах I типа (9.2–40.2), а также в образце Мачадо I типа (23.6; Burnham et al., 2016). Некоторые другие микроэлементы также имеют разные концентрации в зернах CaSiO<sub>3</sub> I и II типа. Например, образец № 1.2.2 (тип I)

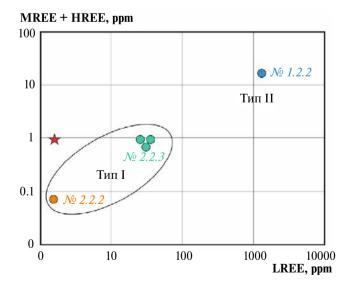


Рис. 7. Соотношение средних и тяжелых с легкими РЗЭ в изученных образцах CaSiO<sub>3</sub>. Источник данных – табл. 2. Красная звезда отвечает составу хондрита по McDonough, Sun (1995).

обогащен Sr на два порядка по сравнению с образцами № 2.2.2a, 2.2.2b и 2.2.2c (все типа II) (табл. 3).

### Характеристики изотопов во включениях CaSiO<sub>2</sub>

Результаты исследования изотопных систем во включениях CaSiO, представлены в табл. 3. Прежде всего следует отметить значительную элементную гетерогенность исследованных включений. Например, соотношения Rb/Sr в образцах CaSiO, II типа № 2.2.2 и 2.2.3 (0.044—1.11) на 3—4 порядка выше, чем в образце І типа № 1.2.2 (0.0003). Даже в пределах одного алмаза № 2.2.3 три разных зерна CaSiO, имеют соотношение Rb/Sr от 0.005 (#2.2.2b) до 1.11 (#2.2.3c). To же самое справедливо и для U/Pb отношения (например, величина µ в образце 2.2.3 изменяется на порядок: от 0.031 до 0.312) и, в некоторой степени, для отношений Sm/Nd (табл. 3). Вариации содержаний элементов-примесей и их отношений во много раз выше, чем вариации главных элементов для включений одного и того же минерального состава (ср. данные табл. 1 с данными табл. 2 и 3). Это может указывать на гетерогенность нижнемантийных пород в отношении содержаний элементов-примесей. Подобная гетерогенность, в свою очередь, на больших временных интервалах неизбежно приводит к возникновению изотопной гетерогенности в системах с радиогенными изотопами: долговременная неоднородность Rb/Sr, Sm/Nd, U/Th/Pb отношений в мантийном источнике становится причиной изотопных вариаций Sr, Nd, Pb в нем.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Два типа изученных зерен $CaSiO_3$

В итоге выделяются два типа CaSiO<sub>2</sub>. Зерна CaSiO<sub>3</sub> I типа имеют нормальный рисунок РЗЭ<sub>и</sub>. Напротив, зерна типа II имеют синусоидальное распределение РЗЭ, (рис. 6). Ранее распределение РЗЭ изучалось во включениях CaSiO, из других местонахождений в районе и вблизи него, из кимберлитовой трубки Джуина-5 (Thomson et al., 2016а) и россыпного месторождения Мачадо, расположенного приблизительно в 200 км к западу от района Джуина (Bulanova et al., 2008; Burnham et al., 2016). Распределение РЗЭ, в CaSiO, из россыпи Мачадо имеет такое же нормальное распределение I типа, как и для #2.2.3, лишь с несколько повышенными концентрациями (рис. 6). Данные Thomson et al. (2016a), полученные в основном для композитных включений CaSiO<sub>3</sub>—CaTiO<sub>3</sub> методом SIMS, показывают очень высокие концентрации РЗЭ в CaSiO<sub>3</sub> (в некоторых образцах превышающие 20000 и даже 80000 ppm, т.е. 2-8 мас. %).

Таблица 3. Изотопная систематика Rb/Sr, Sm/Nd and U/Pb в CaSiO, из алмазов Рио Соррисо

Элементы	1.2.2b1	2.2.2a	2.2.3a	2.2.3c	2.2.3b
Rb, ppm	$0.71 \pm 0.35$	$1.13 \pm 0.62$	$3.96 \pm 2.43$	$20.66 \pm 8.82$	$2.19 \pm 0.16$
Sr, ppm	$2475 \pm 63$	$25.8 \pm 0.5$	$27.5 \pm 2.1$	$18.6 \pm 0.7$	$460 \pm 2$
$^{87}$ Rb/ $^{86}$ Sr	$0.0008 \pm 0.0004$	$0.127 \pm 0.070$	$0.417 \pm 0.258$	$3.23 \pm 1.38$	$0.014 \pm 0.001$
$^{87}$ Sr/ $^{86}$ Sr	$0.70909 \pm 0.0023$	$0.70378 \pm 0.00011$	$0.71156 \pm 0.00043$	$0.72593 \pm 0.00038$	$0.703035 \pm 0.000045$
n	131	320	185	280	124
Sm, ppm	_	$0.069 \pm 0.004$	_	$0.345 \pm 0.006$	$0.87 \pm 0.07$
Nd, ppm	_	$0.35 \pm 0.01$	_	$1.71 \pm 0.02$	$5.51 \pm 0.04$
$^{147}$ Sm/ $^{144}$ Nd	_	$0.1204 \pm 0.0084$	_	$0.1218 \pm 0.0026$	$0.0954 \pm 0.0075$
$^{143}Nd/^{144}Nd$	_	$0.51124 \pm 0.00074$	_	$0.51185 \pm 0.00164$	$0.51363 \pm 0.00087$
n	_	80	_	46	23
Th/U	_	3.60	2.59	2.86	_
U, ppm	_	0.03	0.11	0.21	0.13
Pb, ppm	_	5.33	12.85	12.70	1.866
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	_	$18.35 \pm 0.025$	$18.14 \pm 0.09$	$18.35 \pm 0.017$	$18.67 \pm 0.011$
$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	_	$15.56 \pm 0.06$	$15.56 \pm 0.04$	$15.65 \pm 0.04$	$15.62 \pm 0.07$
$^{238}U/^{206}Pb$	_	$0.019 \pm 0.002$	$0.031 \pm 0.004$	$0.063 \pm 0.002$	$0.312 \pm 0.024$
<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	_	$0.848 \pm 0.001$	$0.858 \pm 0.001$	$0.853 \pm 0.001$	$0.836 \pm 0.002$

Примечания. Аналитические данные по Timmerman et al. (2023). Аналитические погрешности 2s для Rb, Sr, Sm, Nd и 1s для U и Pb.

Их распределение нерегулярно, с общим уклоном от легких к тяжелым РЗЭ.

Зерна ферропериклаза, ассоциирующие с включениями CaSiO<sub>3</sub> в одних и тех же алмазах, также принадлежат к разным группам: протогенетической, образовавшейся в нижней мантии, и сингенетической, сформированной в переходной зоне мантии (Kaminsky et al., 2023). Это подтверждается экспериментальными данными, согласно которым богатый железом (с низким содержанием Mg) ферропериклаз образуется не в нижней мантии, а в верхней мантии и переходной зоне (Brey et al., 2004; Thomson et al., 2016b; Bulatov et al., 2019). Среди изученных зерен ферропериклаза, ассоциирующих с включениями CaSiO<sub>3</sub>, встречаются те же две группы. Образцы № 2.2.2 и № 2.2.3 являются высоко-Mg разностями (Mg# = 0.756 и 0.751) с повышенными концентрациями Ni (1.15 и 1.18 мас. % NiO соответственно), тогда как ферропериклаз № 1.2.2 имеет низкие содержания Mg и Ni (Mg# = = 0.537; NiO = 0.22 мас. % (табл. 1). Таким образом, образцы № 2.2.2 и № 2.2.3 можно считать протогенетическими и отнести к нижней мантии, а CaSiO, можно определить как ретроградный дейвмаоит. Образец № 1.2.2 должен быть отнесен к переходной зоне, он был кристаллизован как брейит.

Обогащенность CaSiO<sub>3</sub> P3Э, особенно легкими РЗЭ, соответствует высоким значениям коэффициента распределения CaSiO<sub>3</sub>/расплав (Corgne et al., 2003; Corgne and Wood, 2005) и указывает на образование CaSiO<sub>3</sub> из мантийного материала; образование CaSiO,, менее обогащенных РЗЭ, можно объяснить их формированием при более высоких давлениях (Thomson et al., 2016a). Протогенетический CaSiO<sub>3</sub> типа I сформировался в верхней части нижней мантии и является более древним, чем алмаз-хозяин; сингенетический CaSiO, II типа образовался позже, одновременно с алмазами. Таким образом, протогенетические образцы № 2.2.2 и № 2.2.3, ассоциирующие с высоко-Mg — высоко-Nі ферропериклазом, кристаллизовались в более глубоких слоях Земли (верхняя часть нижней мантии), чем сингенетический образец № 1.2.2, связанный с сингенетической высоко-Fe – низко-Ni ферропериклазом из переходной зоны. Обе группы CaSiO, являются ретроградными фазами бывшего СаSi-перовскита (дейвмаоита; образцы № 2.2.2 и № 2.2.3) и брейита (образец № 1.2.2) (Milani et al., 2021; Kaminsky et al., 2023).

Следует подчеркнуть, что исследуемые образцы  $CaSiO_3$  относятся к ультрамафической ассоциации (рис. 5), так как в некоторых работах включения в алмазах указываются как эклогитовые без долж-

ного обоснования (например, Timmerman et al., 2023). Они *a priori* считаются результатом субдукции литосферных плит на глубинах свыше 100 км, где давления превышают 4 ГПа и возможно образование алмазов. Однако даже если минеральные включения являются эклогитовыми, они не обязательно образовались в результате субдукции. Существуют разные типы эклогитов. Биминеральные (гранат-омфацитовые) эклогиты группы А (по классификации Coleman et al., 1965) имеют мантийное происхождение. Они являются магматическими в результате образования "эклогитовой магмы", по терминологии Эскола (Godard, 2001), из мантийного расплава. В качестве иллюстрации можно привести разнообразие эклогитовых ксенолитов в кимберлитовой трубке Робертс Виктор в Южной Африке, расположенной в центральной части кратона Каапвааль рядом с кластером кимберлитов Кимберли (Huang et al., 2012). Среди них выделяют два типа (I и II) эклогитов, образовавшихся на глубинах 120-200 км, которые различаются по минералогическому и изотопному составам и по степени вторичного изменения. Они имеют разный возраст формирования:  $103 \pm 10$  млн лет (Sm-Nd) и  $132 \pm 16$  млн лет (Lu-Hf) для I типа, и 738—1143 млн лет (Sm-Nd) и 1148—1544 млн лет (Lu-Hf) для II типа, и процессы субдукции этих возрастов в регионе неизвестны. Как пришли к выводу Huang et al. (2012), эклогитовые ксенолиты из трубки Робертс-Виктор изначально были магматическими породами, кристаллизовавшимися на глубине, а не продуктами субдукции океанической коры.

В исследованных образцах все четыре включения  $CaSiO_3$  относятся к ультрамафическому парагенезису (рис. 5), и их возраст (рис. 3) отражает не эпохи гипотетических древних субдукций литосферных плит, а связан с эпизодическим образованием расплавов в мантии в результате глубинных геодинамических процессов.

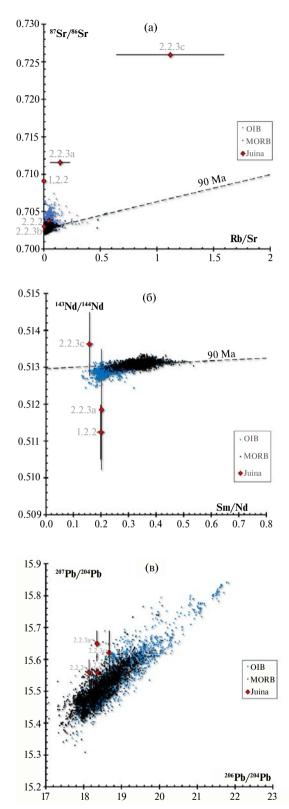
Недавно были опубликованы данные об аналогичных включениях в сублитосферных алмазах из другого района, из кимберлитовой трубки DO-27 на кратоне Слейв, Канада (Zhang et al., 2024). Среди них диагностированы энстатит (бывший бриджманит), ферропериклаз, брейит CaSiO, и другие. Два проанализированных зерна брейита имеют очень низкие концентрации Al  $(0.01-0.07 \text{ мас. } \% \text{ Al}_2\text{O}_2)$  и Fe (0.01-0.05 мас. % FeO); по этому признаку они также принадлежат к ультрамафической ассоциации. Одно из этих зерен (#DO-088) ассоциирует с высоко-Mg (Mg# = 0.865) — высоко-Ni (1.15 мас. % NiO) ферропериклазом и может быть отнесено к нашему типу I CaSiO<sub>2</sub>, образовавшемуся в нижней мантии. Эта связь подтверждается очень низкими концентрациями легких РЗЭ в CaSiO<sub>3</sub>, а среднее соотношение  $La_{H}/Yb_{H}$  составляет 35.8, что близко к нашим данным для района Джуина (27.9).

### Изотопная неоднородность

Недавно были опубликованы данные виртуозных изотопных исследований мельчайших включений CaSiO, в алмазах из разных регионов, включая район Джуина (Timmerman et al., 2023). В этой работе сделана попытка придать полученным изотопным данным геохронологический смысл, однако опубликованные в ней изотопные данные не согласуются с изохронной моделью, и на основе выполненных анализов изохроны не могут быть построены (Timmerman et al., 2023, рис. 4). Все три изотопные системы (Rb-Sr, Sm-Nd и U-Pb) нарушены. Представленные данные показывают неоднородность как по изотопным, так и по элементным (Rb/Sr, Sm/Nd, U/Pb) соотношениям и содержанию элементов. Имеющиеся изотопные данные не позволяют предположить, были ли эти минералы когда-либо однородными, и если да, то чем была вызвана наблюдаемая изотопная неоднородность.

На рис. 8 представлены изотопные данные по Rb-Sr (рис. 8a), Sm-Nd (рис. 8б) и Pb (рис. 8в) для включений CaSiO, в алмазах из района Джуина в сравнении с вариациями для базальтов срединно-океанических хребтов (MORB) и базальтов океанических островов (ОІВ). Изотопные характеристики последних двух групп горных пород могут представлять собой состав ювенильного мантийного источника, потенциально наименее загрязненного обогащенным материалом земной коры. Вариации изотопных соотношений Sr, Nd и Pb в изученных включениях CaSiO, заметно шире, чем в мантийных породах, хотя значительная часть вариаций изотопных соотношений этих элементов во включениях может быть вызвана аналитическими погрешностями.

Многие публикации посвящены изучению магматических пород мантийного происхождения, и подавляющее большинство из них содержат доказательства изотопной неоднородности мантии по результатам исследований кимберлитов, включений в них, и алмазов (например, Kargin et al., 2011; Palot et al., 2012; Zedgenizov et al., 2014; Walter et al., 2022; и ссылки в них). Насколько нам известно, нет данных, показывающих изотопную однородность верхнемантийного источника для любой магматической провинции или даже для одного значительного магматического тела. Вопрос об однородности/неоднородности нижней мантии остается открытым. В работах (Костицын, 2004, 2007) на основе анализа обширной изотопно-геохимической базы данных приведены доводы



**Рис. 8.** Rb—Sr (a), Sm—Nd (б) и Pb (в) изотопные данные для изученных включений CaSiO<sub>3</sub> в алмазах из района Джуина (Juina). Данные по MORB и OIB из Костицын (2004, 2007). Для сравнения на рис. (а) и (б) также приведены линии, отвечающие возрасту трубки Джуина — 90 млн лет. Аналитические точки не попадают ни на эту линию, ни на любую другую.

в пользу полномасштабного конвективного перемешивания мантии без возможности изоляции нижней ее части от верхней. Эти выводы основаны на масс-балансе в системе кора-мантия и ряде других соображений, а также показано, что Sr—Nd—Pb изотопная гетерогенность мантийных источников статистически согласуется с их химической гетерогенностью в части Rb/Sr, Sm/Nd, U/Th/Pb отношений. Эти выводы относятся к мантии в целом и нижней ее части в частности.

Нет оснований *а priori* предполагать, что источник исследованных минеральных включений глубинной мантии в алмазе был или мог быть изотопно однородным. Исследования кимберлитов и мантийных ксенолитов свидетельствуют об обратном; их мантийный источник также химически и изотопно неоднороден (например, Fraser, Hawkesworth, 1992; Gibson et al., 1995; Carlson et al., 2006; Kargin et al., 2011; Shirey et al., 2024). Вопрос только в масштабах этой неоднородности. Является ли вещество нижней мантии неоднородным в масштабе километров, метров или миллиметров? Изученные включения CaSiO<sub>3</sub> в алмазах из Джуины указывают на то, что их мантийный источник неоднороден в очень малых масштабах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изученные включения CaSiO, в глубинных алмазах из района Джуина, Бразилия, принадлежат к ультрамафической ассоциации и не связаны с процессами субдукции. Среди этих включений CaSiO, выделяются два различных генетических типа по их композиционным особенностям и минеральным ассоциациям. Тип I, ассоциирующий с протогенетическим ферропериклазом с высокими содержаниями Mg и Ni, имеет нормальный характер распределения РЗЭ,, тогда как тип II CaSiO<sub>3</sub>, ассоциирующий с сингенетическим ферропериклазом, имеющим низкие содержания Mg и Ni, имеет синусоидальный тип РЗЭ, с повышенными концентрациями Се, Рг и Sm. CaSiO, типа I может быть отнесен к нижней мантии, тип II – к переходной зоне. Их генетический тип следует учитывать в первую очередь при определении возраста алмазных включений в будущем.

Sr-Nd-Pb изотопные данные для исследованных образцов  $CaSiO_3$  указывают на сильную химическую и изотопную гетерогенность в глубинах Земли в масштабе источников вещества включений, находящихся в одном и том же кристалле алмаза, т.е. на очень малых расстояниях. Эта особенность, впервые установленная для нижней мантии, заслуживает дальнейшего изучения.

Авторы благодарны Д.А. Зедгенизову за первичную идентификацию и выделение включений  $CaSiO_3$  в алма-

зах Рио Соррисо, Л.Н. Когарко за полезные советы по интерпретации распределения РЗЭ в CaSiO<sub>3</sub>, а также научному редактору и двум анонимны рецензентам статьи за ее детальный анализ и ценные конструктивные замечания, которые способствовали улучшению работы.

Микрозондовый анализ CaSiO<sub>3</sub> и ферропериклаза был выполнен в Институте геологии и минералогии СО РАН. Анализы концентраций РЗЭ, и изотопной систематики Rb/Sr, Sm/Nd и U/Pb во включениях CaSiO<sub>3</sub> из алмазов Рио Соррисо выполнены в лаборатории Университета Альберты, Канада. Анализ изотопного состава углерода алмазов выполнен в Институте геохимии и аналитической химии РАН.

Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, описанную в этой статье.

Работа профинансирована Министерством науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Костицын Ю.А. (2004) Sm—Nd и Lu—Hf изотопные системы Земли: отвечают ли они хондритам? *Петрология*. **12**(5), 451—466.

Костицын Ю.А. (2007) Взаимосвязь между химической и изотопной (Sr, Nd, Hf, Pb) гетерогенностью мантии. *Геохимия*. 12, 1267—1291.

Kostitsyn Yu.A. (2007) Relationships between chemical and isotopic (Sr, Nd, Hf, and Pb) heterogeneity of the mantle. *Geochem. Int.* **45**(12), 1173–1196. https://doi.org/10.1134/S0016702907120014

Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В. (2015) Электронно-зондовое определение состава минералов: Микроанализатор или сканирующий электронный микроскоп. *Геология и Геофизика*. **56**(8), 1473—1482. https://doi.org/10.15372/GiG20150806

Akaogi M. (2007) Phase transitions of minerals in the transition zone and upper part of the lower mantle. In Ohtani E. (ed) Advances in High-Pressure Mineralogy. *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper.* **421**, 1–13. https://doi.org/10.1130/2007.2421(01)

Araujo D.P., Gaspar J.C., Bulanova G.P., Smith C.B., Kohn S.C., Walter M.J., Hauri E.H. (2013) Juina diamonds from kimberlites and alluvials: a comparison of morphology, spectral characteristics, and carbon isotope composition. Proceedings of the 10th. International Kimberlite Conference, Special Issue of the Journal of the *Geol. Soc. India.* 1, 255–269. https://doi.org/10.1007/978-81-322-1170-9 16.

Brenker F.E., Nestola F., Brenker L., Peruzzo L., Harris J.W. (2021) Origin, properties, and structure of breyite: The second most abundant mineral inclusion in super-deep diamonds. *Am. Mineral.* **106**, 38–43. https://doi.org/10.2138/am-2020-7513

Brey G.P., Bulatov V., Girnis A., Harris J.W., Stachel T. (2004) Ferropericlase — a lower mantle phase in the upper mantle. *Lithos.* 77, 655–663.

Bulanova G.P., Smith C.B., Kohn S.C., Walter M.J., Gobbo L., Kearns S. (2008) Machado River, Brazil – a newly recognized ultradeep diamond occurrence. 9th International Kimberlite Conference Extended Abstract No. 9IKC—A-00233.

Bulanova G.P., Walter M.J., Smith C.B., Kohn S.C., Armstrong L.S., Blundy J., Gobbo L. (2010) Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism. *Contrib. Mineral. Petr.* **160**, 489–510. https://doi.org/10.1007/s00410-010-0490-6

Bulatov V.K., Girnis A.V., Brey G.P., Woodland A.B., Höfer H.E. (2019) Ferropericlase crystallization under upper mantle conditions. *Contrib. Mineral. Petr.* **174**, 45. https://doi.org/10.1007/s00410-019-1582-6

Burnham A.D., Bulanova G.P., Smith C.B., Whitehead S.C., Kohn S.C., Gobbo L., Walter M.J. (2016) Diamonds from the Machado River alluvial deposit, Rondônia, Brazil, derived from both lithospheric and sublithospheric mantle. *Lithos.* **265**, 199–213. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.05.022

Cabral-Neto I., Ruberti E., Pearson D.G., Luo Y., Azzone R.G., Silveira F.V., Almeida V.V. (2024) Diamond sources of the Juina region, Amazonian craton: textural and mineral chemical characteristics of Kimberley-type pyroclastic kimberlites. *Mineral. Petrol.* **118**, 1–22. https://doi.org/10.1007/s00710-023-00849-8

Carlson R.W., Czamanske G., Fedorenko V., Ilupin I. (2006) A comparison of Siberian meimechites and kimberlites: Implications for the source of high-Mg alkalic magmas and flood basalts. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **7**(11), Q11014. https://doi.org/10.1029/2006GC001342

Coleman, R.G., Lee, D.E., Beatty, L.B., Brannock, W.W. (1965) Eclogites and eclogites – their differences and similarities. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **76**, 483–508.

Cordani U.G., Teixeira W. (2007) Proterozoic accretionary belts in the Amazonian Craton. In Hatcher R.D., Jr., Carlson M.P., McBride J.H., Martínez-Catalán J.R. (eds) 4-D Framework of Continental Crust. 297–320. *Geol. Soc. Amer. Mem.* 200, 297–320. https://doi.org/10.1130/2007.1200(14)

Corgne A., Wood B.J. (2005) Trace element partitioning and substitution mechanisms in calcium perovskites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **149**, 85–97. https://doi.org/10.1007/s00410-004-0638-3

Corgne A., Allan N.L., Wood B.J. (2003) Atomistic simulations of trace element incorporation into the large site of MgSiO3 and CaSiO<sub>3</sub> perovskites. *Physics of Earth and Planetary Interiors.* **139**, 113–127.

Corgne A., Liebske C., Wood B.J., Rubie D.C., Frost D.J. (2005) Silicate perovskite-melt partitioning of trace elements and geochemical signature of a deep perovskitic reservoir. *Geochimiva et Cosmochemica Acta*. **69**(2), 485–496. https://doi.org/10.1016j.gca.2004.06.041

Creighton S., Stachel T., Matveev S., Hofer H., McCammon C., Luth R.W. (2009) Oxidation of the Kaapvaal lithospheric mantle driven by metasomatism. *Contrib. Mineral. Petr.* **157**, 491–504. https://doi.org/10.1007/s00410-008-0348-3

Dorfman S.M. (2016) Phase diagrams and thermodynamics of lower mantle materials. In: Terasaki H., Fischer R.A. (eds) Deep Earth; physics and chemistry of the lower mantle and core, *Geophys. Monograph.* **217**, 241–252.

Fraser K.J., Hawkesworth C.J. (1992) The petrogenesis of Group-2 ultrapotassic kimberlites from Finsch Mine, South Africa. *Lithos.* **28**(3–6), 327–345.

Gibson S.A., Thompson R.N., Dickin A.P., Leonardos O.H. (1995) High-Ti and low-Ti mafic potassic magmas – key to

plume- lithosphere Interactions and continental flood-basalt genesis. *Earth Planet. Sci. Lett.* **136**(3–4), 149–165.

Godard G. (2001) Eclogites and their geodynamic interpretation: a history. *J. Geodyn.* **32**(1–2), 165–203.

Harte B., Harris J.W., Hutchison M.T., Watt G.R., Wilding M.C. (1999) Lower mantle mineral associations in diamonds from Sao Luiz, Brazil. In: Fei Y., Bertka C.M., Mysen B.O. (eds) Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: A tribute to Francis R. (Joe) Boyd. *Geochem. Soc. Spec. Publ.* **6**, 125–153.

Hayman P.C., Kopylova M.G., Kaminsky F.V. (2005) Lower mantle diamonds from Rio Soriso (Juina, Brazil). *Contrib. Mineral. Petr.* **149**, 430–445. https://doi.org/10.1007/s00410-005-0657-8

Heaman L., Teixeira N.A., Gobbo L., Gaspar J.C. (1998) U–Pb mantle zircon ages for kimberlites from the Juina and Paranatinga Provinces, Brazil. Seventh International Kimberlite Conference Extended Abstracts. Cape Town, April 1998, 322–324.

Huang J.-X., Gréau Y., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Pearson N.J. (2012) Multi-stage origin of Roberts Victor eclogites: Progressive metasomatism and its isotopic effects. *Lithos*. **142–143**, 161–181. https://doi.org/10.106/j.lithos.2012.03.002

Hutchison M.T., Dale C.W., Nowell G.M., Laiginhas F.A., Pearson D.G. (2012) Age constraints on ultra-deep mantle petrology shown by Juina diamonds. 10th Internat. Kimberlite Conference Extended Abstract 10IKC-184. https://doi.org/10.29173/ikc3733

Kaminsky F.V. (2017) *The Earth's Lower Mantle: Composition and Structure*, 331 pp. Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-55684-0

Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R., Griffin W.L., Khachatryan-Blinova G.K., Shiryaev A.A. (2001) Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. *Contrib. Mineral. Petr.* **140**(6), 734–753. https://doi.org/10.1007/s004100000221

Kaminsky F.V., Sablukov S.M., Belousova E.A., Andreazza P., Tremblay M., Griffin W.L. (2010) Kimberlitic sources of superdeep diamonds in the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. *Lithos.* **114**, 16–29. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.07.012

Kaminsky F.V., Zedgenizov D.A., Sevastyanov V.S., Kuznetsova O.V. (2023) Distinct groups of low- and high-Fe ferropericlase inclusions in super-deep diamonds: an example from the Juina area, Brazil. *Minerals.* **13**(9), 1217. https://doi.org/10.3390/min13091217

Kargin A.V., Golubeva Yu.Yu., Kononova V.A. (2011) Kimberlites of the Daldyn-Alakit region (Yakutia): Spatial distribution of the rocks with different chemical characteristics. *Petrology.* **19**, 496–520. https://doi.org/10.1134/S086959111105002X

Lorenzon S., Wenz M., Nimis P., Jacobsen S.D., Pasqualetto L., Pamato M.G., Novella D., Zhang D., Anzolini C., Regier M., Stachel T., Pearson G., Harris J.F., Nestola F. (2023) Dual origin of ferropericlase inclusions within super-deep diamonds. *Earth Planet. Sci. Lett.* **608:** 118081. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2023.118081

McDonough W.F., Sun S.-s. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**(3–4), 223–253.

Milani S., Comboni D., Lotti P., Fumagalli P., Ziberna L., Maurice J., Hanfland M., Merlini M. (2021) Crystal structure evolution of CaSiO<sub>3</sub> polymorphs at Earth's mantle pressures. *Minerals.* **11**, 652. https://doi.org/0.3390/min1106065

Nestola F., Pamato M.G., Novella D. (2023) Going inside a diamond. In: Bindi L., Cruciani G. (eds) Celebrating the

International Year of Mineralogy, 249–263. https://doi.org/10.1007/978-3-031-28805-0 10

Palot M.P., Cartigny P., Harris J.W., Kaminsky F.V., Stachel T. (2012) Evidence for deep mantle convection and primordial heterogeneity from N and C stable isotopes in diamond. Earth and Planetary Science Letters. *Earth Planet. Sci. Lett.* **357–358**, 179–193. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.09.015

Shirey S.B., Pearson I.D.G., Stachel T., Walter M.J. (2024) Sublithospheric diamonds: Plate tectonics from Earth's deepest mantle samples. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **52**, 9.1–9.45. https://doi.org/10.1146/annurev-earth-032320-105438

Smit K.V., Timmerman S., Aulbach S., Shirey S.B., Richardson S.H., Phillips D., Pearson D.G. (2022) Geochronology of diamonds. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. **88**, 567–636.

Stachel T., Harris J.W., Brey G.P., Joswig W. (2000) Kankan diamonds (Guinea) II: Lower mantle inclusion parageneses. *Contrib. Mineral. Petr.* **140**(1), 16–27.

Teixeira W., Cordani U.G. (2008) Proterozoic evolution of the Amazonian Craton Reviewed. *Indian J. Geol.* **80**(1–4), 115–137.

Thomson A.R., Kohn S.C., Bulanova G.P., Smith C.B., Araujo D., Walter M.J. (2016a) Trace element composition of silicate inclusions in sub-lithospheric diamonds from the Juina-5 kimberlite: Evidence for diamond growth from slab melts. *Lithos*. **265**, 108–124. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.08.035

Thomson A.R., Walter M.J., Kohn S.C., Brooker R.A. (2016b) Slab melting as a barrier to deep carbon subduction. *Nature*. **529**, 76–79. https://doi.org/10.1038/nature1617

Timmerman S., Stachel T., Koornneef J.M., Smit K.V., Harlou R., Nowell G.M., Thomson A.R., Kohn S.C., Davies J.H.F.L., Davies G.R., Kreb M.Y., Zhang Q., Milne S.E.M., Harris J.W., Kaminsky F.V., Zedgenizov D., Bulanova G., Smith C.B., Neto I.C., Silveira F.V., Burnham A.D., Nestola F., Shirey S.B., Walter M.J., Steele A., Pearson D.G. (2023) Sublithospheric diamonds and supercontinent cycle. *Nature*. **623**, 752–756. https://doi.org/10.1038/s41586-023-06662-9

Tschauner O., Huang S., Yang S., Humayun M., Liu W., Corder S.N.G, Bechte H.A., Tischler J., Rossman G.R. (2021) Discovery of davemaoite, CaSiO<sub>3</sub>-perovskite, as a mineral from the lower mantle. *Science*. **374**(6569), 891–894. https://doi.org/10.1126/science.abl8568

Tschauner O., Huang S., Humayun M., Liu W., Rossman G.R. (2022) Response to comment on "Discovery of davemaoite, CaSiO<sub>3</sub>-perovskite, as a mineral from the lower mantle". *Science*. **376**(6593). https://doi.org/10.1126/science.abo2029

Tsuchiya T., Kawai K. (2013) Ab initio mineralogical model of the Earth's lower mantle. In: Karato S-I, (ed) *Phys. Chem. Deep Earth*. 213–243. John Wiley & Sons, Somerset, NJ, USA.

Walter M.J., Thomson A.R., Smith E.M. (2022) Geochemistry of silicate and oxide inclusions in sublithospheric diamonds. *Rev. Miner. Geochem.* **88**. 393–450. https://doi.org/10.2138/rmg.2022.88.07

Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S., Ragozin A.L. (2014) Local variations of carbon isotope compositionin diamonds from Sao-Luis (Brazil): Evidence for heterogenous carbon reservoir in sublithospheric mantle. *Chem. Geol.* **240**(1–2), 114–124. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.10.033

Zhang O., Timmerman S., Stachel T., Chinn I., Stern R.A., Davies J., Nestola F., Luth R.L., Pearson D.G. (2024) Sublithospheric diamonds extend Paleoproterozoic record of cold deep subduction into the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **634**, 118675. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2024.118675

### DIFFERENT TYPES OF CaSiO<sub>3</sub> IN THE EARTH'S MANTLE AND ITS GEOCHEMICAL HETEROGENEITY: THE JUINA AREA IN BRAZIL AS AN EXAMPLE

© 2025 F. V. Kaminsky\*, Yu. A. Kostitsyn

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Kosygin Str., 19, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: kaminsky@geokhi.ru

Received November 4, 2024; revised December 23, 2024; accepted December 27, 2024

CaSiO<sub>3</sub> inclusions in diamonds from the Juina area in Brazil have low Fe (0.08–0.53 wt. % FeO) and Al (0–1.52 wt. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) concentrations; they belong to the ultramafic association. Two different types exist among CaSiO<sub>3</sub> grains. Type I has a normal REE<sub>n</sub> pattern, while type II has a sinusoidal REE<sub>n</sub> pattern. Type I CaSiO<sub>3</sub> associates with high-Mg – high-Ni protogenetic ferropericlase, and type II associates with high-Fe – low-Ni syngenetic ferropericlase. Thus, type I CaSiO<sub>3</sub> grains are protogenetic, formed, like high-Mg – high-Ni ferropericlase, in the upper part of the lower mantle as davemaoite (CaSi-perovskite), and type II CaSiO<sub>3</sub> were formed in the transition zone as breyite. The enrichment of CaSiO<sub>3</sub> in REE, particularly in LREE, corresponds to high values of their partition coefficient CaSiO<sub>3</sub>/melt and shows the Ca-SiO<sub>3</sub> 's origin from a mantle material under high pressures. The isotope characteristics of the studied CaSiO<sub>3</sub> demonstrate strong geochemical heterogeneity in the inclusions. The <sup>87</sup>Rb/<sup>86</sup>Sr ratios in type II CaSiO<sub>3</sub> grains are 3–4 orders higher than in type I (0.0008). Even within a single diamond, different CaSiO<sub>3</sub> grains have <sup>87</sup>Rb/<sup>86</sup>Sr ratios varying from 0.014 to 3.23. The same is true for U/Pb isotope systematics (e.g., <sup>238</sup>U/<sup>206</sup>Pb varies in one sample in an order of magnitude from 0.031 to 0.312) and, to some extent, for Sm/Nd ratios. This implies the geo-chemical heterogeneity in Deep Earth on a very small scale.

Keywords: Earth Sciences, Geophysics, Geochemistry, Geology, Petrology, Stratigraphy

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> ORCID: 0000-0001-6035-7114.

УДК 550.4.02

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ-БИОМАРКЕРОВ ПО ГЛУБИНЕ МОРСКИХ ОСАДКОВ В ОБЛАСТИ ЛИНЕЙНОЙ ДЕПРЕССИИ ЗАПАДНО-КАРСКОЙ СТУПЕНИ

© 2025 г. В.С. Севастьянов, В.С. Федулов\*, В.Ю. Федулова, Р.Х. Дженлода, Н.В. Душенко, С.А. Воропаев

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

\*e-mail: fedulov.vs@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.05.2024 г. После доработки 29.11.2024 г. Принята к публикации 05.12.2024 г.

Важную информацию об осадочном органическом веществе (OB) представляют исследования молекулярного и углеводородного состава в морских донных отложениях. В данной работе было изучено распределение углеводородов и молекулярных маркеров по глубине осадочного чехла в области линейной депрессии Западно-Карской ступени. Для этого в ходе 89-го рейса НИС "Академик Мстислав Келдыш" были отобраны две колонки осадков: на станции 7444 и на фоновой станции 7441. Методом ГХ—МС анализа было измерено распределение  $\mu$ -алканов и установлены особенности изменения биомаркерных индексов по глубине осадка. Было показано, что высшая наземная растительность вносила доминирующий вклад в осадочное OB морских осадков на станциях 7444 и 7441. ОВ имело низкую зрелость, что показывают значения отношения Ts/(Ts+Tm). Согласно значениям индексов  $\Gamma_{31}$ -S/ $\Gamma_{31}$ -(S+R) и NAR, в исследуемом районе наблюдался небольшой постоянный привнос нефтяных углеводородов, при этом на фоновой станции 7441 он меньше. По характеру изменения индексов CPI<sub>25-33</sub>, TAR и NAR было предположено присутствие нефтяных углеводородов антропогенного происхождения в приповерхностных слоях 0—15 см осадка на фоновой станции 7441.

**Ключевые слова:** углеводороды, биомаркеры, морской осадок, органическое вещество, Карское море, депрессия

DOI: 10.31857/S0016752525040028, EDN: FXJLDO

### ВВЕДЕНИЕ

Значительную роль в глобальном цикле углерода играют регионы, в которых происходит круговорот углерода между сушей и океаном. Считается, что около 80 % глобального органического углерода захоронено в мелководных морских системах (Hedges, Keil, 1995; Tesi et al., 2007). Большая часть таких систем, глубина которых ≤ 250 м, находится в акватории Северного Ледовитого океана. При этом значительная территория мелководного шельфа входит в состав Российской Федерации. Учитывая, что на Арктику приходится до 25 % неразведанных традиционных ресурсов углеводородного сырья (Семенюк, 2022), изучение источников углеводородов и процессов, оказывающих влияние на седиментацию органического вещества (ОВ), представляет большой интерес для

исследования глобального цикла углерода (Gao et al., 2021). В органической геохимии изучение распределения углеводородов до сих пор остается важным инструментом для идентификации исходного ОВ. Исследование ОВ морских осадков арктических морей дает информацию о его накоплении и составе (Jeng et al., 2003). А вариативность в глубинном распределении молекулярного состава ОВ донных отложений Арктики может сообщить о направленности и интенсивности преобразования ОВ в диагенезе (Петрова и др., 2010; Morgunova et al., 2019).

Существует значительное количество работ, посвященных исследованиям углеводородов-биомаркеров в морских осадках. Множество из них отражают исследования в поверхностных морских отложениях (Macias-Zamora, 1996; Aboul-Kassim,

Simoneit, 1996; Jeng et al., 2003; Mille et al., 2007; Xiao et al., 2013; Zaghden et al., 2017). В частности, использовались методы многомерного статистического анализа для группировки биомаркерных индикаторов/индексов в соответствии с их вероятностным источником поступления (Aboul-Kassim, Simoneit, 1996; Goni et al., 2000; Yunker et al., 1995) и выявлялась оценка привноса терригенного ОВ (Bourbonniere, Meyers, 1996; Yunker et al., 1995; 2011; Mille et al., 2007; Krajewska et al., 2023). Cyществуют работы, в которых исследования ОВ проводились по глубине отбора морских осадков (Gao et al., 2021; Li et al., 2022) и были описаны палеоусловия накопления ОВ, исходя из биомаркерных индексов (Jeng et al., 2003; Knoll et al., 2007; Xu, Wang, 2022; Ogbesejana et al., 2023).

Пристальное внимание уделено биогеохимическим исследованиям Арктического региона. С помощью углеводородов и молекулярных маркеров, а также данных об изменении морского ледяного покрова изучают поступление первичной биологической продукции и ее роль в углеродном цикле Арктики (Kolling et al., 2020; Horner et al., 2016; Xiao et al., 2013; Yunker et al., 1995; Bai et al., 2024; Dong et al., 2022). Распределение OB в морской воде и донных осадках Арктического бассейна, как и в Мировом океане, тесно связано с влиянием антропогенного фактора на экосистему Арктики. Обширные исследования на эту тему включают в себя изучение распределения алифатических и полиароматических углеводородов в морской воде и донных отложениях Баренцева моря (Morgunova et al., 2019; Blumenberg et al., 2016; Krajewska et al., 2023), моря Лаптевых, Восточно-Сибирского моря (Zegouagh et al., 1996; Boucsein et al., 2002; Xiao et al., 2013; Horner et al., 2016; Гринько и др., 2020), а также Карского моря (Boucsein et al., 2002; Gebhardt et al., 2004; Xiao et al., 2013; Glukhovets, Goldin, 2020; Nemirovskaya, Khramtsova, 2022) и Северного Ледовитого океана (Петрова и др., 2010; Yunker et al., 2011).

В рамках международного российско-германского проекта SIRRO (Siberian River Runoff) 1995—2003 гг. в Карском море были проведены подробные комплексные исследования, в которых были выявлены геологические, геохимические, гидрохимические и другие особенности Карского моря (Галимов и др., 2006; Gebhardt et al., 2004). Однако в этом проекте было уделено мало внимания углеводородному и молекулярному составу ОВ донных отложений. Поэтому в настоящей работе изучались источники происхождения ОВ на основе данных о вертикальном распределении углеводородов и биомаркерных индексов в ОВ морских осадков Карского моря.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

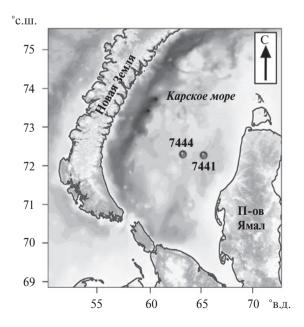
### Краткое описание района исследований

В ходе 89-го рейса НИС "Академик Мстислав Келдыш" в 2022 г. (рис. 1) на станции 7444 в центральной части осадочного тела на дне крупной субмеридиональной депрессии (глубина моря составляла 225 м) была отобрана колонка осадков. По данным высокочастотного профилирования в этой области были обнаружены признаки газонасыщенности осадочных толщ в виде газовой "трубы" (Баранов и др., 2023). На расстоянии 68 км от станции 7444 находилась фоновая станция (станция сравнения) пробоотбора 7441 (глубина моря составляла 110 м), расположенная на Западно-Карской ступени вне зоны разломов и линейных депрессий. Однако в 9 км от станции 7441 располагалось Ленинградское газоконденсатное месторождение.

Осадки отбирали с помощью мультикорера (МК) и гравитационной трубы большого диаметра (ТБД). МК использовался для отбора осадков из верхних горизонтов до 20—30 см, ТБД — из горизонтов до 7 м. Колонки осадков 7444 и 7441 представляли собой алевритово-пелитовые илы темно-серого цвета.

### Выделение фракции насыщенных углеводородов и ГХ-МС анализ углеводородов-биомаркеров

Деление на фракции OB, выделенного из осадка, проводили по методике, разработанной



**Рис. 1.** Карта расположения станций пробоотбора морских осадков 89-го рейса НИС "Академик Мстислав Келдыш" в 2022 г.

в лаборатории геохимии углерода ГЕОХИ РАН им. В.И. Вернадского (Галимов, Фрик, 1985). Осадки высушивали при температуре 50 °C, перетирали в шаровой мельнице (тонкость помола ≈60 мкм), затем проводили непрерывную горячую экстракцию ОВ из осадков в аппарате Сокслета смесью бензола и метанола (9:1 об.) в течение 36 ч. В образец ОВ добавляли н-пентан в 50-кратном избытке для отделения асфальтенов. После деасфальтенизации и упаривания пентанового раствора проводили последовательное элюирование фракций возрастающей полярности методом жидкостноадсорбционной хроматографии на силикагеле АСКГ с размером зерен 0.2-0.5 мм. В ходе элюирования выделяли неполярную гексановую фракцию, три фракции возрастающей полярности: гексан-бензольную, бензольную и бензол-метанольную. Отгонку растворителей полученных фракций проводили на роторном испарителе. Концентрированные фракции доводили до постоянного веса на воздухе. Гексановая фракция рассматривается как фракция алифатических углеводородов.

Хромато-масс-спектрометрический анализ гексановой фракции насыщенных УВ проводился на

газовом хроматографе "Маэстро ГХ" с квадрупольным масс-спектрометром "Маэстро-αМС" (Интерлаб, Россия). Использовалась капиллярная колонка  $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$  Ultra-ALLOY (95 % диметил, 5 % дифенилполисилоксан), газ-носитель – гелий марки 6.0, температура испарителя составляла 315 °C. Программирование температуры термостата для измерения состава УВ-биомаркеров гексановой фракции было следующим: старт 80 °C, нагрев от 80 до 200 °C со скоростью 4 °C/мин, нагрев от 200 до 315 °C со скоростью 3 °С/мин; время анализа — 90 мин. Измерения н-алканов и изопренанов производились по характерному осколочному иону m/z 85, терпанов — по m/z 191, стеранов по m/z 217. Идентификацию УВ-биомаркеров проводили с помощью библиотеки NIST-22 (табл. 1). В работе приведены типичные масс-фрагментограммы для изученных образов. Различия в масс-фрагментограммах в изученных горизонтах и станциях заключались в разных интенсивностях пиков идентифицированных углеводородов.

Сходимость результатов измерений ( $\mathbf{r}_{\text{a6c}}$ ) не превышала 1.4 %.

Таблица 1. Обозначение пентациклических терпанов и стеранов на масс-фрагментограммах

Обозначение	Название соединения				
	Терпаны				
Ts	18α(Н)-22,29,30-триснорнеогопан				
Tm	17α(Н)-22,29,30-трисноргопан				
β-Tm	17β(Н)-22,29,30-трисноргопан				
28,30-БНГ	17α(H),18α(H),21β(H)-28,30-бисноргопан				
$\Gamma_{29}$	17α(Н),18α(Н),21β(Н)-30-норгопан				
$\mathrm{M}_{29}$	$17\beta(H),18\alpha(H),21\alpha(H)-30$ -норгопан (норморетан)				
$\Gamma_{30}$	17α(Н),18α(Н),21β(Н)-гопан				
$M_{30}$ 17 $\beta$ (H),18 $\alpha$ (H),21 $\alpha$ (H)-гопан (моретан)					
$\beta\beta$ - $\Gamma_{30}$	$17\beta(H),18\alpha(H),21\beta(H)$ -гопан				
$\Gamma_{30}$ -ен	гоп-20(21)-ен				
Ol	18α-олеанан				
$\Gamma_{31}$ -S(R)	17α(H),21β(H)-30-гомогопан 22S(R)				
$\beta\beta$ - $\Gamma_{31}$	17β(H),21β(H)-30-гомогопан				
	Стераны				
$\alpha\alpha C_{27}$ -S(R)	$5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)$ -холестан $20S(R)$				
$\beta\beta C_{27}$ -S(R)	$5\alpha(H),14\beta(H),17\beta(H)$ -холестан $20S(R)$				
$\alpha\alpha C_{28}$ -S(R)	$5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)-24$ -метилхолестан $20S(R),$				
$\beta\beta C_{28}$ -S(R)	$5\alpha(H),14\beta(H),17\beta(H)-24$ -метилхолестан $20S(R)$				
$\alpha\alpha C_{29}^{-}$ -S(R)	$5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)-24$ -этилхолестан $20S(R)$				
$\beta \beta C_{29}$ -S(R)	5α(H),14β(H),17β(H)-24-этилхолестан 20S(R)				

### **РЕЗУЛЬТАТЫ**

#### н-алканы и изопреноиды

Среднее вертикальное распределение н-алканов по колонкам осадков станций 7444 и 7441 показано на рис. 2, а соответствующие углеводородные параметры, рассчитанные из результатов измерений, представлены в табл. 2. Распределения н-алканов по глубине осадка колонок 7444 и 7441 в диапазоне  $H-C_{16}-H-C_{35}$  имеют бимодальное распределение с широким локальным максимумом в области длинноцепочечных н-алканов и небольшим максимумом в области короткоцепочечных н-алканов. В ОВ морских осадков станции 7444 среди короткоцепочечных  $\mu$ -алканов преобладал  $\mu$ - $C_{19}$ , за исключением горизонта 5-10 см. Для обеих колонок доминирующим компонентом в длинноцепочечных  $\mu$ -алканах был пик  $\mu$ - $C_{27}$ , который немного превышал пики  $H-C_{29}$  и  $H-C_{31}$ .

В ОВ колонки станции 7444 величина отношения Pr/Ph изменялась в широком диапазоне 0.57—3.11, сильнее всего изменяясь до горизонта 100 см. Для колонки станции 7441 величина отношения Pr/Ph всегда была меньше единицы, незначительные изменения этого отношения наблюдались в поверхностных слоях. Изопреноидный коэффициент Ki, который меньше зависит от условий термической зрелости ОВ. Для ОВ колонки станции 7444 коэффициент Ki также сильнее всего изменялся до горизонта 100 см. Для колонки 7441 величины Ki, Pr/н-C<sub>17</sub> и Ph/н-C<sub>18</sub> возрастали, что свидетельствует об увеличении микробной активности с увеличением глубины осадка (González-Vila et al., 2003).

Значения индекса  $\text{CPI}_{25-33}$  варьируются в диапазонах 2.99—4.59 и 2.00—3.90 для станции 7444 и 7441 соответственно. Это указывает на сильное

преобладание нечетных длинноцепочечных *н*-алканов. Особенно сильные колебания этого индекса отмечаются в приповерхностных горизонтах осадка колонки 7441.

Величина индекса NAR, отражающая пропорцию между автохтонными и аллохтонными  $\mu$ -алканами, варьируется в диапазонах 0.41-0.55и 0.26-0.44 для станции 7444 и 7441 соответственно и указывает на стабильный привнос нефтяных углеводородов в ОВ морских осадков (Mille et al., 2007). При этом отсутствуют сильные изменения этого индекса по мере увеличения глубины, за исключением горизонта 0-15 см станции 7441. Величина индекса TAR, отражающая вклад биогенных наземных источников ОВ по отношению к водным (Bourbonniere, Meyers, 1996; Meyers, 2003; Silliman, Schelske, 2003), изменялась в диапазоне 4.31-10.68, составляя в среднем 6.97 для осадка колонки станции 7444, и в диапазоне 2.21-10.45, составляя в среднем 5.95 для осадка колонки станции 7441. Это указывает на то, что высшая наземная растительность вносила доминирующий вклад в осадочное ОВ морского осадка в области пробоотбора. По мере увеличения глубины осадка индекс TAR увеличивался. При расчете индекса ТАР не был учтен  $\mu$ -алкан  $C_{15}$  из-за отсутствия пика на хроматограмме. Видимо, это является особенностью некоторых регионов Карского моря (Nemirovskaya, Khramtsova, 2022). Также *н*-алкан С<sub>15</sub> не был обнаружен в морских осадках залива Фос Средиземного моря (Mille et al., 2007).

Соотношение  $H-C_{17}/H-C_{29}$ , отражающее относительный вклад аллохтонных и автохтонных углеводородов ОВ морских осадков (Venkatesan, Kaplan, 1982; Mille et al., 2007;), и соотношение S/L, указывающее на происхождение H-алканов из бактерий и водорослей или высших растений (Meyers,

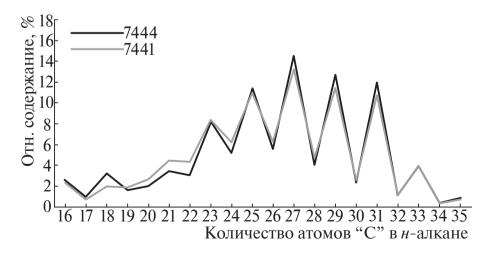


Рис. 2. Среднее вертикальное распределение н-алканов в гексановой фракции ОВ морских осадков.

Таблина 2. Геохимические ха	рактеристики ОВ морских осадков по н-алканам и и	зопреноилам (m/z 85)	)

Горизонт, см	Pr/Ph	K <sub>i</sub> *	Pr/н-С <sub>17</sub>	Ph/н-С <sub>18</sub>	CPI <sub>25-33</sub> **	TAR***	н-С <sub>17</sub> / н-С <sub>29</sub>	S/L****	NAR****		
Станция 7444											
0-5	1.58	0.46	0.90	0.26	3.85	4.54	0.15	0.23	0.48		
5-10	3.11	0.42	1.08	0.14	3.89	4.42	0.17	0.33	0.47		
10-15	2.40	0.54	1.10	0.24	3.36	4.31	0.12	0.19	0.42		
46-50	0.57	0.28	0.36	0.24	2.99	5.44	0.07	0.14	0.41		
71-75	1.19	0.08	0.38	0.04	3.49	6.35	0.05	0.17	0.46		
107-111	1.70	0.20	0.67	0.09	3.27	7.99	0.05	0.12	0.45		
149-153	1.66	0.24	0.59	0.12	3.68	6.67	0.08	0.15	0.48		
221-225	1.14	0.25	0.74	0.14	3.21	8.95	0.04	0.13	0.44		
289-293	0.48	0.28	0.55	0.23	4.18	9.78	0.04	0.13	0.52		
356-360	0.85	0.16	0.36	0.11	3.90	6.98	0.07	0.16	0.50		
423-427	1.21	0.17	0.47	0.10	3.90	6.82	0.08	0.16	0.50		
496-500	0.82	0.23	0.92	0.14	4.59	10.68	0.02	0.10	0.55		
545-549	1.10	0.12	0.30	0.07	3.81	7.82	0.08	0.15	0.50		
622-626	1.14	0.25	0.51	0.15	4.06	6.85	0.08	0.14	0.52		
				Станци	я 7441						
Поверхность	0.36	0.44	0.35	0.49	3.81	2.21	0.21	0.35	0.41		
0-5	0.40	0.31	0.40	0.29	2.83	3.62	0.04	0.22	0.32		
5-10	0.50	0.22	0.38	0.18	2.77	4.81	0.08	0.19	0.35		
10-15	0.75	0.17	0.41	0.12	2.00	6.99	0.08	0.19	0.26		
14-18	0.34	0.46	0.34	0.52	3.90	3.65	0.07	0.25	0.44		
38-42	0.39	0.32	0.33	0.32	3.28	6.16	0.06	0.14	0.43		
83-87	0.40	0.36	0.47	0.33	3.16	7.58	0.03	0.10	0.42		
151-155	0.37	0.87	1.03	0.83	3.22	7.34	0.01	0.09	0.42		
216-220	0.39	0.59	0.43	0.69	3.00	10.45	0.03	0.07	0.41		
304-308	0.53	0.79	0.93	0.73	3.08	6.67	0.02	0.10	0.41		
Приначания *V; -	- /D.,   DI.	) /( ·· · · C	L C .)								

Примечания. \*Ki =  $(Pr + Ph)/(\mu - C_{17} + \mu - C_{18})$ .

Ishiwatari, 1993), полностью согласуются между собой и с индексом TAR как для станции 7444, так и для станции 7441.

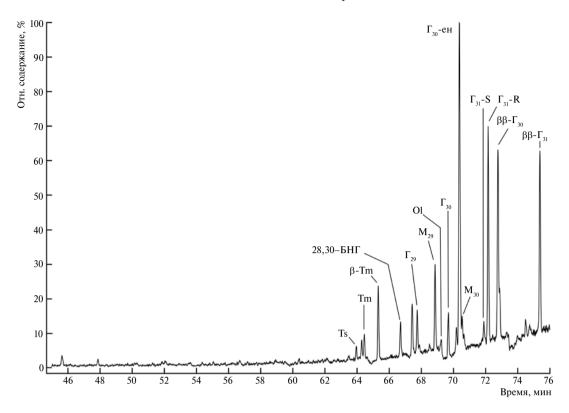
### Терпаны

Типичная масс-хроматограмма терпанов в ОВ морских осадков представлена на рис. 3, терпановые параметры отражены в табл. 3.

На всех горизонтах пробоотбора колонок станций 7444 и 7441 были выявлены гопаны состава  $C_{\gamma\gamma}$  $C_{31}$ , включая  $C_{28}$  17 $\alpha$ (H),18 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)—28,30-бисноргопан и гопен состава  $C_{30}$ , находящийся в высокой концентрации (Meredith et al., 2008). Считается, что данные соединения происходят из микроорганизмов, находящихся в зонах сульфат-редукции в морских отложениях, связанных с углеводородными источниками (Brune et al., 2000; Peters et al., 2005). Практически на всех горизонтах колонки станции 7444 соотношение  $\Gamma_{20}/\Gamma_{30}$ было близко к единице, при этом содержание  $M_{_{30}}$ было ниже  $\Gamma_{30}$  ( $K_{M30}$ ). В колонке станции 7441 количество  $\Gamma_{30}$  было выше, чем  $\Gamma_{29}$ .

<sup>\*\*</sup>CPI<sub>25-33</sub> =  $0.5[\Sigma H - C_{25-33}(HeVeT.)/\Sigma H - C_{24-32}(VeT.) + \Sigma H - C_{25-33}(HeVeT.)/\Sigma H - C_{26-34}(VeT.)].$ \*\*\*TAR – terrigenous to aquatic ratio =  $(H - C_{27} + H - C_{29} + H - C_{31})/(H - C_{15} + H - C_{17} + H - C_{19}).$ 

<sup>\*\*\*\*</sup> $S/L = \Sigma \le H-C_{21}/\Sigma \ge H-C_{22}$ . \*\*\*\*\*NAR — natural alkane ratio =  $(\Sigma H-C_{19-32}-2\Sigma H-C_{20-32}(\text{четные}))/\Sigma H-C_{19-32}$ .



**Рис.** 3. Типичная масс-фрагментограмма терпанового ряда (m/z 191) в ОВ морского осадка (на примере горизонта 545–549 см станции 7444).

Помимо этого, на всех горизонтах обеих колонок отмечается низкое содержание  $18\alpha$ -олеанана ( $K_{OI}$ ). Индексы  $K_{M30}$  и  $K_{OI}$  на станциях 7444 и 7441 имеют низкие значения, при этом происходит их незначительное увеличение с глубиной.

Коэффициент эпимеризации гомогопана состава  $C_{31}$  ( $\Gamma_{31}$ -S/ $\Gamma_{31}$ -(S+R)) используется в качестве индекса зрелости в геохимии нефти, достигая равновесного значения в интервале 0.57-0.62 (Seifert and Moldowan, 1980; Peters et al., 2005). Для OB колонки 7441 значения этого индекса изменялись в узком интервале 0.09-0.20, для ОВ колонки 7444 - 0.09 - 0.23, при этом на горизонте 496—500 см  $\Gamma_{31}$ —S/ $\Gamma_{31}$ —(S+R) достигал значения 1.00. Соотношение  $18\alpha$ -22,29,30-триснорнеогопана (Ts) и 17α-22,29,30-трисноргопана (Tm) в виде индекса Ts/(Ts+Tm) также является показателем зрелости, который лучше указывает на то, что ОВ морских осадков находится на начальном этапе термического созревания (Moldowan et al., 1986; Nabbefeld et al., 2010). Тs и  $\Gamma_{32}$ –S(R) имеют нефтяное происхождение; обнаружение углеводородов в малых количествах может быть обусловлено подтоком нефтяного ОВ из вечной мерзлоты в морской осадок (Wenger et al., 2002; Гринько и др., 2020).

### Стераны

Типичная масс-хроматограмма стеранов, определенных для ОВ морских осадков колонки 7444, представлена на рис. 4, она отражает очень низкие концентрации стерановых углеводородов, биомаркерные коэффициенты представлены в табл. 4.

Все образцы ОВ имели схожий состав биомаркеров стеранового ряда, среди которых выделялись в основном регулярные стераны состава  $C_{27}$ — $C_{29}$ , а также отмечается небольшое содержание диастеранов. Примечательно, что содержание прегнанов (не отражены на масс-фрагментограмме) состава  $C_{21}$  и  $C_{22}$  было незначительным. Среди регулярных стеранов на всех горизонтах обеих станций преобладал этилхолестан ( $C_{29}$ ), хотя на некоторых горизонтах отмечалось повышенное содержание холестана ( $C_{27}$ ); при этом содержание метилхолестана ( $C_{28}$ ) было приблизительно в 1.5—2.5 раза ниже холестана ( $C_{27}$ ) в обеих колонках, за исключением некоторых горизонтов колонки 7441.

Были рассчитаны стерановые коэффициенты изомеризации этилхолестана ( $K_1^{3p}$  ( $C_{29}$ )), которые часто используются для определения степени зрелости нефтей и нефтематеринских пород. В ОВ зрелых нефтей равновесные коэффициенты  $K_1^{3p}$  ( $C_{29}$ ) и  $K_2^{3p}$  ( $C_{29}$ ) составляют 0.52-0.55

<b>Таблица 3.</b> Геохимические характеристики OB морских осадков по терпанам (m/z 191	Ta	аблица 3	3.	Геохимические ха	рактеристики	OB	в морских о	осадков по	терпанам	(m)	z 19	11)
--	----	----------	----	------------------	--------------	----	-------------	------------	----------	-----	------	-----

Горизонт, см	Ts/(Ts+Tm)	$\Gamma_{29}/\Gamma_{30}$	K <sub>M30</sub> *	K <sub>ol</sub> **	$\Gamma_{31}$ -S/ $\Gamma_{31}$ -(S+R)	$\Sigma$ стер./ $\Sigma$ гоп.***
			Станция	7444		
0-5	0.31	0.74	0.30	0.14	0.23	0.51
5-10	0.33	0.83	0.32	0.12	0.18	0.61
10-15	0.25	0.98	0.30	0.09	0.21	0.52
46-50	0.23	0.72	0.32	0.11	0.09	0.49
71-75	0.32	0.94	0.40	0.14	0.14	0.48
107-111	0.42	0.84	0.40	0.22	0.10	0.58
149-153	0.31	1.00	0.40	0.17	0.12	0.34
221-225	0.37	0.80	0.43	0.25	0.12	0.46
289-293	0.41	0.82	0.34	0.22	0.17	0.77
356-360	0.36	0.99	0.44	0.24	0.10	0.38
423-427	0.29	1.06	0.45	0.22	0.11	0.44
496-500	0.40	0.77	0.38	0.16	1.00	0.45
545-549	0.39	0.91	0.46	0.27	0.10	0.38
622-626	0.35	1.03	0.44	0.18	0.13	0.44
			Станция	7441		
Поверхность	0.29	0.72	0.25	0.13	0.20	0.73
0-5	0.37	0.69	0.33	0.16	0.17	0.48
5-10	0.37	0.64	0.35	0.12	0.12	0.32
10-15	0.33	0.74	0.28	0.10	0.18	0.43
14-18	0.37	0.71	0.31	0.13	0.13	0.36
38-42	0.34	0.65	0.35	0.13	0.16	0.36
83-87	0.36	0.70	0.37	0.13	0.12	0.28
151-155	0.40	0.65	0.37	0.15	0.09	0.27
216-220	0.35	0.74	0.29	0.14	0.16	0.46
304-308	0.40	0.67	0.37	0.12	0.12	0.37

Примечания. \*  $\overline{K_{\rm M30}} = \overline{M_{\rm 30}/(M_{\rm 30} + \Gamma_{\rm 30})}$ . \*\* $K_{\rm Ol} = {\rm Ol}/({\rm Ol} + \Gamma_{\rm 30})$ .

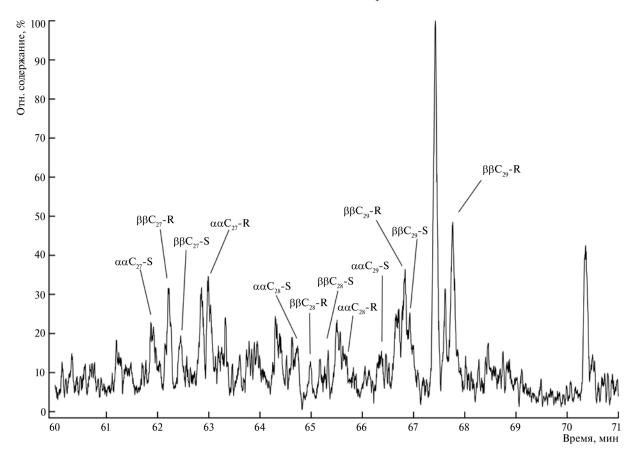
и 0.67-0.71 соответственно (Peters et al., 2005). Для колонок станций 7444 и 7441  $K_{1}^{3p}$  ( $C_{29}$ ) изменялся в интервалах 0.39-0.80 и 0.20-0.49,  $K_{2}^{3p}$  ( $C_{2q}$ ) в интервалах 0.72-0.94 и 0.61-0.74 соответственно.

Так как мы рассматриваем современное осадкообразование, то оценивать степень зрелости осадочного ОВ лучше по терпановым индексам. А такие высокие значения стерановых индексов позволяют предположить присутствие аллохтонных углеводородов в осадках колонки станции 7444 практически по всей глубине отбора проб, при этом их привнос на станции 7441 существенно меньше (Gao et al, 2021).

### ОБСУЖДЕНИЕ

При рассмотрении распределения н-алканов (рис. 2) было установлено превышение нечетных длинноцепочечных н-алканов над четными по всей глубине пробоотбора для колонок станций 7444 и 7441. При оценке генезиса ОВ это говорит о существенном вкладе наземных растений, причем максимумы приходятся на нечетные н-алканы в диапазоне  $C_{23-35}$ , типичные для восков высшей растительности; а максимум при С, указывает на древесную растительность. Наличие не выделяющегося максимума при С<sub>18</sub> говорит о небольшом вкладе морского фитопланктона. Одинаковое преобладание длинноцепочечных *н*-алканов  $C_{27}$ ,  $C_{29}$ 

<sup>\*\*\*</sup> $\Sigma$ crep./ $\Sigma$ ron. =  $\Sigma(\alpha\alpha C_{27-29}(S+R))/\Sigma(\Gamma_{27-31})$ .



**Рис. 4.** Типичная масс-фрагментограмма стеранового ряда (m/z 217) в ОВ морского осадка (на примере горизонта 545–549 см станции 7444).

и  $C_{31}$  в распределении, говорит нам об одинаковом механизме поступления в осадочное OB останков высших растений по всей глубине осадков на всех станциях. Согласованность между индексами S/L и H- $C_{17}/H$ - $C_{29}$  указывает на одинаковый источник осадочного OB в этом районе. Такой высокий вклад наземной растительности в OB морских осадков, скорее всего, связан с положением станций пробоотбора, поскольку эти станции располагались вблизи полуострова Ямал, а также области речного стока реки Оби.

Для последующей дискуссии были построены вертикальные профили биомаркерных индексов ОВ по глубине осадка, которые имеют сходства (рис. 5) и различия (рис. 6) в глубинном распределении.

В первую очередь обращает на себя внимание практически не изменяющийся с глубиной осадка индекс эпимеризации гомогопана  $\Gamma_{31}$ —S/ $\Gamma_{31}$ —(S+R), отвечающий за зрелость ОВ (рис. 5). Такие невысокие значения характерны для обычного процесса седиментации ОВ. Резкое увеличение значения этого коэффициента до 1.00 на глубине

500 см вероятнее всего обуславливается подтоком нефтяного OB и увеличением интенсивности микробиальных процессов преобразования OB, что также подтверждается наличием аналогичных изменений индексов TAR и NAR на этом горизонте. Также на приток и общий источник нефтяного OB указывает согласованность между стерановыми коэффициентами зрелости  $K_1^{3p}(C_{29})$  и  $K_2^{3p}(C_{29})$ .

Отсутствие заметных изменений индекса  $\mathrm{CPI}_{25-33}$  с глубиной указывает на начальную стадию диагенеза OB, а высокое значение  $\mathrm{CPI}_{25-33} > 3$  указывает на его низкую степень зрелости. Заметное изменение этого индекса в приповерхностных слоях осадка на станции 7441 может указывать на присутствие аллохтонных углеводородов. На загрязнение нефтяными углеводородами также могут указывать вариации других индексов в этой области: в частности, индекс NAR, который на горизонте 10-15 см резко уменьшается; индекс TAR, значения которого выходят за пределы общего тренда в приповерхностных слоях осадка.

По соотношению Pr/Ph (рис. 6) условия диагенеза в данном интервале глубин являются субо-

**Таблица 4.** Геохимические характеристики ОВ морских осадков по стеранам (m/z 217)

Б		Регулярные с	тераны	W on (C )*	TT ( C ) **	
Горизонт, см	C <sub>27</sub> /C <sub>29</sub>	$/C_{29}$ $C_{28}/C_{29}$ $C_{27}:C_{28}:C_{29}$		$K_{1}^{3p} (C_{29})^{*}$	$K_{2}^{3p} (C_{29})^{**}$	
		Cn	анция 7444			
0-5	0.63	0.30	32-16-52	0.41	0.53	
5-10	1.02	0.43	41-18-41	0.41	0.67	
10-15	0.68	0.25	35-13-52	0.40	0.62	
46-50	1.10	0.66	40-24-36	0.35	0.40	
71–75	0.83	0.51	35-22-43	0.32	0.58	
107-111	1.40	0.34	51-13-36	0.36	0.48	
149-153	0.64	0.50	30-23-47	0.36	0.52	
221-225	0.85	0.52	36-22-42	0.35	0.53	
289-293	0.71	0.56	31-25-44	0.40	0.53	
356-360	0.85	0.49	36-21-43	0.28	0.52	
423-427	0.66	0.27	34-14-52	0.27	0.51	
496-500	0.98	0.59	38-23-39	0.29	0.50	
545-549	0.93	0.33	41-15-44	0.18	0.46	
622-626	0.95	0.33	42-14-44	0.26	0.51	
		Cn	панция 7441			
Поверхность	1.27	0.81	41-26-33	0.52	0.65	
0-5	1.29	0.78	42-25-33	0.35	0.47	
5-10	1.01	0.58	39-22-39	0.40	0.59	
10-15	0.95	0.60	37-24-39	0.36	0.47	
14-18	1.07	0.58	40-22-38	0.44	0.51	
38-42	1.06	0.72	38-26-36	0.37	0.55	
83-87	0.68	0.66	29-28-43	0.31	0.43	
151-155	0.86	0.61	35-25-40	0.27	0.40	
216-220	0.96	0.48	39-20-41	0.36	0.48	
304-308	1.08	0.67	39-24-37	0.34	0.38	

Примечания. \* $K_1^{3p}$  ( $C_{29}$ ) =  $\alpha\alpha C_{29}$ - $S/\alpha\alpha C_{29}$ -(S+R). \*\* $K_2^{3p}$  ( $C_{29}$ ) =  $\beta\beta C_{29}$ -(S+R)/( $\beta\beta C_{29}$ -(S+R) +  $\alpha\alpha C_{29}$ -R).

кислительными или слабовосстановительными в осадке на станции 7444 и восстановительными в осадке на станции 7441. Вариации в значениях Pr/Ph настанции 7444 указывают на изменения окислительно-восстановительных палеоусловий осадконакопления. Так как вариации значений Pr/Ph в осадке на станции 7441 с глубиной невелики (за исключением поверхностных горизонтов), то можно сделать вывод, что в исследуемом районе стабильная окислительно-восстановительная обстановка, а в поверхностных слоях происходят интенсивные микробиальные процессы. Сильные изменения этого отношения с глубиной осадка на станции 7444 указывают на более значительный

привнос петрогенных углеводородов. Резкое увеличение отношения  $\Pr/H-C_{17}$  и  $\Pr/H-C_{18}$  в осадке на станции 7441, которое наблюдается на изопреноидных профилях, означает увеличение интенсивности микробиальных преобразований ОВ. Интенсивность изменения изопреноидного коэффициента  $K_1$  указывает на то, что в осадке станции 7441 на скорость диагенетического преобразования осадочного ОВ в меньшей степени влияет привнос петрогенных углеводородов, в отличие от осадка станции 7444. Однако скорость преобразования ОВ до H-алканов и изопреноидов может быть одинаковой на этих станциях, но за счет привноса нефтяных углеводородов данные могут быть искажены.

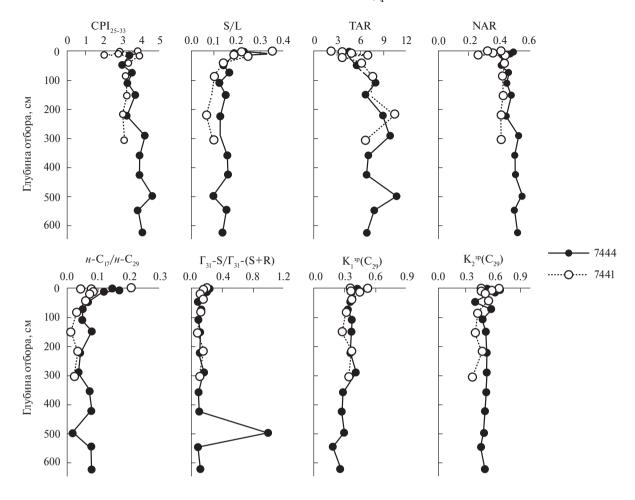


Рис. 5. Вертикальный профиль биомаркерных индексов, имеющих общий характер в распределении по глубине.

Относительно низкие значения индекса Ts/(Ts+Tm) указывают на начальный этап термического созревания осадочного ОВ. Также значения этого индекса, находящиеся в интервале 0.2-0.3, указывают, что аллохтонные углеводороды были сгенерированы нефтегазоматеринскими толщами преимущественно карбонатного состава. На приток аллохтонных углеводородов также могут указывать низкие коэффициенты олеанана и моретана ( $K_{\text{OI}}$  и  $K_{\text{M30}}$ ). Можно отметить, что более низкие значения  $K_{\text{OI}}$  в осадке на станции 7441 указывают на меньший привнос нефтяных углеводородов, по сравнению со станцией 7444. Дополнительно на это указывает отношение стеранов к гопанам ( $\Sigma$ стер./ $\Sigma$ гоп.). Повышение значений изопреноидных индексов ( $Pr/H-C_{17}$  и  $Ph/H-C_{18}$ ) и понижение значений отношений стеранов  $C_{27}/C_{29}$  и  $C_{28}/C_{29}$  в осадке на станции 7441 указывает на небольшой привнос нефтяного ОВ. Обратная ситуация наблюдается для осадка станции 7444, где привнос нефтяного ОВ значительно выше. Соответственно, резкое уменьшение отношений стеранов  $C_{27}/C_{29}$  и  $C_{28}/C_{29}$  также подтверждает ранее высказанные предположения об интенсивности микробиальных процессов, происходящих на различных горизонтах.

При исследовании фациальных условий осадконакопления строят график зависимости  $Pr/h-C_{17}$ от  $Ph/h-C_{18}$  (диаграмма Коннана — Keccoy, puc. 7).

Область построения этой диаграммы находится в интервалах от 0.1 до 10.0 по обеим осям, а для осадка станции 7444 некоторые значения выходят за эту область. Примечательно, что выходящие за область диаграммы значения изопреноидных индексов относятся к горизонтам с предполагаемым наличием зоны сульфат-редукции. Нахождение значений изопреноидных индексов в области постзрелого ОВ для современных осадков не обосновано, но расположение значений в этих областях обусловлено притоком аллохтонных углеводородов. Несмотря на то что зрелость ОВ исследуемых образцов нельзя оценить, окислительно-восстановительные условия седиментогенеза оцениваются верно и соответствуют выводам, сделанным выше

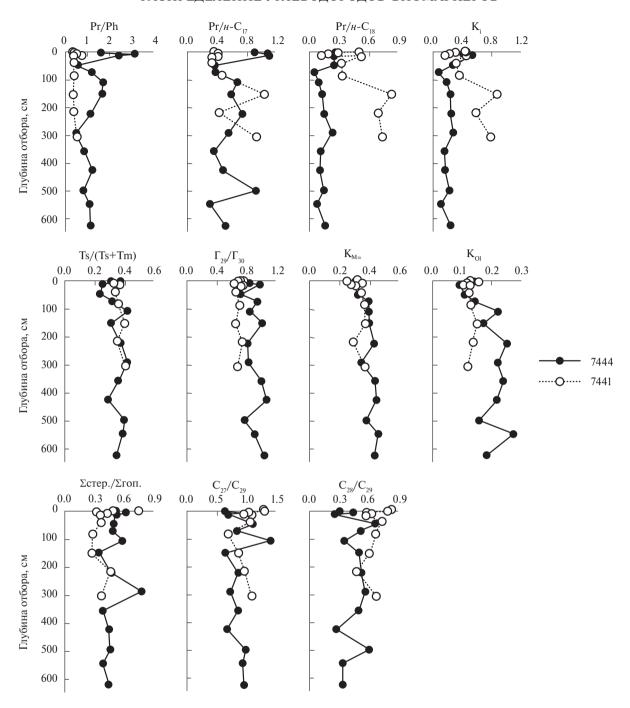
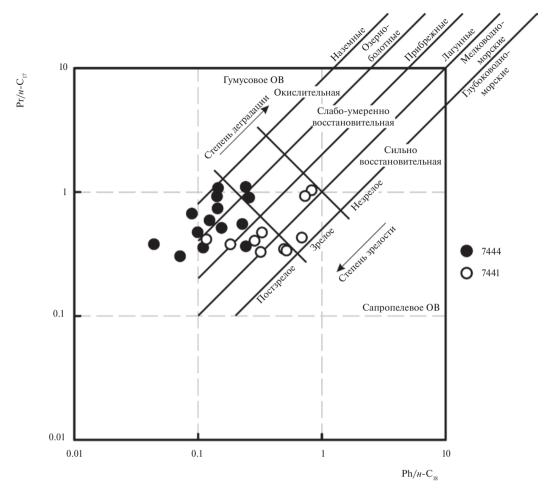


Рис. 6. Вертикальный профиль биомаркерных индексов, имеющих различный характер в распределении по глубине.

по значениям отношения Pr/Ph как для осадка станции 7441, так и для осадка станции 7444.

При рассмотрении вертикальных профилей биомаркерных индексов для осадка станции 7441 можно сделать вывод, что на процессы преобразования ОВ в меньшей степени влияют антропогенный и естественный привнос нефтяных углеводородов. Для осадка станции 7444 наблюдаются ярко выраженные аномалии в области 100 и 500 см (рис. 5, 6),

вероятно связанные с процессами, происходящими в зоне сульфат-редукции. Но вертикальные профили биомаркерных индексов по терпанам и стеранам показывают аномалии в области 300 см. Аналогичную аномалию имеют отношение Pr/Ph и индексы TAR и NAR. В области около 300 см, вероятнее всего, происходило активное микробиальное преобразование нефтяного ОВ, привнос которого был существенно выше по сравнению



**Рис. 7.** График зависимости Pr/H- $C_{17}$  от Ph/H- $C_{18}$  для определения фациальных условий седиментогенеза и окислительно-восстановительных условий раннего диагенеза OB.

с поступлением ОВ в процессе осадкообразования для этой станции.

### выводы

Из результатов исследований углеводородов-биомаркеров следует, что в морских осадках преобладает высшая наземная растительность, которая поступает в область линейной депрессии в результате стока ОВ с полуострова Ямал и привноса водами реки Обь. Вклад морского зоои фитопланктона в ОВ является незначительным. В соответствии с наличием небольшого количества  $\Gamma_{32}$  – S(R) и значениям индекса NAR в исследуемом районе наблюдается привнос нефтяных углеводородов, при этом на фоновой станции 7441 привнос значительно меньше. Большее количество привнесенного аллохтонного ОВ в осадках станции 7444, вероятно, связано с присутствием газонасыщенного осадочного чехла в области линейной депрессии. Также на фоновой станции обнаружены углеводороды нефтяного антропогенного происхождения в приповерхностных слоях 0—15 см по характеру изменения индексов  $CPI_{25-33}$ , TAR и NAR. Осадочное OB имеет низкую зрелость, что показывают значения отношений Ts/(Ts+Tm) и  $\Gamma_{31}-S/\Gamma_{31}-(S+R)$ . Обратная картина наблюдается в привнесенном петрогенном OB: об этом говорят стерановые индексы зрелости  $K_1^{\ 3p}(C_{29})$  и  $K_2^{\ 3p}(C_{29})$ , а также нахождение значений изопреноидных индексов в области зрелого и постзрелого OB на диаграмме Коннана — Keccoy.

Согласно изменению изопреноидного коэффициента  $K_i$ , скорость диагенетического преобразования осадочного ОВ на станции 7441 выше, чем на станции 7444. Но, вероятно, скорость преобразования осадочного ОВ на этих станциях может быть одинаковой за счет привноса петрогенного ОВ, искажающего результаты. На станции 7444 были отмечены области 100 и 500 см со значениями коэффициентов, выбивающимися из общей картины, что может быть связано с повышением микробиальной активности или наличием зон сульфат-редукции. Определена аномальная об-

ласть осадка около 300 см, в которой, по всей видимости, происходит повторное преобразование петрогенного OB.

Авторы благодарят руководителя экспедиции М.Д. Кравчишину, а также экипаж НИС "Академик Мстислав Келдыш" за помощь при проведении исследований. Особую благодарность авторы выражают рецензентам и научному редактору Д.А. Бушневу за подробные комментарии и плодотворную работу над статьей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (РНФ) № 23-27-00296.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Баранов Б.В., Амбросимов А.К., Мороз Е.А., Мутовкин А.Д., Сухих Е.А., Дозорова К.А. (2023). Позднечетвертичные контуритовые дрифты на шельфе Карского моря. ДАН. Науки о Земле. **511**(2), 102–108.

Галимов Э.М., Фрик М.Г. (1985). Изотопный метод диагностики нефтематеринских отложений. *Геохимия*. (10), 1474—1484.

Галимов Э.М., Кодина Л.А., Степанец О.В., Коробейник Г.С. (2006). Биогеохимия Российской Арктики. Карское море. Результаты исследований по проекту SIRRO 1995—2003 гг. *Геохимия*. (11), 1139—1191.

Galimov E.M., Kodina L.A., Stepanets O.V., Korobeinik G.S. (2006) Biogeo-chemistry of the Russian Arctic. Kara Sea: Research results under the SIRRO project, 1995–2003. *Geochem. Int.* **44**(11), 1053–1104. https://doi.org/10.1134/S0016702906110012

Гринько А.А., Гончаров И.В., Шахова Н.Е., Густафссон О., Обласов Н.В., Романкевич Е.А., Зарубин А.Г., Кашапов Р.С., Гершелис Е.В., Дударев О.В., Мазуров А.К., Семилетов И.П., Черных Д.В. (2020) Характерные особенности молекулярного состава органического вещества осадков моря Лаптевых в районах аномального выброса метана. Геология и геофизика. 61(4), 560—585.

Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В., Литвиненко И.В. (2010) Геохимия органического вещества донных отложений центрально-арктических поднятий Северного Ледовитого океана. *Геология и геофизика*. **51**(1), 113—125.

Семенюк А.И. (2022). Актуальные проблемы добычи углеводородов на арктическом континентальном шельфе. Океанский менеджмент. 2(16), 27—30

Aboul-Kassim T.A.T., Simoneit B.R.T. (1996). Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons — characterization and sources. *Mar. Chem.* **54**(1–2), 135–158. https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00098-4

Bai Y., Sicre M.-A., Ren J., Klein V., Jin H., Chen J. (2024) Latitudinal distribution of biomarkers across the western Arctic Ocean and the Bering Sea: an approach to assess sympagic and pelagic algal production. *Biogeosciences*. **21**(3), 689–709. https://doi.org/10.5194/bg-21-689-2024

Blumenberg M., Lutz R., Schlomer S., Krüger M., Scheeder G., Berglar K., Heyde I., Weniger P. (2016) Hydrocarbons from near-surface sediments of the Barents Sea north of Svalbard – Indication of subsurface hydrocarbon generation? *Mar. Pet. Geol.* **76**, 432–443. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.05.031

Boucsein B., Knies J., Stein R. (2002) Organic matter deposition along the Kara and Laptev Seas continental margin (eastern Arctic Ocean) during last deglaciation and Holocene: evidence from organic-geochemical and petrographical data. *Mar. Geol.* **183**(1–4), 67–87. https://doi.org/10.1016/S0025-3227(01)00249-3

Bourbonniere R.A., Meyers P.A. (1996). Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnol. Oceanogr.* **41**(2), 352–359 https://doi.org/10.4319/lo.1996.41.2.0352

Brune A., Frenzel P., Cypionka H (2000). Life at the oxicanoxic interface: microbial activities and adaptations. *FEMS Microbiol. Rev.* **24**(5), 691–710. https://doi.org/10.1016/s0168-6445(00)00054-1

Dong L., Polyak L., Xiao X., Brachfeld S., Liu Y., Shi X., Fang X., Bai Y., Zhu A., Li C., Zhao S., Wu D., Wang C. (2022). A Eurasian Basin sedimentary record of glacial impact on the central Arctic Ocean during MIS1–4. *Global Planet. Change*. **219**, Art.: 103993. https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2022.103993

Gao Y., Tan J., Xia J., Wang Y.-P., Wang S., Han Y., He J., Song Z. (2021). Characteristics of organic matter and biomarkers in core sediments from the offshore area of Leizhou Peninsula, South China Sea. *Front. Earth Sci.* **9**, Art.: 647062. https://doi.org/10.3389/feart.2021.647062

Gebhardt A.C., Gaye-Haake B., Unger D., Lahajnar N., Ittekkot V. (2004) Recent particulate organic carbon and total suspended matter fluxes from the Ob and Yenisei Rivers into the Kara Sea (Siberia). *Mar. Geol.* **207**(1–4), 225–245. https://doi.org/10.1016/j.margeo.2004.03.010

Glukhovets D.I., Goldin Y.A. (2020). Surface desalinated layer distribution in the Kara Sea determined by shipboard and satellite data. *Oceanologia*. **62**(3), 364–373. https://doi.org/10.1016/j. oceano.2020.04.002

Goñi M.A., Yunker M.B., Macdonald R.W., Eglinton T.I. (2000) Distribution and sources of organic biomarkers in arctic sediments from the Mackenzie River and Beaufort Shelf. *Mar. Chem.* **71**(1–2), 23–51. https://doi.org/10.1016/S0304-4203(00)00037-2

González-Vila F.J., Polvillo O., Boski T., Moura D., de Andrés, J.R. (2003). Biomarker patterns in a time-resolved holocene/terminal Pleistocene sedimentary sequence from the Guadiana river estuarine area (SW Portugal/ Spain border). *Org. Geochem.* **34**(12), 1601–1613. https://doi.org/10.1016/j. orggeochem.2003.08.006

Hedges J.I., Keil R.G. (1995). Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Mar. Chem.* **49**(2–3), 81–115. https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00008-F

Horner T., Stein R., Fahl K., Birgel D. (2016) Post-glacial variability of sea ice cover, river run-off and biological production in the western Laptev Sea (Arctic Ocean) – A high resolution biomarker study. *Quat. Sci. Rev.* **143**, 133–149. https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.04.011

Jeng W.-L., Lin S., Kao S.-J. (2003) Distribution of terrigenous lipids in marine sediments off northeastern Taiwan. *Deep Sea Res.*, *Part II*. **50**(6–7), 1179–1201. https://doi.org/10.1016/S0967-0645(03)00017-1

Knoll A.H., Summons R.E., Waldbauer J.R., Zumberge J.E. (2007) The geological succession of primary producers in the oceans. In *Evolution of Primary Producers in the Sea* (Eds. Falkowski P.G., Knoll A.H.). Elsevier, 133–163. https://doi.org/10.1016/B978-012370518-1/50009-6

- Kolling H.M., Stein R., Fahl K., Sadatzki H., de Vernal A., Xiao X. (2020). Biomarker distributions in (sub)-Arctic surface sediments and their potential for sea ice reconstructions. *Geochem., Geophys., Geosyst.* **21**(10), Art.: e2019GC008629. https://doi.org/10.1029/2019GC008629
- Krajewska M., Lubecki L., Szymczak-Zyła M. (2023) Sources of sedimentary organic matter in Arctic fjords: Evidence from lipid molecular markers. *Cont. Shelf Res.* **264**, Art.: 105053. https://doi.org/10.1016/j.csr.2023.105053
- Li Y., Pang L., Wang Z., Meng Q., Guan P., Xu X., Fang Y., Lu H., Ye J., Xie W. (2022). Geochemical characteristics and significance of organic matter in hydrate-bearing sediments from Shenhu area, South China Sea. *Molecules*. **27**(8), Art.: 2533. https://doi.org/10.3390/molecules27082533
- Macías-Zamora J.V. (1996) Distribution of hydrocarbons in recent marine sediments off the coast of Baja California. *Environ. Pollut. (Oxford, U.K.).* **92**(1), 45–53. https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)00086-0
- Meredith W., Snape C.E., Carr A.D., Nytoft H.P., Love G.D. (2008) The occurrence of unusual hopenes in hydropyrolysates generated from severely biodegraded oil seep asphaltenes. *Org. Geochem.* **39**(8), 1243–1248. https://doi.org/10.1016/j. orggeochem.2008
- Meyers P.A. (2003). Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Org. Geochem.* **34**(2), 261–289. https://doi.org/10.1016/s0146-6380(02)00168-7
- Meyers P.A., Ishiwatari R. (1993). Lacustrine organic geochemistry an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Org. Geochem.* **20**(7), 867—900. https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90100-P
- Mille G., Asia L., Guiliano M., Malleret L., Doumenq P. (2007) Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean Sea (Gulf of Fos area, France). *Mar. Pollut. Bull.* **54**(5), 566–575. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.12.009
- Moldowan J.M., Sundararaman P., Schoell M. (1986) Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany. *Org. Geochem.* **10**(4–6), 915–926. https://doi.org/10.1016/S0146-6380(86)80029-8
- Morgunova I.P., Petrova V.I., Litvinenko I.V., Kursheva A.V., Batova G.., Renaud P.E., Granovitch A.I. (2019). Hydrocarbon molecular markers in the Holocene bottom sediments of the Barents Sea as indicators of natural and anthropogenic impacts. *Mar. Pollut. Bull.* **149**, Art.: 110587. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110587
- Nabbefeld B., Grice K., Schimmelmann A., Summons R.E., Troitzsch U., Twitchett R.J. (2010) A comparison of thermal maturity parameters between freely extracted hydrocarbons (Bitumen I) and a second extract (Bitumen II) from within the kerogen matrix of Permian and Triassic sedimentary rocks. *Org. Geochem.* **41**(2), 78–87. https://doi.org/10.1016/j. orggeochem.2009.08.004
- Nemirovskaya I.A., Khramtsova A.V. (2022). Anthropogenic and natural hydrocarbons in water and sediments of the Kara Sea. *Mar. Pollut. Bull.* **185**, Art.: 114229. https://doi.org/10.1016/j. marpolbul.2022.114229
- Ogbesejana A.B., Liu B., Gao S., Akinyemi S.A., Bello O.M., Song Y. (2023). Applying biomarkers as paleoenvironmental

- indicators to reveal the organic matter enrichment of shale during deep energy exploration: a review. *RSC Adv.* **13**(36), 25635–25659. https://doi.org/10.1039/d3ra04435a
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005). The biomarker guide II. Biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history, 2nd ed., Vol 2. Cambridge: Cambridge University Press, 701 p.
- Seifert W.K., Moldowan J.M. (1980). The effect of thermal stress on sourcerock quality as measured by hopane stereochemistry. *Phys. Chem. Earth.* **12**, 229–237. https://doi.org/10.1016/0079-1946(79)90107-1
- Silliman J.E., Schelske C.L. (2003). Saturated hydrocarbons in the sediments of lake apopka, Florida. *Org. Geochem.* **34**(2), 253–260. https://doi.org/10.1016/s0146-6380(02)00169-9
- Tesi T., Miserocchi S., Goñi M.A., Langone L., Boldrin A., Turchetto M. (2007). Organic matter origin and distribution in suspended particulate materials and surficial sediments from the western Adriatic Sea (Italy). *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* **73**(3–4), 431–446. https://doi.org/10.1016/j.ecss.2007.02.008
- Venkatesan M.I., Kaplan I.R. (1982). Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the alaskan outer continental shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **46**(11), 2135—2149. https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90190-9
- Wenger L.M., Davis C.L., Isaksen G.H. (2002). Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. *SPE Reserv. Eval. Eng.* **5**(5), 375–383. https://doi.org/10.2118/80168-pa
- Xiao X., Fahl K., Stein R. (2013). Biomarker distributions in surface sediments from the Kara and Laptev seas (Arctic Ocean): indicators for organic-carbon sources and sea-ice coverage. *Quat. Sci. Rev.* **79**, 40–52. https://doi.org/10.1016/j. quascirev.2012.11.028
- Xu L., Wang J. (2022). Distribution characteristics of long-chain branched alkanes with quaternary carbon atoms in the carboniferous shales of the Wuwei Basin, China. *Front. Earth Sci.* **9**, Art.: 819732. https://doi.org/10.3389/feart.2021.819732
- Yunker M.B., Macdonald R.W., Veltkamp D.J., Cretney W.J. (1995) Terrestrial and marine biomarkers in a seasonally ice-covered Arctic estuary integration of multivariate and biomarker approaches. *Mar. Chem.* **49**(1), 1–50. https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)00057-K
- Yunker M.B., Macdonald R.W., Snowdon L.R., Fowler B.R. (2011) Alkane and PAH biomarkers as tracers of terrigenous organic carbon in Arctic Ocean sediments. *Org. Geochem.* **42**(9), 1109–1146. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.06.007
- Zaghden H., Tedetti M., Sayadi S., Serbaji M.M., Elleuch B., Saliot A. (2017). Origin and distribution of hydrocarbons and organic matter in the surficial sediments of the Sfax-Kerkennah channel (Tunisia, Southern Mediterranean Sea). *Mar. Pollut. Bull.* **117**(1–2), 414–428. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.02.007
- Zegouagh Y., Derenne S., Largeau C., Saliot A. (1996) Organic matter sources and early diagenetic alterations in Arctic surface sediments (Lena River delta and Laptev Sea, Eastern Siberia)-I. Analysis of the carboxylic acids released via sequential treatments. *Org. Geochem.* **24**(8–9), 841–857. https://doi.org/10.1016/S0146-6380(96)00075-7

### DISTRIBUTION OF HYDROCARBON BIOMARKERS WITH DEPTH IN MARINE SEDIMENTS IN THE AREA OF THE LINEAR DEPRESSION OF THE WEST KARA STAGE

© 2025 V. S. Sevastyanov, V. S. Fedulov\*, V. Yu. Fedulova, R. H. Dzhenloda, N. V. Dushenko, S. A. Voropaev

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Kosygin Str., 19, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: fedulov.vs@yandex.ru

Received May 22, 2024; revised November 29, 2024; accepted December 5, 2024

Studies of molecular and hydrocarbon composition in marine sediments provide important information on sedimentary organic matter (OM). In this work, the distribution of hydrocarbons and molecular markers along the depth of the sedimentary cover in the region of the linear depression of the West Kara stage was studied. For this, two sediment columns were sampled during the 89th cruise of the R/V "Akademik Mstislav Keldysh": at station 7444 and at background station 7441. The distribution of *n*-alkanes was measured by GC-MS analysis and the peculiarities of distribution of the sediment OM in marine sediments of biomarker indices with sediment depth were determined. It was shown that higher terrestrial vegetation was the dominant source to the sediment OM of marine sediments at stations 7444 and 7441. The OM had low maturity as shown by the values of the Ts/(Ts+Tm) ratio. According to the values of H<sub>31</sub>-S/H<sub>31</sub>-(S+R) and NAR indices, a small constant inflow of petrogenic hydrocarbons was observed in the study area, while at the background station 7441 the inflow was much less. Based on the distribution of CPI<sub>25-33</sub>, TAR and NAR indices, the presence of hydrocarbons of anthropogenic origin in the near-surface layers of 0–15 cm sediment at the background station 7441 was assumed.

**Keywords:** Biooceanography, Earth Sciences, Earth and Environmental Sciences, Palaeoceanography, Sedimentology

УДК 551.35(268.55)

### ГУМИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ВЕРХНЕГО СЛОЯ ОСАДКОВ ВОСТОЧНО-СИБИРСКОГО МОРЯ

© 2025 г. А.А. Марьяш\*, К.И. Аксентов, М.В. Иванов

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

\*e-mail: annam@poi.dvo.ru

Поступила в редакцию 19.03.2024 г. После доработки 23.11.2024 г. Принята к публикации 04.12.2024 г.

Представлены новые данные о содержании гуминовых веществ (ГВ) в Восточно-Сибирском море. Результаты исследований показали, что степень гумификации органического вещества (ОВ) в исследованных пробах верхнего слоя донных осадков моря меняется от 21 % до 9 % и в среднем составляет 15 %, что характерно для низкопродуктивных арктических морей. Установлено, что средние значения ГВ (по рассматриваемым разрезам) составили 0.16 и 0.20 %, что характерно для окисленных морских осадков. Концентрация органического углерода ( $C_{\rm opr}$ ) изменялась от 0.34 % до 1.89 % в зависимости от гранулометрического типа осадка. Показано, что весь  $C_{\rm opr}$  на 10—40 % состоит из ГВ, сами ГВ на 12—30 % состоят из гуминовых кислот (ГК) и на 70—88 % из фульвокислот (ФК), что говорит о ранней гумификации осадков. ГК определены только в осадках прибрежной части моря, ФК определены во всех исследованных донных осадках.

**Ключевые слова:** осадок, органический углерод, органическое вещество, гуминовые вещества, гуминовые кислоты, фульвокислоты, гумификация

**DOI:** 10.31857/S0016752525040033, **EDN:** FXIVRJ

### ВВЕДЕНИЕ

Органическое вещество морских осадков привлекает внимание исследователей как компонент, играющий большую роль в диагенетическом преобразовании осадков. Исследования состава, распределения и особенностей трансформации ОВ охватили все районы Мирового океана (Бордовский, 1974; Виноградов и др., 2000; Романкевич, Ветров, 2021; Berner, 1982; Hedges and Keil, 1995; Dittmar, Kattner., 2003; Battin et al., 2009). Изучение Арктического бассейна в последние десятилетия имеет приоритетное значение для научного сообщества, это связано: (1) с глобальным изменением природной среды; (2) с изменением климата; (3) с комплексным изучением цикла углерода; (4) с минеральными и углеводородными ресурсами региона (Романкевич, Ветров, 2001; Crane, 2005; Holmes et al., 2012; Hilton et al., 2015; Durocher et al., 2019; Nielsen et al., 2022).

Одним из основных процессов изменения химической природы ОВ и его трансформации на стадии диагенеза является гумификация. Ми-

нимальная степень гумификации характерна для эвпелагических красных глин и составляет 1-2 % (Романкевич, 1977), 4 % (Бордовский, 1974), максимальная степень гумификации характерна для восстановленных осадков (до 30 %) (Романкевич, 1977). Процесс гумификации — это возникновение нового класса природных органических соединений — гуминовых веществ. ГВ подразделяют на три главные фракции: гуминовые кислоты и фульвокислоты, гумин. Гуминовые кислоты и фульвокислоты являются наиболее подвижной и реакционно способной составляющей ГВ. ГК и ФК активно участвуют в химических процессах, протекающих в наземных и водных экосистемах (Stevenson, 1982; Орлов, 1993; Hedges, 1997; Bondareva and Fedorova, 2020; Peng et al., 2022; Qianting et al., 2022). Содержание ГК и ФК в составе ОВ современных морских и океанских осадках колеблется от 0.003 до 9.15 % (Романкевич, 1977; Романкевич и др., 2009). Гумин - это часть гуминовых веществ, не извлекаемых никакими растворителями, его содержание в общем ОВ осадков Мирового океана изменяется от 13.8 до 83.6 % (Романкевич, 1977; Орлов, 1997; Романкевич и др., 2009).

В данной статье изучается Восточно-Сибирское море с примыкающей глубоководной частью Северного Ледовитого океана. Ранее в осадках Восточно-Сибирского моря измеряли гранулометрический состав, содержание Сорг, содержание N, элементно-изотопный состав ОВ, молекулярный состав и-алканов (Романкевич, Ветров, 2001; Ветров и др., 2008; Дударев и др., 2016; Stein R., Macdonald R. W. 2004; Su et al., 2023). Данные по гуминовым веществам в осадках (подвижная форма ОВ, которая вступает в процессы образования прочных комплексов с ионами металлов, глинистыми минералами) практически отсутствуют.

Учеными было сделано предположение, что гуминовые кислоты, образованные в почвах, должны в больших количествах поступать в осадки Восточно-Сибирского моря с терригенным ОВ (Романкевич, Ветров, 2001; Ветров и др., 2008).

Цель данной работы: определить содержание гуминовых веществ в составе  $C_{\rm opr}$  в верхнем слое осадков Восточно-Сибирского моря и глубоководной части Северного Ледовитого океана; провести разделение  $\Gamma B$  на гуминовые и фульвокислоты; выявить источники происхождения  $\Gamma K$  и  $\Phi K$ ; рассчитать степень гумификации осадка.

### РАЙОН ИССЛЕДОВАНИЙ

Восточно-Сибирское море (913 тыс. км²) — самое ледовитое из арктических морей, даже к концу лета оно на 65 % покрыто льдами (Ветров и др., 2008; Романкевич, Ветров, 2021). Климат Восточно-Сибирского моря формируется под воздействием Атлантического и Тихого океанов, Азиатского материка и арктических льдов на севере.

Восточно-Сибирское море мелководно: 72 % акватории имеет глубину менее 50 м, почти половина — глубины менее 30 м; наименьшие глубины (менее 10 м) расположены в западной части моря; восточная часть характеризуется глубинами до 40 м (Дударев и др., 2016). Дно Восточно-Сибирского моря выравнивается под воздействием волн и плавающих льдов (Романкевич, Ветров, 2021).

Западные районы моря подвержены притоку вод реки Лены, восточная часть находится под прямым влиянием тихоокеанских вод (Semiletov et al., 2005). В западной части к морю подходит заболоченная тундра, а восточнее реки Колымы начинается гористое побережье. В восточной части моря располагаются тяжелые многолетние льды Айонского ледяного массива, загрязненные донным материалом. Береговой припай в западной

части моря достигает 450-500 км, в восточной — не превышает 20 км (Романкевич, Ветров, 2021).

Длительная продолжительность ледяного покрова и ослабленность волновых процессов привела к формированию крайне выположенного рельефа на внутреннем шельфе, нетипичном для подобной зоны (Панова и др., 2017). Продолжительная устойчивая подледная седиментация обеспечивает накопление преимущественно тонкодисперсных осадков вне зависимости от их удаленности от побережья, при этом периодические взмучивания, вызванные волновой деятельностью, приводят к их перераспределению, в том числе азональному (Дударев и др., 2016; Никифоров, 1985).

Основным источником ОВ в Восточно-Сибирском море является первичная фотосинтетическая продукция от 20 млн тС $_{\rm opr}$ /год (Vetrov, Romankevich, 2004) до 30 млн тС $_{\rm opr}$ /год (Sakshaug., 2004).

Волновая абразия и процесс термоабразии берегов высвобождает огромное количество терригенного материала с содержанием в нем до  $2.2\,\mathrm{MлH}\,\mathrm{TC}_{\mathrm{opr}}/\mathrm{год}$  (Vetrov Romankevich, 2004), который поступает в водную толщу и накапливается на морском дне на различных расстояниях от источников (Vonk et al., 2012; Дударев и др., 2016).

Реки (Индигирка и Колыма) являются поставщиками ОВ в Восточно-Сибирское море с континента, дренируя многолетнемерзлые породы термообразионных побережий, где средняя величина  $C_{\rm opr}$  составляет 8 % (Романкевич, Ветров, 2021; Семилетов, 1999; Дударев и др., 2003). Речной сток составляет 1.9 млн тС $_{\rm opr}$ /год (Vetrov et al., 2004). Так же свой вклад ОВ в Восточно-Сибирское море вносят эоловые поступления (0.16 млн тС $_{\rm opr}$ /год) и подземный сток (0.1 млн тС $_{\rm opr}$ /год) (Vetrov et al., 2004).

Автохтонные поступления ОВ в Восточно-Сибирское море превышают поступления с суши, однако в осадках вследствие различной устойчивости к разложению свежего морского ОВ и терригенного ОВ соотношение аллохтонного и автохтонного отличается от соотношения поступающих в море (Vetrov, Romankevich, 2004; Stein, Macdonald, 2004; Ветров и др., 2008). Арктические условия и мелководность моря определяют характер его седиментогенеза. Поступившее с суши, а также вновь образованное ОВ быстро достигает дна моря, и основная трансформация ОВ происходит в верхнем слое осадков и на их поверхности.

Пробы донных осадков Восточно-Сибирского моря и глубоководной части Северного Ледовитого океана были получены в августе—сентябре 2016 г. в российско-китайской экспедиции на НИС "Академик Лаврентьев" (77-й рейс). Осадки отобраны бокскорером на 36 станциях (рис. 1): по профилю

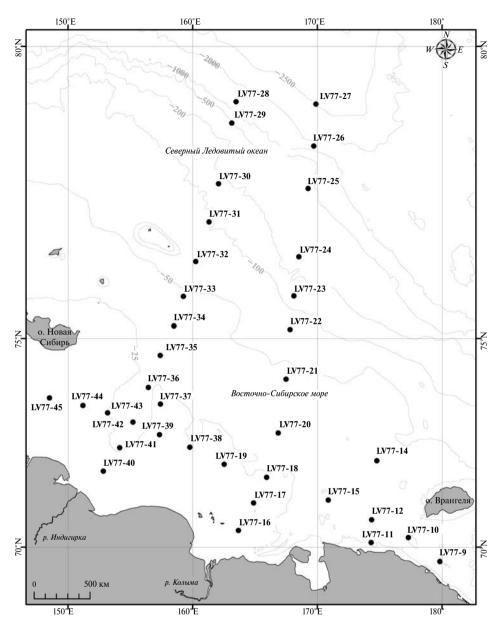


Рис. 1. Схема расположения станций в Восточно-Сибирском море, изолинии – глубина (м).

вдоль побережья и по двум субширотным разрезам (один начинался от устья реки Индигирки, второй — от устья реки Колымы, оба заканчивались в Северном Ледовитом океане 79-й параллелью). Для проведения исследований отбирали верхний слой осадка толщиной 1-2 см (отобранный верхний слой осадков был рыжего цвета), на борту судна отобранный осадок хранили в холодильнике при t = +4 °C. В лаборатории пробы осадка в естественном состоянии замораживали при t = -34 °C, затем сушили в лиофильной системе и гомогенизировали. Все анализы проводили на берегу в лабораториях Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН.

### МЕТОДЫ

Определение гранулометрического состава осадка

Гранулометрический состав осадка измеряли методом лазерной дифракции на приборе "Analysette 22 NanoTec" (фирмы Fritsch, Германия), (предварительная отситовка песчаной фракции не проводилась). Время обработки ультразвуком составило 5 мин. Правильность результатов проверяли на эталонном образце F-500 0.3—300 мкм (Fritsch). Для классификации использовали международную шкалу граничных фракций и трехкомпонентную типизацию: < 4 мкм (пелит), 4—63 мкм (алеврит) и > 63 мкм (песок) (Shepard, 1954). Данная методика

была использована в ранее опубликованных работах (Шакиров и др., 2020; Kim et al., 2023).

### Определение общего органического углерода

Определение общего органического углерода проводили на анализаторе модели TOC-VCPN приставкой для сжигания твердых проб SSM-5000A фирмы "Shimadzu". Метод основан на измерении поглощения инфракрасного излучения двуокисью углерода, образующейся при сжигании содержащих углерод органических (ОУ) и неорганических соединений (НУ). Органический углерод (ОУ) определяли по разности общего и неорганического углеродов (НУ). Для определения общего углерода навески осадка массой 50-60 мг сжигали в потоке высокочистого кислорода (99.995 %) при t = 905 °C в присутствии смешанного катализатора. Для определения содержания НУ пробы массой 40—45 мг подкисляли фосфорной кислотой и сжигали при t = 200 °C. Ошибка измерения составила: при определении общего ОУ – 1.2%; при определении HY - 1.5%. Данный метод был применен в ранее опубликованных работах (Марьяш и др., 2015; Колесник и др., 2019: Astakhov et al., 2019: Aksentov et al., 2021; Sattarova et al., 2021) и многих др.

### Определение гуминовых веществ

Гуминовые вещества общепринято разделять по способу их выделения на: гуминовые кислоты, растворимые только в щелочных растворах; фульвокислоты, растворимые во всем диапазоне рН (Орлов, 1990, 1997).

Для выделения гуминовых веществ из осадков брали навеску сухого осадка массой 2 г. добавляли 20 мл раствора едкого натра 0.5 М (анализировали 3 параллельные навески) и 3 раза по 3 часа проводили экстрагирование при непрерывном перемешивании на водяной бане при T = 55 °C. Затем каждый экстракт разделяли на ГК и ФК (Орлов и др., 1969). Полученные растворы ГК и  $\Phi$ К доводили до рH = 8 и на спектрофотометре UV-3600 PC фирмы "Shimadzu" измеряли их оптические плотности в диапазоне длин волн 200-600 нм. Расчет проводили по формулам:

$$\Gamma K(\Gamma C/\pi) = (D_{254} - D_{600}) / (42.7l),$$
 (1)

$$\Phi K(\Gamma C/\pi) = (D_{254} - D_{600}) / (30.7l),$$
 (2)

где  $D_{254}$  и  $D_{600}$  — величины оптической плотности при 254 и 600 нм, l — длина кюветы (1см). Величины 42.7 и 30.7 представляют собой коэффициенты экстинции для ГК и ФК в осадках соответственно (Ходоренко, 2012). Содержание ГВ рассчитывали как сумму ГК и ФК. Данная методика использовалась в работах (Марьяш и др., 2015; Тищенко и др, 2020; Колесник и др., 2023).

Статистическая обработка результатов исследований проводилась в пакете стандартной программы STATISTICA-12.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ

### Гранулометрический состав осадков

Прибрежная часть осадка представлена пелитовым алевритом с примесью песка (содержание фракций A, Pl и Ps варьирует в диапазонах 42-61~%, 28-50~% и 0-19~% соответственно) (табл. 1, 2; рис. 1). Центральная часть Восточно-Сибирского моря покрыта осадками с одинаковым содержанием двух фракций A и Pl в диапазонах 44-51~% и 44-54~% соответственно, с примесью песчаной фракции от 0 до 10~% (табл. 1, 2; рис. 1). На станциях, расположенных на континентальном склоне, с глубинами более 500~% м пелитовая фракция осадка составляет 57-70~%, фракция песка 1-5~% (табл. 1, 2; рис. 1).

Предыдущие исследования отмечают всеместное доминирование тонкодисперсных осадков на шельфе Восточно-Сибирского моря, вне зависимости от их удаленности от побережья. Данному обстоятельству способствуют: специфика материала поставляемого из терригенной области сноса (Павлидис и др., 1998; Кошелева, Яшин, 1999; Дударев и др., 2016); продолжительная устойчивая подледная седиментация; а периодические взмучивания, вызванные волновой деятельностью, приводят к их перераспределению (Дударев и др., 2016; Никифоров, 1985).

Прибрежная часть осадка, представленная пелитовым алевритом, на мелководье замещается алевритовым пелитом, что объясняется изменением условий седиментации под влиянием прибрежного Сибирского течения (Ветров и др., 2008). На востоке Колымского залива происходит размыв и переотложение осадков (Романкевич, Ветров, 2001; Дударев и др., 2016).

На континентальном склоне увеличению пелитовой фракции способствуют размыв рыхлых алеврито-пелитовых пород ледового комплекса, осаждение глинистых частиц при отсутствии волновых возмущений (Виноградов и др., 2000; Романкевич, Ветров. 2001) и вынос терригенных илов на дальнее расстояние и их накопление на свалах глубин (Галимов, 1981; Stein, Macdonald, 2004).

### Пространственное распределение органического углерода

Полученная концентрация  $C_{\rm opr}$  в верхнем слое осадков Восточно-Сибирского моря меняется от 0.34 % до 1.89 % от сухого вещества осадка при среднем значении 1.11 % (табл. 1, 2). В осадках при-

Таблица 1. Координаты станций отбора, их глубина, гранулометрический состав верхнего слоя осадков (об. %) и содержание в нем углерода (мас. %):

oбщего (TC), opr	общего (ТС), органического (ТОС) и неорганического (ІС)	и неорганическо	KOTO (IC)		4		• - -		
№ станции	Широта	Долгота	Глубина моря, м	Пелиты, %	Алевриты, %	Песок, %	TC, %	IC, %	TOC, %
Lv77-10	70°15.1412N	177°18.64E	47	42	50	8	1.89	0.00	1.89
Lv77-11	70°07.0919N	174°19.98E	29	45	52	3	1.59	0.00	1.59
Lv77-12	70°43.4698N	174°19.82E	37	40	09	0	1.44	60.0	1.35
Lv77-14	72°13.9102N	174°46.09E	38	42	55	8	1.78	0.00	1.78
Lv77-15	71°14.9156N	170°51.78E	35	51	47	2	0.34	0.00	0.34
Lv77-16	70°05.0556N	165°58.01E	17	42	42	15	1.24	90.0	1.18
Lv77-17	71°00.6912N	166°11.66E	21	51	47	7	1.45	0.00	1.45
Lv77-18	71°40.3705N	166°31.50E	24	39	50	11	1.41	0.00	1.41
Lv77-19	72°09.0727N	162°31.37E	22	31	50	19	1.06	0.00	1.06
Lv77-20	72°54.1650N	166°51.82E	25	51	48	1	1.17	0.00	1.17
Lv77-21	72°54.1650N	166°51.83E	43	46	44	10	1.36	0.00	1.36
Lv77-22	75°10.6501N	167°48.27E	99	47	52	1	1.48	0.00	1.48
Lv77-23	75°50.8295N	168°07.81E	141	48	52	0	1.43	0.00	1.43
Lv77-24	76°36.0123N	168°32.23E	247	48	51	1	0.99	0.00	0.99
Lv77-25	77°48.9608N	169°17.07E	297	51	48	1	1.67	0.00	1.67
Lv77-26	78°30.5270N	169°43.40E	1488	58	37	ς.	1.45	0.53	0.92
Lv77-27	79°09.8536N	169°54.30E	2569	64	36	0	1.26	0.37	0.89
Lv77-28	79°12.1556N	163°27.64E	1373	71	29	0	1.3	0.08	1.22
Lv77-29	78°51.8687N	163°12.27E	363	61	38	-	1.05	0.08	0.97
Lv77-30	77°53.2141N	162°04.59E	131	53	40	7	1.09	0.00	1.09
Lv77-31	77°13.5046N	161°18.47E	91	48	47	\$	1.2	0.00	1.2

Окончание
1.
Таблица

таолица 1. Окончание	ание								
№ станции	Широта	Долгота	Глубина моря, м	Пелиты, %	Алевриты, %	Песок, %	TC, %	IC, %	TOC, %
Lv77-32	76°29.9346N	160°15.48E	89	49	49	2	1.34	0.00	1.34
Lv77-33	75°50.6412N	159°15.43E	45	54	45	П	1.4	0.00	1.4
Lv77-34	74°15.0329N	158°30.04E	35	44	49	7	1.2	0.00	1.2
Lv77-35	74°37.5674N	157°19.06E	43	46	47	7	1.3	0.00	1.3
Lv77-36	74°04.1593N	155°35.31E	36	49	49	2	1.32	0.00	1.32
Lv77-37	73°33.4945N	157°23.76E	15	35	99	6	1.04	0.00	1.04
Lv77-38	72°33.6930N	159°46.07E	19	36	61	4	1.05	0.00	1.05
Lv77-39	72°51.8790N	157°20.21E	18	23	59	18	0.77	0.00	0.77
Lv77-40	71°53.8352N	153°15.22E	12	28	69	ю	1.24	0.00	1.24
Lv77-41	72°33.2987N	154°08.59E	24	41	58	П	1.16	0.00	1.16
Lv77-42	73°09.3765N	155°12.84E	31	50	50	0	1.41	0.00	1.41
Lv77-43	73°22.1730N	153°10.29E	22	47	50	2	1.12	0.00	1.12
Lv77-44	73°32.2888N	151°11.84E	12	34	61	5	1.06	0.00	1.06

ГЕОХИМИЯ том 70 № 4 2025

Элемент	Кол-во проб	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Стандарт отклонение
Пелиты, %	34	46	23	71	10
Алевриты, %	34	49	29	69	8
Песок, %	34	5	0	19	5
TC, %	34	1.27	0.34	1.89	0.28
IC, %	34	0.04	0.00	0.53	0.11
TOC, %	34	1.23	0.34	1.89	0.30

Таблица 2. Основные статистические показатели распределения литолого-геохимических параметров

брежной части моря концентрации  $C_{\rm opr}$  определена в пределах 1.05-1.44 %, в центральной части шельфа  $C_{\rm opr}$  варьирует от 1.21 до 1.48 %. Минимальная концентрация  $C_{\rm opr}$  обнаружена на востоке Колымского залива (ст. 15), максимальные концентрации  $C_{\rm opr}$  определены в проливе Лонга (ст. 10) и в восточной части моря (ст. 14) (рис. 1, табл. 1).

По разрезам (от устьев рек по направлению к Северному Ледовитому океану) концентрация  $C_{\rm opr}$  меняется следующим образом: от устья р. Индигирки  $C_{\rm opr}$  варьирует от 1.09 % до 1.41 %, от устья р. Колымы  $C_{\rm opr}$  составляет 0.99—1.67 %, что соответствует средним значениям органического углерода 1.26 % и 1.35 % для двух разрезов (рис. 1, табл. 1).

На станциях (с глубинами более 500 м), расположенных на континентальном склоне Северного Ледовитого океана, концентрации  $C_{\rm opr}$  в пробах донных осадков лежат в пределах 0.89-1.22~% (рис. 1, табл. 1).

Измеренные концентрации  $C_{opr}$  на шельфе Восточно-Сибирского моря являются распространенными для алеврито-пелитовых и пелитовых илов арктического шельфа и согласуются с ранее полученными результатами (Романкевич, Ветров, 2001; Ветров и др., 2008; Petrova et al., 2004; Дударев и др., 2016). Максимальные концентрации  $C_{opr}$  в восточной части моря объясняются высокой продуктивностью трансформированных вод тихоокеанского происхождения (Semiletov et al., 2005); минимальным концентрациям  $C_{opr}$  на востоке Колымского залива способствует размыв и переотложение осадков (Романкевич, Ветров, 2001; Дударев и др., 2016).

Полученные концентрации С орг на континентальном склоне подтверждаются и другими исследователями (Романкевич, Ветров, 2021). Несмотря на большие глубины континентального склона, поступлению ОВ способствуют: переотложение донных осадков и сползание их по континентальному склону; доставка ОВ в океан ледовым разносом (вынос терригенных илов на дальнее расстояние и их накопление на свалах глубин);

а также первичная продукция, формирующаяся при цветении на подтаивающих весной краях льдин (Лисицын, 2010; Романкевич, Ветров, 2021; Stein, Macdonald, 2004).

По полученным данным, зависимости  $C_{\text{орг}}$  от глубины не выявлено (табл. 1).

#### Пространственное распределение неорганического углерода

Неорганический углерод ( $C_{\text{неорг}}$ ) или карбонатный углерод ( $C_{\text{карб}}$ ) определен в Восточно-Сибирском море только на отдельных станциях около побережья, где концентрация  $C_{\text{карб}}$  составила 0.06 и 0.09 %. В осадках континентального склона неорганический углерод определен на всех станциях, значение  $C_{\text{карб}}$  варьирует от 0.08 до 0.53 % (рис. 1, табл. 1, 2).

Низкие содержания  $C_{\text{карб}}$  — характерная черта для донных отложений арктических морей, обусловлена суровыми условиями жизни планктона и бентоса в ледовых условиях, недонасыщенностью вод карбонатами кальция, низкой температурой, что не способствует биоценозу карбонатов и их сохранению (Романкевич, Ветров, 2001).

## Пространственное распределение гуминовых веществ

Гуминовые вещества определены на 14 станциях двух рассматриваемых разрезов (рис. 1, табл. 3). Концентрация ГВ в донных осадках лежит в пределах 0.08—0.30 % от сухого вещества осадка при среднем значении 0.18 % (табл. 3). Концентрация ГВ на разрезе от устья р. Индигирки уменьшается в сторону Северного Ледовитого океана от 0.24 до 0.09 % (среднее значение 0.16 %), на разрезе от устья р. Колымы уменьшается от 0.30 до 0.08 % (среднее 0.20 %) (табл. 3).

Максимальные концентрации ГВ по двум разрезам наблюдаются недалеко от побережья, в зонах влияния течения рек, средние значения концентраций ГВ определены в центральной части Восточно-Сибирского моря, минимальные кон-

Таблица 3. Содержание гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК), их суммы (ГВ) и сте	спень гумификации
органического вещества ( $\Gamma B/C_{opr}$ ) (мас. %)	

№ станций	ГВ, %	ГК, %	ФК, %	$(\Gamma B/C_{opr})$ , %
	Pa	зрез от устья реки Инс	дигирки	
Lv77-42	0.24	0.07	0.17	17
Lv77-40	0.21	0.05	0.16	17
Lv77-36	0.16	0.03	0.13	12
Lv77-34	0.12	0.02	0.1	10
Lv77-32	0.16	0.03	0.13	12
Lv77-29	0.09	0.01	0.08	10
Lv77-28	0.12	0.01	0.11	10
	I	Разрез от устья реки Ко	ОЛЫМЫ	
Lv77-16	0.21	0.04	0.17	18
Lv77-18	0.30	0.09	0.21	21
Lv77-20	0.20	0.05	0.15	17
Lv77-22	0.24	0.06	0.18	16
Lv77-24	0.10	0.01	0.09	10
Lv77-25	0.26	0.04	0.22	15
Lv77-27	0.08	0.01	0.07	9

центрации ГВ наблюдаются в осадках Северного Ледовитого океана, на континентальном склоне наблюдается резкое увеличение концентрации ГВ (в 2.5 раза) (табл. 3). Такое распределение ГВ в верхнем слое осадка по разрезам соответствует распределению  $C_{\text{орг}}$  и согласуется с гранулометрическим составом исследуемых осадков. Максимальные концентрации ГВ определены для пелито-алевритовых осадков Восточно-Сибирского моря, минимальные содержания ГВ обнаружены в осадках с примесью песка (табл. 1, 3).

При построении корреляционной зависимости  $C_{\text{орг}}$  от  $\Gamma B$  получили уравнение Y=2.4487X+0.807, где коэффициент довольно высокий и равен  $R^2=0.66$  (при построении корреляционной прямой мы объединили полученные значения концентраций  $C_{\text{орг}}$  и  $\Gamma B$  на двух разрезах, так как при расчете критерия Фишера средние их значения статистически не различаются) (рис. 2а).

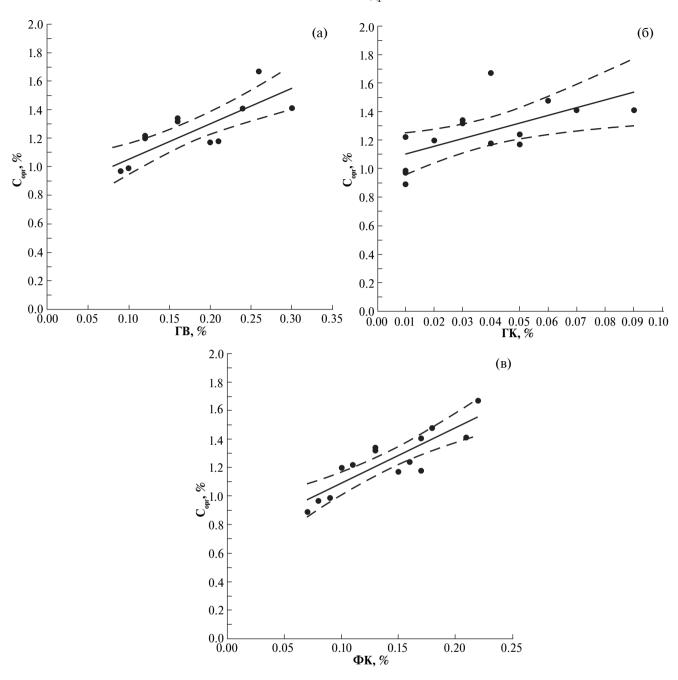
Для лучшего понимания накопления гуминовых веществ и их роли в осадках водоемов, важно разделить  $\Gamma B$  на группы: гуминовые кислоты и фульвокислоты.

**Концентрация** ГК на разрезах невысокая: на разрезе от устья р. Индигирки уменьшается от 0.07 до 0.01 % (среднее 0.04 %), (табл. 3); на разрезе от устья р. Колымы уменьшается от 0.09 до 0.01 % (среднее значение 0.05 %). Распределение ГК на

двух разрезах одинаковое: максимальные и средние концентрации определены в зонах влияния течения рек; минимальные — на станциях, находящихся в Северном Ледовитом океане; средние значения определены на станциях центральной части Восточно-Сибирского моря (табл. 3). Уравнение корреляционной прямой  $C_{\rm opr}$  от ГК имеет вид Y=5.413X+1.048, коэффициент корреляции не высокий  $R^2=0.41$  (при построении корреляционного графика значения ГК для двух разрезов так же объединили) (рис. 26).

Концентрация ФК по разрезу от устья р. Индигирки меняется от  $0.17\,\%$  до  $0.08\,\%$  (среднее  $0.13\,\%$ ), по разрезу от устья р. Колымы значения концентраций ФК варьируют от  $0.22\,\%$  до  $0.07\,\%$  (среднее  $0.16\,\%$ ) (табл. 3). Распределение ФК в осадках подобно распределению ГВ (табл. 3). Для построения корреляционного графика С орг от ФК объединили концентрации ФК для двух разрезов (расчет критерия Фишера дал статистически неразличимые средние значения ФК, полученные для двух разрезов), получаем уравнение корреляции Y = 3.876X + 0.704 с довольно высоким коэффициентом  $R^2 = 0.74$  (рис. 2в).

Полученные средние концентрации  $\Phi$ K (0.13 % и 0.16%) для двух разрезов в исследуемых осадках составляют большую часть от средних концентраций  $\Gamma$ B (0.16 % и 0.20 %) и в 4 раза превышают



**Рис.** 2. Корреляционная взаимосвязь между содержанием органического углерода и гуминовых веществ (a); органическим углеродом и гуминовыми кислотами (б); органическим углеродом и фульвокислотами (в), в осадках. Пунктирные линии — доверительные интервалы. (*Число проб* N=14, уровень статистической значимости полученных корреляционных зависимостей p < 0.05).

средние концентрации ГК (0.4 % и 0.5 %), по такому соотношению ФК к ГК выявляется ранняя стадия гумификации осадка (Бордовский, 1974). Начальная стадия диагенетических преобразований ОВ в осадках Восточно-Сибирского моря в окислительных условиях подтверждена и высокими значениями индекса нечетности СРІ (отношение суммы нечетных к сумме четных *н*-алканов) при изучении углеводородов (Ветров и др., 2008).

#### Степень гумификации органического вещества

Одним из важных показателей трансформации органического вещества в гуминовые является степень гумификации осадка — отношение количества углерода гуминовых веществ к общему количеству органического углерода. Степень гумификации ОВ исследованных осадков в Восточно-Сибирском море меняется от 21 % до 9 % (табл. 3) и в среднем составляет 15 %. В осадках, находящихся в Се-

верном Ледовитом океане, степень гумификации составляет 9-10%.

Максимальные значения степени гумификации определены на станциях недалеко от побережья, средние наблюдаются в центральной части моря и минимальная степень гумификации определена на станциях в океане. По разрезу реки Индигирки среднее значение степени гумификации составляет 12 %, по разрезу реки Колымы немного выше — 15 % (табл. 3).

Полученная степень гумификации осадков Восточно-Сибирского моря сопоставима со степенью гумификации в осадках ранее изученных морей: в Каспийском море средняя степень гумификации составляет 11 %, в Азовском — 20 %, в Карском море — 17 % (Бордовский, 1974; Романкевич, Ветров, 2001). В осадках, находящихся в Северном Ледовитом океане, полученная степень гумификации сопоставима с гумификацией ОВ осадков в Индийском океане — в среднем 10 % и превышает гумификацию осадков Тихого океана — 5 % (Бордовский, 1974).

#### ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящем исследовании верхнего слоя осадков Восточно-Сибирского моря получены низкие концентрации  $\Gamma$ В (0.08-0.30 %), что характерно для окисленных осадков (Бордовский, 1974; Ведерников и др., 1994), действительно отобранный слой осадков был рыжего цвета. Полученное распределение ГВ по рассматриваемым разрезам и сопоставление полученных концентраций ГВ со значениями  $\delta^{13}$ C (взятых из других источников) дает возможность предположить происхождение ГВ в осадках Восточно-Сибирского моря. Недалеко от побережья Восточно-Сибирского моря, где большая часть взвеси и осадочного материала принадлежит терригенной составляющей со значениями  $\delta^{13}$ С от -25.30~% до -26.40~% (Пфейфер и др., 2005; Stein, Macdonald, 2004), в осадки поступают максимальные концентрации ГВ; в центральной части моря ГВ образуются in situ из продуктов разложения планктона морского льда и воды, здесь определен изотоп <sup>13</sup>С планктонного происхождения со значениями -23.65 ‰ и -23.78 ‰ (Schell, 1983; Hobson et al., 1995; Cooper et al., 1998; Naidu et al., 2000; Su et al., 2023); в осадках Северного Ледовитого океана органический углерод по значению δ<sup>13</sup>C имеет смешанный источник (терригенный и планктонный) (Dittmar, Kattner., 2003; Stein, Macdonald, 2004; Su et al., 2023), а содержание ГВ минимальное. В работе (Su et al., 2023) проанализированы пробы осадков, представленные в настоящей статье,

а остальные работы подтверждают полученные данные по изотопу <sup>13</sup>C рассматриваемых районов.

По полученным концентрациям ГК и ФК гуминовые вещества представлены в основном из ФК (табл. 3). ФК определены во всех отобранных пробах осадков, а достоверные концентрации ГК определены только недалеко от побережья (на остальных станциях ГК определены в пределах ошибки метода — около 3 %) (табл. 3). Предполагаем, что ГК и ФК поступают в приконтинентальную часть шельфа Восточно-Сибирского моря со стоками рек в составе растворенного и взвешенного ОВ с терригенной составляющей (извлекаемой из остатков растений) и оседают в руслах рек и в эстуариях (Dittmar, Kattner., 2003), а открытой части моря достигают лишь низкие (следовые) их количества (Kellerman et al., 2023). Низкомолекулярные ФК могут образоваться in situ из продуктов разложения фитопланктона морского льда и воды, поэтому их присутствие зафиксировано на всей рассматриваемой акватории в разных концентрациях.

Повышенный коэффициент корреляции  $C_{opr}$  с  $\Phi K$  (рис. 26, 2в) показывает, что OB верхнего слоя осадков Восточно-Сибирского моря в большей степени связанно с  $\Phi K$ , а не с  $\Gamma K$ .

Невысокая степень гумификации органического вещества (средняя 15 %) (табл. 3), полученная в настоящем исследовании, характерна для низкопродуктивных арктических морей и означает, что относительная роль гуминовых веществ в составе органического вещества донных отложений Восточно-Сибирского моря, несмотря на большую составляющую терригенного сноса (абразию материкового склона, стока рек), невелика.

#### ВЫВОДЫ

Исследования показали, что в общем  $C_{\text{орг}}$  содержание гуминовых веществ (сумма ГК и  $\Phi$ K) составляет 10-40~%.

Гуминовые вещества на 12-30~% состоят из гуминовых кислот и на 70-88~% — из фульвокислот.

Концентрации  $\Phi K$  в 4 раза превышают концентрации  $\Gamma K$ , что характерно для ранней стадии гумификации рассматриваемых осадков.

Полученные низкие концентрации ГВ характеризуют окисленный этап диагенеза в осадках и согласуются со средними значениями ГВ окисленных осадков других арктических морей (Карское и Баренцево).

Среднее значение степени гумификации ОВ осадков в Восточно-Сибирском море сопоставимо с ранее изученной гумификацией осадков Каспийского, Черного и Карского морей. В осадках

Северного Ледовитого океана полученная степень гумификации сопоставима с гумификацией ОВ осадков в Индийском океане и превышает степень гумификации осадков Тихого океана.

ГК определены только в приконтенентальной части шельфа Восточно-Сибирского моря, а ФК обнаружены на всей территории шельфа моря, на континентальном склоне и в осадках Северного Ледовитого океана.

Предполагаем, что источником ГК и ФК в осадках Восточно-Сибирского моря являются остатки высших растений, которые в составе растворенного и взвешенного ОВ со стоками рек попадают в приконтинентальную часть шельфа с терригенной составляющей. Низкомолекулярные ФК также могут образоваться *in situ* из продуктов разложения фитопланктона морского льда и воды.

ОВ верхнего слоя осадков Восточно-Сибирского моря в большей степени связано с ФК.

Полученные результаты требуют дополнительных исследований.

Авторы признательны за помощь в выполнении экспедиционных работ команде НИС "Академик М.А. Лаврентьев", научному составу 77-го рейса и н.с. лаборатории гидрохимии ТОИ ДВО РАН Е.М. Шкирниковой за помощь в выполнении аналитических работ. Выражаем огромную благодарность рецензенту к.г.-м.н., с.н.с. лаборатории Химии Океана ИО РАН Н.А. Беляеву за советы и рекомендации в работе над статьей, а также научному редактору д.г.-м.н. В.Ю. Русакову за помощь в подготовке статьи.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (тема № 124022100084-8).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бордовский О.К. (1974) Органическое вещество морских и океанских осадков в стадию раннего диагенеза. М.: Наука, 104 с.

Ведерников В.И., Демидов А.Б., Судьин А.И. (1994) Первичная продукция и хлорофилл в Карском море в сентябре 1993 г. *Океанология*. **34**(5), 693—703.

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

Vetrov A.A., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Peresypkin V.I., Charkin A.N. (2008) Composition and Genesis of the Organic Matter in the Bottom Sediments of the East Siberian Sea. *Geochem. Int.* **46**(2), 156–167.

Виноградов М.Е., Ведерников В.И., Романкевич Е.А., Ветров А.А. (2000) Компоненты цикла углерода в арктических морях России: Первичная продукция и поток  $C_{\rm opr}$  из фотического слоя. *Океанология*. **40**(2), 221–233.

Галимов Э.М. (1981) Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука, 247 с.

Дударев О.В., Боцул А.И., Семилетов И.П, Чаркин А.Н. (2003) Современное осадкообразование в прибрежно-шельфовой криолитозоне пролива Дмитрия Лаптева (Восточно-Сибирское море). *Тихоокеанская геология*. **22**(1), 51–60.

Дударев О.В., Чаркин А.Н., Шахова А.К., Семилетов И.П. (2016) Современный литоморфогенез на восточно-арктическом шельфе России. Томск.: Изд-во Томский политехнический университет, 192 с.

Колесник О.Н., Колесник А.Н., Вологина Е.Г., Марьяш А.А. (2019) Минералогическая характеристика песчаной фракции в четвертичных осадках южной окраины Чукотского плато, Северный Ледовитый океан. *Океанология*. **59**(4), 617—640.

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

Лисицын А.П. (2010) Новый тип седиментогенеза в Арктике — ледовый морской, новые походы к исследованию процессов. *Геология и геофизика*. **52**(10), 1398—1439.

Марьяш А.А., Ходоренко Н.Д., Звалинский В.И., Тищенко П.Я. (2015) Органический углерод в эстуарии реки Раздольная (Амурский залив, Японское море) в период ледостава. *Геохимия*. **53**(8), 734—742.

Maryash A.A., Khodorenko N.D., Zvalinskii V.I., Tishchenko P.Ya. (2015) Organic Carbon in the Razdol, naya River Estuary (Amur Bay, Sea of Japan) during the Period of Ice Cover. *Geochem. Int.* **53**(8), 726–734.

Никифоров С.Л. (1985) Подводные аккумулятивные формы на шельфе Восточно—Сибирского моря. *Геология и геоморфология шельфов и материковых склонов*. М.: Наука, 96—101

Орлов Д.С., Гришина Л.А., Ерошичева Н.Л. (1969) Практикум по биохимии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 160 с.

Орлов Д.С. (1990) Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 325 с.

Орлов Д.С. (1993) Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 238 с.

Орлов Д.С. (1997) Гуминовые вещества в биосфере. Соросовский образовательный журнал (2), 56–63.

Павлидис Ю.А., Ионин А.С., Щербаков Ф.А., Дунаев Н.Н. (1998) Арктический шельф: позднечетвертичная история как основа прогноза развития. М.: ГЕОС, 187 с.

Панова Е.В., Рубан А.С., Дударев О.В., Тези Т., Бредер Л., Густафссон О., Гринько А.А., Шахова Н.Е., Гончаров И.В., Мазуров А.К., Семилетов И.П. (2017) Литологические особенности донных осадков и их влияние на распределение органического материала на территории Восточно-Сибирского шельфа. Томск.: Известия Томского политехнического университета 328(8), 94—105.

Пфейфер Е.М., Лесовия С., Заварзина А., Журбенко М. (2005). Величина  $\delta^{13}$ С мхов и лишайников и их значение для оценки качества ОВ холодных почв. Пущино, 56—57.

Романкевич Е.А. (1977) Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 256 с.

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

Романкевич Е.А., Ветров А.А., Пересыпкин В.И. (2009) Органическое вещество мирового океана. *Геология и геофизика*. **50**(4), 401—411.

Романкевич Е.А., Ветров А.А. (2021) Углерод в Мировом океане. М.: ГЕОС, 352 с.

Семилетов И.П. (1999) Разрушение мерзлых пород побережья как важный фактор биогеохимии шельфовых вод Арктики. ДАН. **368**(5), 679—682.

Тищенко П.Я., Ходоренко Н.Д., Барабанщиков Ю.А., Волкова Т.И., Марьяш А.А., Михайлик Т.А., Павлова Г.Ю., Сагалаев С.Г., Семкин П.Ю., Тищенко П.П., Швецова М.Г., Шкирникова Е.М. (2020). Диагенез органического вещества в осадках, покрытых зарослями зостеры морской (ZOSTERA MARINA L.) Океанология. 60(3), 393—406.

Ходоренко Н.Д., Волкова Т.И., Звалинский В.И., Тищенко П.Я. (2012) Кинетика извлечения и количественное определение гуминовых веществ в донных отложениях. *Геохимия*. **49**(4), 423—430.

Khodorenko N.D., Volkova T.I., Zvalinskii V.I. (2012) Extraction Kinetics and Quantitative Analysis of Bottom Sediments for Humic Substances. *Geochem. Int.* **50**(4), 385–391.

Шакиров Р.Б., Сорочинская А.В., Яцук А.В., Аксентов К.И., Карабцов А.А., Вовна В.И., Осьмушко И.С., Короченцев В.В. (2020) Икаит в зоне метановой аномалии на континентальном склоне Японского моря. Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 46(2), 72—84.

Aksentov K.I., Astakhov A.S., Ivanov M.V., Shi X., Hu L., Alatortsev A.V., Sattarova V.V., Mariash A.A., Melgunov M.S. (2021) Assessment of mercury levels in modern sediments of the East Siberian sea. *Mar. Pollut. Bull.* **168**. 112426.

Astakhov A.A., Sattarova V.V., Shi Xuefa, Hu Limin, Aksentov K.I., Alatortsev A.V., Kolesnik O.N., Mariash A.A. (2019) Distribution and sources of Rare earth elements in sediments from the Chukchi and East Siberian seas. *Polar Science*. **20**(2), 148–159.

Battin T.J., Luyssaert S., Kaplan L.A., Aufdenkampe A.K., Richter A., Tranvik L.J. (2009) The boundless carbon cycle. *Nature Geoscience*. **2**(9), 598–600.

Berner R.A. (1982) Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean; its geochemical and environmental significance. *American J. Science.* **282**(4), 451–473.

Bondareva L., Fedorova N. (2020) The effect of humic substances on metal migration at the border of sediment and water flow. *Environ. Res.* 190:109985. https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109985

Cooper L.W., Grebmeier J.M., Larsen I.I., Reed A.J. (1998) Inventories and distribution of radiocessium in arctic marine sediments: influence of biological and physical processes. *Chemistry Ecology.* **15**, 27–46.

Crane K. (2005) Russian-American long-term census of the Arctic. Initial expedition to the Bering and Chukchi Seas. *Arctic Research of the United States*. **19**, 73–76.

Dittmar T., Kattner G. (2003) The biogeochemistry of the river and shelf ecosystem of the Arctic Ocean: a review. *Marine Chemistry*. **83**, 103–120.

Durocher M., Requena A.I., Burn D.H., Pellerin J. (2019) Analysis of trends in annual streamflow to the Arctic Ocean. *Hydrological Processes.* **33**(7), 1143–1151.

Hedges J.I., and Keil R.G. (1995) Sedimentary organic matter preservation: An assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry*. **49**(2–3), 81–115.

Hedges J.I., Oades J.M. (1997) Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Org. Geochem.* 27, 319–361.

Hilton R.G., Galy V., Gaillardet J., Dellinger M., Bryant C.O, Regan M. (2015) Erosion of organic carbon in the Arctic as a geological carbon dioxide sink. *Nature*. **524**(7563), 84–87.

Hobson K.A., Ambrose Jr.W.G. Renaud P.E. (1995) Sources of primary production bentic-pelagic coupling and trophic relationships within the Northeast Water Potynya: insights from  $\delta^{13}$ C and  $\delta^{14}$ N analysis. *Marine Ecology Progress Senies*, **64**(1–3), 1–10.

Holmes R.M., McClelland J.W., Peterson B.J., Tank S.E., Bulygina E., Englinton T.I. (2012) Seasonal and annual fluxes of nutrients and organic matter from large rivers to the Arctic Ocean and surrounding seas. *Estuaries and coasts*. **35**(2), 369–382.

Kellerman A.M., Hernes P.J., McKenna A.M., Clark J.B., Edmund A., Grunert B., Mann P.J., Novak M., Zimov N., Spencer R.G. (2023) Mixing behavior of dissolved organic matter at the Yukon and Kolyma land ocean interface. *Marine Chemistry*. **255**, 104281.

Kim D.V., Aksentov K.I., Astakhov A.S., Sattarova V.V., Ivanov M.V., Alatorsev A.V., Obrezkova M.S., Selutin S.A. (2023) Geochemistry aspects of modern mercury accumulation in bottom sediments from the south-western Chukchi Sea. *Mar. Pollut. Bull.* **189**, art. No 114768.

Naidu A.S., Cooper L.W., Finey B.P. (2000) Organic carbon isotope rations ( $\delta^{13}$ C) of Arctic American Continental shelf sediments. *Inter. J. Earth. Sciences.* **89**(3), 522–532.

Nielsen D.M., Pieper P., Barkhordarian A., Overduin P., Ilyina T., Brovkin V. (2022) Increase in Arctic coastal erosion and its sensitivity to warming in the twenty—first century. *Nature Climate Change.* **12**(3), 263–270.

Peng X.X., Gai S., Cheng K., Yang E. (2022) Roles of humic substances redox activity on environmental remediation. *J. Hazard. Mater.* 435:129070. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129070

Petrova V.I., Batova G.I., Zinchenko A.G. (2004) The East Siberian Sea: distribution, sources and burial of organic carbon. In *The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean* (Eds. Stein R., Macdonald R.W.). Berlin: Springer, 204–212.

Qianting Y., Zecong D., Rong L., Zhenqing S. (2022) Kinetics of cadmium (Cd), nickel (Ni), and lead (Pb) release from fulvic acid: role of re-association reactions and quantitative models. *Sci. Total Environ.* 843:156996. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156996

Sakshaug E. (2004) Primary and secondary production in the Arctic Seas. In *The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean* (Eds. Stein R. and Macdonald R. W.) Berlin: Springer, 204–212.

Sattarova V.V., Aksentov K.I., Astakhov A.S., Shi X., Hu L., Alatortsev A.V., Mariash A.A., Yaroshchuk E.I. (2021) Trace metals in surface sediments from the Laptev and East Siberian Seas: levels, enrichment, contamination assessment and sources. *Mar. Pollut. Bull.* 173(A), 112997.

Semiletov I., Dudarev O., Luchin V. (2005) The East-Siberian Sea as a transition zone between the Pacific origin water and local shelf water. *Geophysical Research Letters*. **32**, L10614.

Stein R., Macdonald R.W. (2004) The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean. Berlin: Springer, 363 p.

Stevenson F.J. (1982) Humus chemistry: genesis, composition, reactions. Wiley-Interscience. New York, 443 p.

Schell D.M. (1983) Carbon-13 and carbon-14 abundences in Alaskan aquatic organisms: delayed production from peat in Arctic food webs. *Science*. **219**, 1068–1071.

Shepard F.P. (1954) Nomenclature Based on Sand-silt-clay Ratios. *Sediment. Res.* **24**, 151–158.

Su L., Ren J., Sicre M-A., Bai Y., Zhao R., Han X., Li Z., Jin H., Astakhov A.S., Shi X., Chen J. (2023) Changing sources and burial of organic carbon in the Chukchi Sea sediments with retreating sea ice over recent centuries. *Chim.* 19, 1305–1320.

Vetrov A.A., Romankevich E.A. (2004) Carbon Cycle in the Russian Arctic Seas. Berlin: Springer. 331.

Vonk J.E., Sanchez-Garcia L., van Dongen B.E., Alling V., Kosmach D., Charkin A., Semiletov I., Dudarev O., Shakhova N. (2012) Activation of old carbon by erosion of coastal and subsea permafrost in Arctic Siberia. *Nature*. **489**(7414), 137–140.

#### HUMIFICATION OF THE ORGANIC MATTER IN THE SURFACE BOTTOM SEDIMENTS OF THE EAST SIBERIAN SEA

© 2025 A.A. Mariash\*, K. I. Aksentov, M. V. Ivanov

Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Baltiyskaya Str., 43, Vladivostok, 690041 Russia \*e-mail: annam@poi.dvo.ru

Received March 19, 2024; revised November 23, 2024; accepted December 4, 2024

New data on the content of humic substances (HS) in the East Siberian Sea are presented. The results of the studies showed that the degree of humification of organic matter (OM) in the studied samples of the upper layer of bottom sediments of the sea varies from 21 % to 9 % and averages 15 %, which is typical of low-productivity Arctic seas. It was found that the average HA values (for the considered profiles) were 0.16 and 0.20 %, which is typical of oxidized marine sediments. The concentration of organic carbon ( $C_{org}$ ) varied from 0.34 % to 1.89 % depending on the granulometric type of sediment. It is shown that the total  $C_{org}$  consists of 10–40 % HS, the HS themselves consist of 12–30 % humic acids (HA) and 70–88 % fulvic acids (FA), which indicates early humification of sediments. HAs were determined only in the sediments of the coastal part of the sea. FAs were determined in all studied bottom sediments.

**Keywords:** Earth Sciences, Earth and Environmental Sciences, Geochemistry, Marine Chemistry, Ocean Sciences

УДК 553.98(470.4/5)

# НОВАЯ РЕАКЦИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СОСТАВА НЕФТЕЙ: ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2025 г. М. Б. Смирнов\*, Н. А. Ванюкова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский пр., 29, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: m1952s@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.06.2024 г. После доработки 11.11.2024 г. Принята к публикации 29.11.2024 г.

Анализ состава н-алкилзамещенных моноциклических соединений нефтей Татарстана  $\mu$ -алкилциклопентанов и  $\mu$ -алкилбензолов) позволил (*н*-алкилшиклогексанов.что при формировании состава изученных нефтей имела место ранее не фиксировавшаяся в породе реакция гидрирования ароматических углеводородов. Непосредственно доказано, что н-алкилциклогексаны нефтей частично образовались из присутствующих в них алкилбензолов. При этом известные из органической химии катализаторы гидрирования ароматических углеводородов либо отсутствуют в сколько-нибудь заметном количестве в нефтях (а металлы платиновой группы – и в земной коре), либо неактивны в природных обстановках. Так что на сегодня не представляется возможным указать природный катализатор для этой реакции. То есть обнаружение данной реакции демонстрирует неполноту наших представлений о катализаторах, участвующих в формировании состава нефтей. Из литературных данных следует, что Татарстан не единственный регион, в нефтях которого указанная реакция имеет место. Показано, что при гидрировании нефти должны находиться в условиях, радикально отличающихся от тех, которые имели место при формировании их основных компонентов (кислотные катализаторы на первом этапе и их отсутствие на втором). Отсюда следует, что реакция гидрирования ароматических углеводородов в нефтях Татарстана протекает на поздних стадиях их эволюции, когда основной состав нефтей уже сформирован. Кажется разумным предположить, что гидрирование имеет место после миграции нефти из материнской породы. То есть эта реакция идет либо на путях миграции нефтей, либо в залежи.

**Ключевые слова:** геохимия нефти, нефти Татарстана, нефти Волго-Уральского НГБ, гидрирование ароматических углеводородов,  $\mu$ -алкилбензолы нефтей,  $\mu$ -алкилциклогексаны нефтей,  $\mu$ -алкилциклопентаны нефтей

DOI: 10.31857/S0016752525040043, EDN: FXDUKQ

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Существующие представления о химических реакциях, приводящих к формированию наблюдаемого состава нефтей, в основном были разработаны в рамках органической теории происхождения нефти в 60—80-е гг. прошлого века (Тиссо, Вельте, 1981; Петров, 1971, 1974, 1984; Кальвин, 1971; Мартин и др., 1964); см. также (Peters et al., 2005). Согласно этим представлениям, при преобразовании биогенного органического вещества в компоненты нефтей (в первую очередь — в углеводороды) имеют место следующие типы реакций:

- элиминирования функциональных групп (дегидратации, декарбоксилирования, дезаминирования и т.п.);
- разрыва С—С-связей (то же реакции крекинга);
- кетонизации жирных кислот с последующей деструкцией;
- циклизации, то есть образования из непредельных алкенильных цепей насыщенных циклов и образование дополнительных циклов в ароматических соединениях;
- кислотной (карбокатионной) изомеризации (насыщенных углеводородов и ароматических

соединений): формирование наборов изомеров положения, перестройка циклической части молекул, включая реакции расширения и сужения цикла (в первую очередь переходы алкилциклопентаны  $\leftrightarrow$  алкилциклогексаны);

- диспропорциирования (диспропорционирования), то есть в первую очередь реакций перераспределения водорода изолированных двойных связей с образованием насыщенных структур и ароматических циклов (кроме того, возможен межмолекулярный перенос метильных групп);
  - гидрирования изолированных двойных связей;
- дегидрирования (с образованием ароматических циклов);
- осернения, приводящего, как полагают, к образованию сернистых соединений нефти.

Позднее для отдельных групп соединений (пример — последовательная трансформация биогенных ароматических каротиноидов — свидетелей аноксии в фотическом слое (Koopmans et al., 1996)) были обнаружены реакции специфического элиминирования отдельных фрагментов молекул. Как возможные рассматривали реакции алкилирования ароматических соединений альфа-олефинами или алифатическими радикалами, образующимися при крекинге алкильных цепей (Burnham et al., 1997; Burkle-Vitzthum et al., 2004; Domine et al., 2002; Гончаров и др., 2000), а также трансметилирование (Szczerba, Rospondek, 2010; Ellis et al., 1995). Но доказательства того, что именно эти процессы протекают в природе, отсутствуют за исключением, быть может, единственной нефти (Гончаров и др., 2000). В целом же, к концу прошлого века сформировалось представление, что химические процессы, протекающие при формировании состава нефти, и реагенты, в них участвующие, известны.

Однако позднее появились работы (Marynovski et al., 2004; Rospondek et al., 2009), в которых сообщалось об обнаружении в ископаемом ОВ фенилзамещенных нафталинов, бифенилов, фенантренов и антраценов, а также бинафтилов. Предложенная в работе гипотеза об образовании этих соединений в результате радикального фенилирования соответствующих исходных (нафталина и т.д.) наталкивается на принципиальную трудность: непонятно, что может выступать фенилирующим агентом (откуда взять радикалы бензола и нафталина при отсутствии радикалов толуола и метилнафталинов). Недавно же этот ряд соединений был найден в нефтях (Смирнов и др., 2020а), причем найдены и такие нефти, в которых перечисленных соединений в разы больше, чем хорошо известных фенантренов и хризенов — более 10 % от фракции би- + полициклоароматических соединений. Более того, в нефтях эти соединения образуют ряды до  $C_{10}$ -алкилзамещенных компонент.

Далее были найдены нефти, в которых однозначно идентифицированы продукты электрофильного метилирования ароматических углеводородов (Смирнов и др., 2020б). Показано, что продукты метилирования могут составлять десятки процентов от ароматических компонентов нефтей. Эта работа ставит вопрос: что в природных условиях может служить метилирующим агентом? Присутствие классических для органической химии реагентов (метилгалогенидов) в осадках представляется крайне маловероятным. Известны работы (Vogt et al., 1988; Kazuo et al., 1986), в которых получение ксилолов из толуола проводили при реакции с метанолом, который в принципе может существовать в осадках. Но на сегодня из природных газов метанол найден только в вулканических флюидах. Трансметилирование же, как предлагалось в (Szczerba, Rospondek, 2010; Ellis et al., 1995), не подходит, так как содержание пента- и гексаметилзамещенных бензолов, являющихся донорами метильных групп, в изученных нефтях много меньше, чем продуктов метилирования, поскольку какой-либо селективности по строению метилируемых ароматических углеводородов в (Смирнов и др., 2020б) не выявлено.

Таким образом, говорить, что нам известны химические процессы и реагенты, участвующие в них, при формировании состава нефтей, преждевременно. Более того, обнаруженное метилирование ароматических соединений делает при его наличии неработоспособными общеизвестные критерии зрелости органического вещества (Peters et al., 2005; Radke et al., 1984, 1986; Radke, 1988). Одновременно становится актуальным поиск иных неизвестных реакций формирования нефтей. Настоящая работа посвящена доказательству того, что в ряде нефтей идет реакция гидрирования ароматических соединений. При этом также появляется вопрос, на который на сегодня нет ответа: что в природных условиях может являться катализатором этой реакции?

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами изучения служили 40 образцов нефтей (возраст коллекторов — от среднего девона до среднего карбона) Татарстана. Общая характеристика структурно-группового состава нефтей бассейна приведена в (Смирнов, Ванюкова, 2015). Данные о составе биомаркеров нефтей и РОВ (в основном для территории Татарстана) представлены в (Арефьев и др., 1994; Каюкова и др., 2006; Гордадзе, Тихомиров, 2007; Гордадзе, Тихомиров, 2005; Каткова и др., 2004; Аіzenshtat et al., 1998) Почти все сведения касаются состава насыщенных углеводородов. Данные о составе изученных в настоящей

работе нефтей по большому числу параметров, полученных хроматомасс-спектральным методом, приведены в (Смирнов, Полудеткина, 2018; Смирнов и др., 2019; Смирнов и др., 2020а; Смирнов и др., 2020б; Смирнов и др., 2021, Смирнов и др., 2022). Всего рассмотрены нефти 16 месторождений, для 13 из них эффект гидрирования четко фиксируется.

Нефти разделяли на силикагеле (Merck), импрегнированном  $AgNO_3$ . При выделении фракции насыщенных углеводородов элюент — гексан, ароматических соединений — толуол. Полнота разделения подтверждена данными газохроматомасс-спектрометрии (ГХ/МС) с ионизацией электронами.

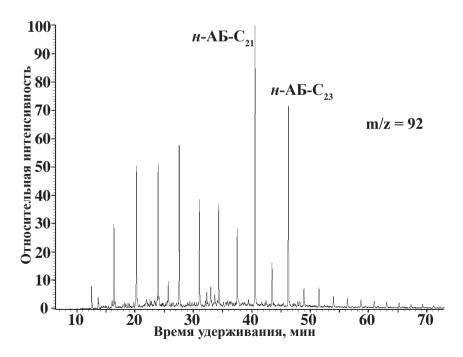
ГХ/МС анализ проводили на газохроматомасс-спектрометре Thermo Focus DSQ II. Использована капиллярная колонка HP-5, длина 15 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, газ-носитель — гелий. Режим работы: температура инжектора 300 °С, начальная температура печи хроматографа — 70 °С, нагрев со скоростью 2 °С/мин до 310 °С, после чего — изотерма в течение 20 мин; режим работы масс-спектрометра: ионизация электронами (энергия ионизации 70 эВ), температура источника 250 °С, сканирование в диапазоне 10—650 Да со скоростью 1.0 скан/с, разрешение единичное по всему диапазону масс.

Для идентификации пиков H-алкилциклогексанов использовали ионы с m/z = 82, 83, H-алкилциклопентанов — с m/z = 68, 69. Количественный

анализ H-алкилциклогексанов проводили с использованием площадей хроматографических пиков на хроматограммах, построенных по ионам с m/z = 82, H-алкилциклопентанов — с m/z = 68. Для отнесения пиков к соединениям определенной молекулярной массы использовали молекулярные ионы.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано в (Смирнов и др., 2018), для изученных нефтей характерно весьма специфическое молекулярно-массовое распределение н-алкилбензолов (н-АБ). Гомологи с 21 и 23 С-атомами в молекуле по содержанию резко выделяются на фоне прочих членов ряда. Превышение концентрации в нефти указанных гомологов по сравнению с ближайшими (для  $C_{21}$  — отношение его содержания к среднему геометрическому для  $C_{20}$  и  $C_{22}$   $K_{21}^{6}$ ; аналогично — для  $C_{23}$   $K_{23}^{\rm B}$ ) — от двукратного до шестикратного (рис. 1). Лишь в отдельных пробах превышения либо нет, либо оно мало (менее чем в 1.5 раза). Возник естественный вопрос: а каково молекулярно-массовое распределение двух других моноциклических н-алкилзамещенных углеводородов:  $\mu$ -алкилциклопентанов ( $\mu$ -АЦП) и  $\mu$ -алкилциклогексанов (н-АЦГ)? Стандартная для решения такой задачи процедура построения масс-фрагментограммы по характеристическим ионам (для  $\mu$ -АЦП — m/z = 68, 69, для  $\mu$ -АЦГ — m/z == 82, 83) дала следующие результаты. На хроматограммах, построенных по нечетным ионам (m/z ==69 и 83), доминировали пики H-алканов, тогда как



**Рис. 1.** Типичная хроматограмма гомологического ряда n-AБ, построенная по иону m/z = 92 для нефтей Татарстана с "фоновым" содержанием гомолога  $C_{19}$  (Смирнов и др., 2018). Отмечены выделяющиеся по содержанию гомологи  $C_{21}$  и  $C_{23}$ .

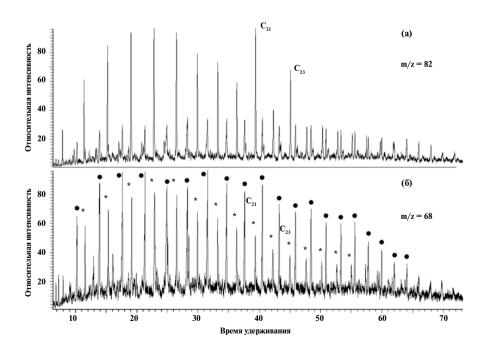
при построении по четным ионам (m/z = 68 и 82) пики  $\mu$ -алкилзамещенных моноциклов проявлялись намного лучше (рис. 2). Поэтому дальнейший анализ проводили по масс-фрагментограммам, построенным по четным ионам.

Для нефтей, как известно, стандартное молекулярно-массовое распределение н-АЦГ не отличается от такового для  $\mu$ -алканов,  $\mu$ -АЦП и  $\mu$ -АБ. Оно представляет собой функцию с одним максимумом и монотонным спадом в области больших значений молекулярных масс. В изученных нефтях такое стандартное распределение наблюдается для *н*-алканов и *н*-АЦП (рис. 2б). Компоненты  $C_{21}$  и  $C_{23}$ на общем фоне никак не выделяются (отношение их содержанию к среднему геометрическому содержанию соседних гомологов с точностью до ошибки измерения равно 1). Во всех же нефтях, где превышение  $C_{21}$  и  $C_{23}$  компонентов *н*-АБ над фоном было трехкратным и более,  $C_{21}$  и  $C_{23}$ -H-АЦГ выделялись по содержанию в большую сторону (рис. 2а). Наибольшее превышение — в 1.9 раза.

Из известных реакций (см. выше) *н*-АЦГ могут образоваться, во-первых, в результате циклизации альфа-олефинов, которые, в свою очередь, считаются стандартным продуктом крекинга любых компонент с *н*-алкильным заместителем, в первую очередь нормальных и монометилзамещенных алканов (Петров, 1974, 1984). Второй вариант — ре-

акция расширения цикла с исходными соединениями — H-АЦП (реакция обратима, при ожидаемых температурах нефтеобразования порядка 100 °C равновесие сдвинуто в сторону н-АЦГ) (Петров, 1971). Поскольку среди н-АЦП никакого превышения над общим фоном гомологов  $C_{21}$  и  $C_{23}$ в нефтях нет, второй вариант (реакция расширения цикла), очевидно, не может иметь места при образовании выделяющихся над общим фоном н-АЦГ. Также наблюдаемое для н-АЦГ молекулярно-массовое распределение нельзя объяснить реакцией циклизации. Все соединения с н-алкильными заместителями С20 и более, содержащиеся в нефтях в сколько-нибудь заметном количестве (включая моно- и бициклические ароматические углеводороды), демонстрируют в этой области молекулярно-массовое распределение, аналогичное распределению для н-алканов (рис. 26). Таким образом, объяснить наблюдаемую картину н-АЦГ известными реакциями формирования состава нефтей невозможно.

Поскольку молекулярно-массовое распределение *н*-АЦГ внешне подобно таковому для *н*-АБ (рис. 2а и рис. 1), первый вопрос, который следует рассмотреть: можно ли утверждать, что между *н*-АБ и *н*-АЦГ есть генетическая связь? Если она есть, на той выборке, которая изучена в настоящей работе (40 образцов), должна однозначно фиксироваться связь между коэффициентами, показывающими

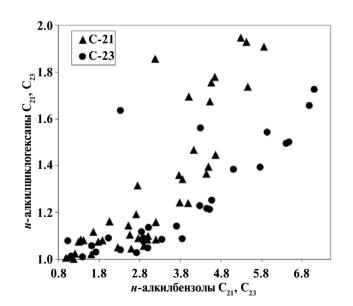


**Рис. 2.** Типичные хроматограммы гомологических рядов: (а) - n-АЦГ (построена по иону m/z = 82) и (б) - n-АЦП (построена по иону m/z = 68). На хроматограмме (б) кружками отмечены пики n-алканов, звездочкой - n-АЦП. На хроматограмме (а) пики n-АЦГ до  $C_{23}$  включительно доминирующие. Пики цикланов  $C_{21}$  и  $C_{23}$  отмечены отдельно ( $C_{21}$  и  $C_{23}$  соответственно).

превышение над общим фоном гомологов  $C_{21}$  и  $C_{23}$  H-AБ ( $K^{\rm B}_{21}$  и  $K^{\rm B}_{23}$ ; методику расчета см. в (Смирнов и др., 2018)) и H-АЦГ ( $K^{\rm \Gamma}_{21}$  и  $K^{\rm \Gamma}_{23}$ ; аналогично таковым для бензолов). Для проверки наличия или отсутствия этой связи использован аппарат корреляционного анализа.

Поскольку значения сравниваемых величин распределены не по нормальному закону, необходимо использовать методы непараметрической статистики (Орлов, 2007; Смирнов, 2013). Нами рассчитаны коэффициенты корреляции Спирмена  $\mathbf{r}_{s}$  между  $\mathbf{K}_{21}^{\mathbf{E}}$  и  $\mathbf{K}_{21}^{\mathbf{F}}$ , а также между  $\mathbf{K}_{23}^{\mathbf{E}}$  и  $\mathbf{K}_{23}^{\mathbf{F}}$ . Для гомологов  $\mathbf{C}_{21}$  получено  $\mathbf{r}_{s,21} = 0.871$ , для  $\mathbf{C}_{23}\mathbf{r}_{s,23} = 0.848$ . Соотношения между указанными парами величин показаны на рис. 3.

Для целей настоящей работы основным параметром при корреляционном анализе является не сам по себе коэффициент корреляции, а так называемый уровень значимости коэффициента корреляции. Уровень значимости равен вероятности того, что при данном значении коэффициента корреляции и использованной для анализа величине выборки (40 образцов) связи между парой рассматриваемых параметров нет. Стандартно при обработке данных принимают, что две величины взаимосвязаны, если уровень значимости не более 0.05 или 0.01 (чем он меньше, там надежнее вывод о наличии взаимосвязи). Вычисленный согласно (Харченко, 2004) уровень значимости для корреляции между парой величин  $K_{21}^{\rm B}$ ,  $K_{21}^{\rm C}$  оказался  ${<}10^{-16}$ , между  $K_{23}^{\rm B}$  и  $K_{23}^{\rm C}$ – $1.55 \times 10^{-14}$ , то есть меньше принимаемого как граничное значение более чем в 1012



**Рис. 3.** Связь между парами величин  $K_{21}^{\text{Б}}$ ,  $K_{21}^{\text{Г}}$  и  $K_{23}^{\text{Б}}$ ,  $K_{23}^{\text{Г}}$  (обозначения — см. текст).

раз. Таким образом, вывод о том, что H-АБ и H-АЦГ взаимосвязаны, достоверен.

Генетическая связь между двумя рядами соединений А и Б возможна в трех случаях. Первый — ряд А образовался из Б. Второй — ряд Б — из А. И третий — ряды А и Б образовались одновременно из одного ряда исходных в результате параллельных реакций. В нашем случае если бензолы образовались из циклогексанов, то это реакция дегидрирования, как это описано у (Остроухов, 2000). Если ситуация обратная (циклогексаны из бензолов), то имеем реакцию гидрирования ароматики, о возможности которой в процессе формирования состава нефтей ничего не известно. Также ничего не известно о возможных параллельных реакциях одновременного образования *н*-АБ и *н*-АЦГ.

Для н-АБ С<sub>21</sub> предложено три схемы образования (Гончаров и др., 2000; Остроухов, 2009; Иванова, Каширцев, 2010) из разных специфических биосинтезированных предшественников. Каждый из них может порождать не только  $\mu$ -AБ, но и соединения с большим числом ароматических циклов, что и наблюдалось (самый широкий набор - в нефтях Гватемалы, где найдены  $C_{21}$  *н*-алкилнафталины, фенантрены, бензтиофены и дибензтиофены (Connan et al., 1995), подробнее см. (Смирнов и др., 2018)). Для аналогичных соединений с иным числом С-атомов возможные исходные в природе не найдены, но негласно предполагается, что это те же аналоги, что и для компонентов С21. Таким образом, H-АБ  $C_{21}$  и  $C_{23}$  можно рассматривать как специфические биомаркеры, происхождение которых ничего общего не имеет с прочими н-АБ. В представляющейся наиболее реалистичной схеме, предложенной С.Б. Остроуховым (Остроухов, 2009), к образованию С21 н-АБ приводит гидрирование сопряженных двойных связей и восстановление карбоксильной группы и группы –ОН, имеющихся в исходном кортизалене. При этом бензольный цикл гидрированием остается не затронут. Более того, как было показано, в изученных в настоящей работе нефтях, помимо образования  $C_{21}$  *н*-АБ, идет реакция циклизации полиеновой цепи (заместителя бензольного кольца) с формированием  $C_{21}$  (и  $C_{23}$ ) *н*-алкилнафталинов. При образовании н-АЦГ как результата гидрирования бензольного цикла кортизалена реакции циклизации полиенов невозможны, поскольку общеизвестно, что гидрирование полиенов идет несоизмеримо быстрее, чем гидрирование бензолов.

В принципе, в цитированных работах высказаны только гипотетические варианты образования, выделяющегося на общем фоне H-AБ  $C_{21}$ . Так что можно говорить о теоретически возможном конкурентном образовании гомологических рядов

H-АБ и H-АЦГ из неизвестного исходного. Но при параллельном образовании гомологических рядов соединений A и Б из единого источника, как следует из основ химической кинетики, отношения констант скоростей для гомологов  $k_{A, i-l}/k_{B, i-l} = k_{A, i}/k_{B, i} = k_{A, i+l}/k_{B, i+l}$ . А константы в гомологических рядах монотонно убывают (Эммануэль, Кнорре, 1984; Холохонова, Короткая, 2004). Соответственно, отношение образующихся гомологов в обоих рядах будет одинаковым и повторяющим отношение для ряда исходных.

Из приведенных на рис. З данных видно, что превышение над фоном гомологов  $C_{21}$  и  $C_{23}$  в ряду n-AБ в несколько раз больше, чем в ряду n-AЦГ: в среднем значение  $K_{21}^{6}$  в три раза больше, чем  $K_{21}^{7}$ . При конкурентном же пути образования n-AБ и n-AЦГ, как сказано, это теоретически невозможно. Следовательно, наблюдаемое молекулярно-массовое распределение n-AБ и n-AЦГ в совокупности противоречит конкурентному пути их образования.

Из двух других вариантов генетической связи между н-АБ и н-АЦГ в литературе рассматривали только один: дегидрирование н-АЦГ до н-АБ (обзор работ см. в (Остроухов, 2000)). Однако наблюдаемая разница между  $K^{\scriptscriptstyle B}_{\scriptscriptstyle 21}$  и  $K^{\scriptscriptstyle \Gamma}_{\scriptscriptstyle 21}$  при таком направлении реакции получиться не может. Действительно, как известно (Эммануэль, Кнорре, 1984; Холохонова, Короткая, 2004), скорость любой реакции для соединений с 20 и более С-атомами монотонно слегка падает с ростом молекулярной массы (см. также пример изменения константы скорости реакции в гомологическом ряду (Петров, 1971)). В результате получить из циклогексанов  $C_{21}$  при дегидрировании бензолы  $C_{21}$  в кратно большем количестве, чем из циклогексанов  $C_{20}$  и  $C_{22}$  соответствующих бензолов, невозможно. Образованию же н-АЦГ из н-АБ наблюдаемое молекулярно-массовое распределение не противоречит. Чтобы получить из распределения, представленного на рис. 1, распределение циклогексанов, приведенное на рис. 2а, достаточно принять, что наблюдаемые в нефтях циклогексаны представляют собой смесь новообразовавшихся при гидрировании бензолов и "исходных", находившихся в нефти до начала реакции гидрирования. Естественное условие при этом — эти "исходные" имели стандартное для данного класса соединений молекулярно-массовое распределение (типа, представленного на рис. 2б распределения н-алкилциклопентанов). В этом случае меньшее в три раза превышение над фоном циклогексана С, по сравнению с С<sub>21</sub>-бензолом получается, если новообразованных (из бензолов) циклогексанов в два раза меньше, чем "исходных".

Таким образом, полученные данные однозначно демонстрируют протекание реакции гидри-

рования ароматических углеводородов в нефтях Татарстана. Этот вывод порождает следующую проблему. Представить себе некаталитическое гидрирование ароматических углеводородов крайне сложно в условиях формирования нефтей в этом регионе (Ларочкина, 2008; Нефтегазоносность..., 2007). Большая же часть известных в органической химии катализаторов гидрирования ароматических углеводородов в основе имеют металлы платиновой группы (чаше всего платину и/или палладий) на разных подложках (классический пример - палладий на угле). Наиболее полный обзор литературы по этому вопросу из найденных нами приведен в диссертации (Широкопояс, 2014); см. также (Машковский и др., 2012). Очевидно, чего-то подобного в осадочном чехле быть не может. Кроме них, в патентной литературе описаны катализаторы на основе никеля на разных носителях (Рю Дж. Юн, 2010). Однако из приведенного в патенте (Бетчер и др., 2006) анализа патентной литературы следует. что подобные катализаторы в природных условиях неработоспособны, так как отравляются в присутствии небольших количеств серосодержащих соединений. Алюмосиликаты как катализаторы для нефтей Татарстана можно не рассматривать, поскольку на сегодня общепринято (Ларочкина, 2008; Нефтегазоносность..., 2007), что эти нефти генерированы в карбонатных и силицитных отложениях доманика. Сохраняющие активность в присутствии соединений серы катализаторы на основе вольфрама (сульфиды вольфрама и никеля в соотношении 1:2, образованные *in situ* непосредственно в реакционной массе (Сизова и др., 2016)) нельзя рассматривать для нашего случая из-за практически полного отсутствия в нефтях вольфрама. В Волго-Уральском НГБ, согласно литературным данным, его среднее содержание составляет несколько миллиграммов на тонну (Хаджиев, Шпирт, 2012; Готтих и др., 2008), тогда как в (Сизова и др., 2016) речь идет о содержании катализатора на уровне порядка 1 кг на тонну реакционной массы. То есть если поток водорода для гидрирования в породе возможен (Lu Wang at al., 2023), то катализатор на сегодня не известен.

Ранее для изученных в настоящей работе нефтей было показано, что при формировании их состава имела место реакция электрофильного метилирования ароматических углеводородов (Смирнов и др., 2020б). Для протекания этой реакции необходимы кислые условия среды. Кислотный катализ стимулирует множество реакций (Петров, 1971, 1974, 1984). Среди них — реакция расширения/сужения цикла, то есть изомерный переход между н-АЦП и н-АЦГ. Таким образом, в кислой среде должно постепенно устанавливаться равновесие между циклогексанами и изомерными им циклопентанами. Соответственно, если продукты

гидрирования ароматики попадали в кислую среду, образовавшиеся в результате гидрирования циклогексаны должны были бы частично изомеризоваться в циклопентаны. Тогда в распределении гомологов n-АЦП по крайней мере в тех нефтях, где превышения содержания n-АЦГ  $C_{21}$ ,  $C_{23}$  над фоном было более чем в 1.5 раза, должно также появляться превышение над фоном компонентов  $C_{21}$  и  $C_{23}$ , чего не наблюдается (рис. 26). Следовательно, формирование основной части состава нефтей Татарстана и гидрирование ароматических углеводородов разнесены во времени.

Из сказанного следует, что гидрирование ароматических углеводородов в нефтях Татарстана протекает на поздних стадиях их эволюции, когда основной состав нефтей уже сформирован. Более того, при гидрировании нефти должны находиться в условиях, радикально отличающихся от тех, которые имели место при формировании их основных компонентов (кислотные катализаторы на первом этапе и их отсутствие на втором). Кажется разумным предположить, что гидрирование имеет место после миграции нефти из материнской породы. То есть эта реакция идет либо на путях миграции нефтей, либо в залежи.

В заключение следует отметить, что, согласно литературным данным, Татарстан – не единственный регион, в котором в нефтях фиксируется протекание реакции гидрирования ароматических углеводородов. Распределение н-АБ и н-АЦГ, аналогичное описанному в настоящей работе, найдено в нефтях Техаса (США) (Williams et al., 1988). Более того, в этих же нефтях обнаружено подобное распределение для н-алкилнафталинов и н-алкилдекалинов. К сожалению, распределение н-АЦП в этой работе не рассматривали, так что стадия, на которой проходит гидрирование ароматики в нефтях Техаса, установлена быть не может. В нефтях же остальных регионов, в которых были обнаружены распределения н-АБ с выделяющимся содержанием гомологов  $C_{21}$  и  $C_{23}$ , насыщенные углеводороды не изучали (Гончаров и др., 2000, 2003; Бушнев, Валяева, 2015; Connan et al., 1995; Остроухов, 2009; Иванова, Каширцев 2010). В свете изложенного в настоящей работе анализ молекулярно-массовых распределений н-АЦГ и н-АЦП в нефтях этих регионов (Тимано-Печорский бассейн, Томская область, Восточная Сибирь, Гватемала) представляет очевидный интерес.

#### ВЫВОДЫ

На материале из месторождений нефтей Татарстана доказано, что при формировании состава нефтей может протекать ранее неизвестная реакция — гидрирование ароматических углеводородов.

Из анализа литературы следует, что Татарстан – не единственный регион, в нефтях которого данная реакция имеет место. Принципиальным представляется вывод о том, что на сегодня мы не можем указать катализатор этой реакции, поскольку известные из органической химии катализаторы на основе металлов платиновой группы, очевидно, в сколько-нибудь заметном количестве в земной коре отсутствуют. То есть обнаружение данной реакции демонстрирует неполноту наших представлений о катализаторах, участвующих в формировании состава нефтей. Установлено, что гидрирование ароматических углеводородов протекает в условиях, исключающих реакции кислотной изомеризации. Тем самым доказано, что реакция гидрирования ароматики в нефтях Татарстана протекает на поздних стадиях их эволюции, когда основной состав нефтей уже сформирован.

Авторы выражают благодарность рецензентам и научному редактору Бушневу Дмитрию Алексеевичу за внимание к данной работе и весьма ценные замечания, позволившие улучшить доказательную базу и сделать работу понятнее читателям.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Арефьев О.А., Забродина М.Н., Русинова Г.В., Петров А.А. (1994) Биомаркеры нефтей Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. *Нефтехимия*. **34**(6), 483—502.

Бетчер А., Оост К., Хааке М. Способ гидрирования ароматических соединений посредством реакционной дистилляции. Патент РФ RU2277 079 C2. Заявка: 2003113963/04 от 09.10.2001. Опубликован: 27.05.2006

Бушнев Д.А., Валяева О.В. (2015) *н*-алкилбензолы и 1-*н*-алкилнафталины в ряде нефтей позднедевонского возраста Тимано-Печорской провинции. В*естник ИГ Коми НЦ УрО РАН*. (10), 17—20.

Гончаров И.В., Носова С.В., Вяткина Н.В. (2000) О механизме образования длиноцепочечных алкилбензолов и алкилнафталинов. Материалы IV Международной конференции "Химия нефти и газа". Томск. 2000 г. 1, 166—169.

Гончаров И.В., Носова С.В., Самойленко В.В. (2003) Генетические типы нефтей Томской области. Материалы V Международной конференции "Химия нефти и газа" Томск: Издательство Института оптики атмосферы СО РАН, 2003 г. 10-13.

Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. (2005) Геохимическая характеристика нефтей и РОВ пород центральных районов Волго-Урала (по УВ-биомаркерам). *Геохимия*. (11), 1208—1223.

Gordadze G.N., Tikhomirov V.I. (2005) Geochemical Characteristics of Oils and Dispersed Organic Matter from the Rocks of the Central Volga-Ural Basin: Hydrocarbon Biomarker Data. *Geochem. Int.* **43**(11), 1108–1123.

Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. (2007) Об источниках нефтей на северо-востоке Татарстана. *Нефтехимия*. **47**(6), 422–431.

Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Журавлев Д.З. (2008) Геохимические особенности нефти различных регионов и возможный источник металлов в ней. ДАН. 422(1), 1—5.

Иванова И.К., Каширцев В.А. (2010) Особенности распределения моноалкилбензолов состава  $C_{12}H_{18}-C_{27}H_{48}$  в венд-кембрийских нефтях Сибирской платформы. *Теология и геофизика*. **51**(11), 1539—1544.

Кальвин М. (1971) Химическая эволюция. М.: Мир. 240 с.

Каткова Г.П., Нигмедзянова Л.З., Романов Г.В., Шарипова Н.С., Смелков В.М., Дахнова М.В., Жеглова Т.П., Храмова Э.В. (2004) Закономерности состава и распределения углеводородов — биомаркеров в нефтях и битумоидах Бавлинской площади Южно-Татарского свода. *Нефтехимия*. **44**(6), 440—448.

Каюкова Г.П., Миннегалиева А.М., Романов А.Г., Киямова А.М., Шарипова Н.С., Смелков В.М., Дахнова М.В., Нечитайло Г.С. (2006) Дифференциация нефтей Ромашкинского месторождения по биомаркерным параметрам. *Нефтехимия*. **46**(5), 341–351.

Ларочкина И.А. (2008) Геологические основы поисков и разведки нефтегазовых месторождений на территории республики Татарстан. Казань. ООО ПФ "Гарт", 210 с.

Мартин Р., Уинтерс Дж., Уильямс Дж. (1964) Распределение углеводородов в составе нефти и ее генезис. *Новые исследования в области генезиса нефти и газа*. М.: ЦНИИТ Энефтегаз, 38—78.

Машковский И.С., Тарасов А.Л., Кустов Л.М., Цюрупа М.П., Даванков В.А. (2012) *Катализ в нефтеперерабаты*вающей промышленности. (1), 33—40.

Нефтегазоносность республики Татарстан. Геология и разработка нефтяных месторождений (2007) (Под ред. Муслимова Р.Х.). Казань: Фэн, Т. 1, 316 с.

Орлов А.И. (2007) Прикладная статистика. Учебник для вузов. М.: Экзамен, 672 с.

Остроухов С.Б. (2000) К вопросу о происхождении нефтяных  $\mu$ -алкилбензолов состава С  $_{10}$  и выше. Материалы IV Международной конференции "Химия нефти и газа". Томск. 2000 г., 349—354.

Остроухов С.Б. (2009) К вопросу происхождения H-алкилбензола состава  $C_{21}$  в нефтях. Химия нефти и газа: Материалы VII Международной конференции. Томск. Издательство Института оптики атмосферы СО РАН. 189—190.

Петров Ал.А. (1971) Химия нафтенов. М.: Наука, 388 с.

Петров Ал.А. (1974) Химия алканов. М.: Наука, 243 с.

Петров Ал.А. (1984) Углеводороды нефти. М.: Наука, 263 с.

Рю Дж. Юн Гидрирование ароматических соединений. Патент РФ RU2391 326 C1. Заявка: 2008142366/04 от 22.11.2006. Опубликован 10.06.2010.

Сизова И.А., Куликов А.Б., Онищенко М.И., Сердюков С.И., Максимов А.Л. (2016). Синтез сульфидного никель-вольфрамового катализатора гидродеароматизации разложением маслорастворимых прекурсоров. *Нефтехимия*. **56**(1), 52–58.

Смирнов М.Б. (2013). Основы обработки экспериментальных данных. Курс лекций. Учебное пособие для химиков и геохимиков. М.: ИНХС РАН, 162 с. http://www.ips.ac.ru/images/stories/docs/Smirnov\_part1.pdf; -\*part3. pdf.

Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А. (2015) Закономерности распределения основных структурно—групповых параметров

состава нефтей Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна по данным ЯМР. *Нефтехимия*. **55**(6), 473—486.

Смирнов М.Б., Полудеткина Е.Н. (2018) Характеристики источников нефтей Ромашкинского месторождения по результатам изучения состава насыщенных и ароматических биомаркеров. *Геохимия*. (2), 175—184.

Smirnov M.B., Poludetkina E.N. (2018) Characteristics of Sources of Oils of Romashkino Field by Composition of Saturated and Aromatic Biomarkers. *Geochem. Int.* **56**(2), 162–170.

Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Полудеткина Е.Н. (2018) Выявление генетической неоднородности нефтей Татарстана на основании данных о составе алкилзамещенных ароматических соединений. *Геология и геофизика*. **59**(9), 1418—1430.

Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Полудеткина Е.Н. (2019) Свидетели аноксии в фотическом слое бассейна седиментации в нефтях Татарстана. *Геохимия*. (6), 594–604.

Smirnov M.B., Fadeeva N.P., Poludetkina E.N. (2019) Anoxia in the Photic Layer of the Sedimentation Basin: Markers in the Oils of Tatarstan. *Geochem. Int.* **57**(6), 635–644.

Смирнов М.Б., Бродский Е.С., Ванюкова Н.А. (2020а). Новый тип ароматических углеводородов: три- и тетрациклоароматические фенилзамещенные соединения. *Нефтехимия*. **60**(3), 298—306.

Смирнов М.Б., Борисов Р.С., Ванюкова Н.А. (2020б). Новая реакция при формировании состава нефтей: метилирование ароматических циклов. *Геохимия*. **65**(5), 452—463.

Smirnov M.B., Borisov R.S., Vanyukova N.A. (20206) A new reaction involved in forming the composition of oils: methylation of aromatic cycles. *Geochem. Int.* **58**(5), 520–530.

Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Ванюкова Н.А. (2021) Дифференциация нефтей Татарстана по составу насыщенных биомаркеров. *Геохимия*. **66**(5), 436–449.

Smirnov M.B., Fadeeva N.P., Vanyukova N.A. (2021) Differentiation of oils on Tatarstan based on the composition of saturated biomarkers. *Geochem. Int.* **59**(5), 501–515.

Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Ванюкова Н.А. (2022) Дифференциация нефтей Татарстана по составу моноароматических стеранов. *Геохимия*. **67**(7), 655—667.

Smirnov M.B., Fadeeva N.P., Vanyukova N.A. (2022) Differentiation of oils on Tatarstan based on the composition of monoaromatic steranes. *Geochem. Int.* **60**(7), 672–684.

Тиссо Б., Вельте Д. (1981) Образование и распространение нефти. М.: Мир. 501 с.

Хаджиев С.Н., Шпирт. М.Я. (2012) Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. М.: Наука, 222 с.

Харченко М.А. (2004) Корреляционный анализ. Учебное пособие для вузов. Изд. Воронежского гос. университета, 301 с.

Холохонова Л.И., Короткая Е.В. (2004) Кинетика химических реакций. Учебное пособие для студентов вузов. Кемерово: КемТИПП, 80 с.

Широкопояс С.И. (2014) Гидродеароматизация углеводородного сырья с использованием биметаллических платино-палладиевых катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов. Дис. канд. хим. наук. Москва: МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 121 с.

Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. (1984) Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 463 с.

Aizenshtat Z., Feinshtein S., Miloslavski I., Yakubson Z., Yakubson C.I. (1998) Oil-oil correlation and potential source

rocks in the Tatarian and Perm basin, Russia. *Org. Geochem.* **29**(1–3), 701–712.

Burkle-Vitzthum V., Michels R., Scacchi G., Marquaire P.M., Dessort D., Pradier B., Brevart O. (2004) Kinetic effect of alkylaromatics on the thermal stability of hydrocarbons under geological conditions. *Org. Geochem.* **35**(1), 3–31.

Burnham A.K., Gregg H.R., Ward R.L., Knauss K.G., Copenhaver S.A., Reynolds J.G., Sanborn R. (1997) Decomposition kinetics and mechanism of *n*-hexadecane-1,2–<sup>13</sup>C<sub>2</sub> and dodec-1-ene-1,2–<sup>13</sup>C<sub>2</sub> doped in petroleum and *n*-hexadecane. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **61**, 3725–3737.

Connan J., Dessot D., Poirier Y., Guzman-Vega M.A. (1995) Unusual bacterially-derived biomarker spectra in crude oils and source rocks from Southern Chiapas-Guatemala area. *Organic geochemistry: Developments and applicatoins to energy, climate, environment and human history.* 17-th International Meeting of Organic Geochemistry. Donostia-San. Sebastian, Spain. 198–201.

Domine F., Bounaceur R., Scacchi G., Marquaire P.M., Dessort D., Pradier B., Brevart O. (2002) Up to what temperature is petroleum stable? New insights from a 5200 free radical reactions model. *Org. Geochem.* **33**(12), 1487–1499.

Ellis L., Singh R.K., Alexander R., Kagi R.I. (1995) Geosynthesis of organic compounds: III. Formation of alkyltoluenes and alkylxylenes in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **59**(24), 5133–5140.

Kazuo U., Hiroaki S., Yusuke S. (1986) *Journal of the Chem. Soc., Chem. Commun.* (14), 1074–1076.

Koopmans M.P., Koster J., van-Kaam-Peters H.M.E., Kenig F., Schouten S., Hartgers W.A., de Leeuw J.W., Damste J.S.S. (1996) Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**(22), 4467–4496.

Lu Wang, Zhijun Jin, Xiao Chen, Yutong Su and Xiaowei Huang. (2023) The Origin and Occurrence of Natural Hydrogen. *Energies* **16** (2400), 1–18.

Marynovski L., Piet M., Janeczek J. (2004) Composition and sourceof polycyclic aromatic compounds in depozited dust from selected sites around the Upper Silesia, Poland. *J. Geol. Q.* **48**, 169–180

Peters K.E., Walters C.C., Moldovan J.M. (2005) The Biomarker Guide / Second edition. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History. Cambridge University Press, 1029 p.

Radke M., Leythaeuser D., Teichmuller M. (1984) Relationship between rank and composition of aromatic hydricarbons for goals of different origins. *Org. Geochem.* **6**(1), 423–430.

Radke M., Willsch H., Welte D.H. (1986) Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: influence of the organic matter type. *Org. Geochem.* **10**(1), 51–63.

Radke M. (1988) Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Mar. Pet. Geol.* **5**(3), 224–236.

Rospondek M.J., Marynovski L., Chachaj A., Gora M. (2009) Novelarylpolycyclic aromatic hydrocarbons: Phenylphenantrene and phenylantracene identification, occurence and distribution in sedimentary rocks. *Org. Geochem.* **40**, 986–1004.

Szczerba M., Rospondek M.J. (2010) Controls of distribution of methylphenantrenes in sedimentary rock extracts: Critical evaluation of existing geochemical data from molecular modelling. *Org. Geochem.* **41**, 1297–1311.

Vogt F., Wendlandt K.P., Isakov J.S., Isakova T.A., Minachev Ch.M. (1988) Alkylierung und Umalkylierung von Aromaten an Alumosilicaten. *Journal f. prakt. Chemie.* **330**(5), 717–723.

Williams J.A., Dolcater D.L., Torkelson B.E., Winters J.S. (1988) Anomalous concentrations of specific alkilaromatic and alkilcycloparaffin components in West Texas and Michigan crude oils. *Org. Geochem.* **13**(1–3), 47–59.

#### A NEW REACTION CONTROLLING THE COMPOSITION OF OILS: HYDROGENATION OF AROMATIC HYDROCARBONS

© 2025 M. B. Smirnov\*, N. A. Vanyukova

Federal State Budgetary Institution of Science of the Order of the Red Banner of Labor Institute of Petrochemical Synthesis named after A.V. Topchiev RAS, Leninsky Ave., 29, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: m1952s@yandex.ru

Received June 28, 2024; revised November 11, 2024; accepted November 29, 2024

Analysis of the composition of *n*-alkyl-substituted monocyclic compounds of Tatarstan oils (*n*-alkylcyclohexanes, *n*-alkylcyclopentanes and *n*-alkylbenzenes) made it possible to prove that during the formation of the composition of the studied oils, hydrogenation reactions of aromatic hydrocarbons, previously not recorded in the rock, took place. It has been directly proven that n-alkylcyclohexanes of petroleums were partially formed from the *n*-alkylbenzenes present in them. At the same time, catalysts for the hydrogenation of aromatic hydrocarbons known from organic chemistry are either absent in any noticeable quantities in oils (and platinum group metals in the earth's crust) or are inactive in natural environments. So today it is not possible to indicate a natural catalyst for this reaction. That is, the discovery of this reaction demonstrates the incompleteness of our understanding of the catalysts involved in the formation of the composition of oils. From the literature it follows that Tatarstan is not the only region in whose oils this reaction occurs. It has been shown that during hydrogenation, oils must be in conditions radically different from those that occurred during the formation of their main components (acid catalysts in the first stage and their absence in the second). It follows that the hydrogenation reaction of aromatic hydrocarbons in Tatarstan oils occurs at the later stages of their evolution, when the main composition of the oils has already been formed. It seems reasonable to assume that hydrogenation takes place after the migration of oil from the source rock. That is, this reaction occurs either along the oil migration routes or into deposits.

**Keywords:** Catalyst Synthesis, Chemical Synthesis, Heterogeneneous Catalysis, Industrial Chemistry, Oils, Organometallic Chemistry

УДК 550.4

# ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И ИСТОЧНИКИ ГОРОДСКОЙ ПЫЛИ КРУПНОГО ИНДУСТРИАЛЬНОГО ГОРОДА (КРАСНОЯРСК, РОССИЯ)

© 2025 г. А. И. Иванеев<sup>а, \*</sup>, А. С. Бржезинский<sup>а</sup>, В. К. Карандашев<sup>а, b</sup>, М. С. Ермолин<sup>а</sup>, П. С. Федотов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия
<sup>b</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук, ул. Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: aiivaneev@geokhi.ru

Поступила в редакцию 06.09.2024 г. После доработки 22.11.2024 г. Принята к публикации 22.11.2024 г.

Впервые проведено комплексное исследование городской пыли Красноярска, позволившее не только изучить ее элементный состав, но и выявить ряд природных и антропогенных источников ее образования. Образцы пыли (n = 68) отбирали в разных функциональных районах города. В отобранных образцах городской пыли определили содержание 70 элементов. Диаграммы состава (CaO + Na<sub>2</sub>O) – Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – K<sub>2</sub>O и (CaO + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) – Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – (Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + MgO) показали, что минеральная часть большинства исследуемых образцов пыли Красноярска представлена плагиоклазами. Расчеты коэффициентов обогащения и индексов геоаккумуляции свидетельствуют о загрязнении пыли Красноярска такими элементами, как Со, Sn, Bi, Pb, Mo, Cu, As, Zn, Cd, W, Ag и Sb. Выявлены закономерности аккумулирования микроэлементов в зависимости от локаций отбора проб. Sb в большой степени накапливается в образцах, отобранных на крупных автомагистралях Красноярска, в то время как повышенные содержания As, Cu, W и Zn характерны для образцов, отобранных в промышленных районах города. Метод главных компонент и матрица Пирсона позволили выделить в образцах пыли 6 групп элементов, которые можно отнести к различным природным и антропогенным источникам: Al, Ti, Cr, Fe и Ni – выветривание почв и горных пород; Fe, Co, Ni, Cu и As – выбросы металлургических предприятий и угольных ТЭС; W, Bi, Zn и Mo – тяжелая металлургическая и машиностроительная промышленность; Cu, Cd, Sn и Рb – выбросы автомобильного и железнодорожного транспорта, а также износ металлических деталей и конструкций; Sn и Sb – износ тормозных колодок и шин, выбросы промышленных предприятий; Нд – выветривание почв и горных пород.

**Ключевые слова:** загрязнение, источники, промышленные выбросы, выбросы автотранспорта, геоэкология, гумификация

DOI: 10.31857/S0016752525040059, EDN: FWRCBU

#### ВВЕДЕНИЕ

Индустриализация и урбанизация — непрерывно и динамично развивающиеся процессы, оказывающие негативное влияние на окружающую среду. Происходит загрязнение почвы, воды и атмосферы, в ряде случаев загрязнение имеет необратимые последствия (Gaberšek, Gosar, 2021; Ivaneev et al., 2023; Mostafa et al., 2024a) и приводит к изменениям

естественных геохимический процессов, ухудшению состояния экосистем, а также наносит вред живым организмам, в том числе человеку (Filippelli et al., 2012). Интенсивность процессов индустриализации и урбанизации особенно высока на территориях крупных городов (Charlesworth et al., 2011; Konstantinova et al., 2019; Marín-Sanleandro et al., 2024), где в настоящее время проживает бо́льшая

часть населения планеты (Acosta et al., 2015; Ferreira-Baptista, De Miguel, 2005).

Пыль является неотъемлемой частью города в связи с непрерывным характером ее образования и представляет собой сложный полидисперсный объект окружающей среды (Dehghani et al., 2018; Szczepanik et al., 2023). Источниками образования частиц городской пыли служит широкий спектр процессов как антропогенных, так и природных. Литогенные и педогенные процессы являются основными природными источниками образования частиц пыли. Антропогенные процессы включают в себя, например, обращение с отходами, строительство, промышленное производство, или в целом процессы урбанизации и индустриализации (Marín-Sanleandro et al., 2024; Tang et al., 2013). Следует отметить, что в конечном итоге частицы городской пыли оседают на различных поверхностях (автомобильных дорогах, площадях, зданиях и любых других городских сооружениях) на различном расстоянии от мест их образования. Таким образом, осевшая городская пыль — это образец, накопленный за определенный период времени и характеризующий состояние городских экосистем (Ermolin et al., 2018; Haynes et al., 2020; Ivaneev et al., 2023). Городская пыль представляет собой резервуар для загрязняющих веществ и элементов и является их переносчиком в городской среде. Вследствие этого образцы городской пыли могут служить индикатором загрязнения окружающей среды. По результатам исследования городской пыли можно определить степень антропогенной нагрузки на экосистемы и потенциальные источники загрязнения городской среды (Ermolin et al., 2016; Ivaneev et al., 2023; Moskovchenko et al., 2022a).

Следует отметить, что частицы городской пыли могут представлять потенциальную угрозу для состояния экосистем и здоровья населения. Окружающая среда и живые организмы находятся под постоянным воздействием частиц городской пыли. Частицы осевшей пыли под действием естественных воздушных и водных потоков (ветер и дождь), а также антропогенных факторов (движение транспорта, уборка улиц и др.) могут легко переходить во взвешенное состояние и активно перемещаться между городскими экосистемами: атмосферой, водой и почвой, воздействуя при этом на живые организмы. Таким образом, осевшая городская пыль может служить одним из основных источников аэрозолей в городской среде (Сарреlletti et al., 2019; Ermolin et al., 2018; Haynes et al., 2020; Vlasov et al., 2022). Частицы городской пыли, аккумулирующие токсичные вещества, загрязняют почву и природные водоемы. Кроме этого, частицы могут оказывать негативное воздействие на животных и растения, проникая в них при прямом контакте (Marín-Sanleandro et al., 2024; Tang et al.,

2013). Помимо влияния на экосистемы, частицы пыли также могут оказывать негативное воздействие на организм человека. Человек находится в постоянном контакте с окружающей средой через дыхательную систему, желудочно-кишечный тракт, кожу и слизистые оболочки, которые служат основными путями проникновения частиц пыли в организм. Разнообразные болезни (болезнь Паркинсона, аритмия, астма, рак легких, рак горла и др.) могут быть вызваны негативным воздействием частиц пыли на организм человека (Dehghani et al., 2018; Szczepanik et al., 2023; Ermolin et al., 2016; Ivaneev et al., 2023).

Городская пыль привлекает внимание исследователей всего мира (Haynes et al., 2020; Vlasov et al., 2022). Проведенные исследования позволяют оценить влияние индустриализации на окружающую среду и оценить соответствующие риски для живых организмов (Jordanova et al., 2021; Mesquita et al., 2024). Например, результаты исследования городской пыли, отобранной в Златице, Пирдопе и Челопече (Болгария), находящихся под воздействием выбросов предприятия по производству меди, показали значительное загрязнение исследуемых образцов, которое представляет угрозу для здоровья местного населения, и позволили выявить источники данного загрязнения (выбросы завода, выбросы автотранспорта и переработка руды, используемой на заводе) (Jordanova et al., 2021). В свою очередь, исследование пыли, отобранной в городской агломерации Салвадора (Бразилия), позволило выявить и оценить степень воздействия нефтеперерабатывающего предприятия на городские экосистемы и связанные с этим экологические риски и риски для здоровья людей (Mesquita et al., 2024). Объектом исследования также становится городская пыль, отобранная в крупных мегаполисах мира: Москва (Россия) (Ivaneev et al., 2023; Vlasov et al., 2021), Пекин (Китай) (Cao et al., 2022; Zhang et al., 2018), Берлин (Германия) (Birke, Rauch, 2000), Каир (Египет) (Mostafa et al., 2024a), Буэнос-Айрес (Аргентина) (Fujiwara et al., 2011) и многие другие. Исследования городской пыли также были проведены и в российских индустриальных городах: Тюмень (Konstantinova et al., 2020; Moskovchenko et al., 2022a), Екатеринбург (Hanfi et al., 2022a), Челябинск (Krupnova et al., 2020, 2021), Томск (Osipova et al., 2015), Карабаш (Ermolin et al., 2016) и др. Следует подчеркнуть, что большинство исследований городской пыли сфокусированы на определении содержания тяжелых металлов и металлоидов (As, Pb, Hg, Cd, Cr, Cu, Zn, Sb, Mo, Sn, Tl и Ni), поскольку они являются основными элементами-маркерами, характерными для разнообразных антропогенных процессов, и несут в себе угрозу для состояния экосистем и здоровья населения (Awadh, Al-Hamdani 2019; Bućko et al., 2010; Dytłow, GórkaKostrubiec, 2021; Haynes et al., 2020; Krüger et al., 2024; Mostafa et al., 2024а). Данных о закономерностях аккумулирования других элементов в городской пыли крайне мало.

Цель настоящего исследования состоит в определении содержания B, Li, Be, Na, Al, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Mg, Co, Ba, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th и U в городской пыли Красноярска и выявлении закономерностей аккумулирования данных элементов в пыли. Исследование выполнено при использовании представительного набора образцов городской пыли Красноярска, одного из крупнейших индустриальных центров России. Ранее на основе анализа снежного покрова и городской пыли Красноярска было показано, что городские экосистемы подвержены антропогенному воздействию: выбросам промышленных предприятий и теплоэлектростанций (ТЭС), а также выбросам автотранспорта; в снежном покрове найдены высокие содержания As, Cd, Zn, Co, Hg, Cu, Al, Ni и Pb, а также F-, Cl-, SO<sub>4</sub>-, NO<sub>5</sub>- и NO<sub>5</sub>- анионов (Ермолин и др., 2020; Onuchin et al., 2020; Rimashevskaya et al., 2024). Однако следует подчеркнуть, что до сих пор не проведено комплексного исследования городской пыли Красноярска, что существенно ограничивает понимание локальных закономерностей аккумулирования элементов, в том числе токсичных, в городской пыли, а следовательно, особенностей и степени антропогенной нагрузки на городские системы.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемая территория и отбор образцов пыли

Красноярск является крупным, динамично развивающимся промышленным городом с населением около 1.2 млн человек и площадью около 380 кв. км. Красноярск расположен в центральной части России, по обоим берегам Енисея, в долине, на стыке Восточного Саяна, отрогов Енисейского кряжа Западно-Сибирской равнины. Климат резко континентальный, с продолжительной и морозной зимой и жарким, иногда засушливым, коротким летом. В Красноярске находятся разнообразные промышленные комплексы, включающие предприятия энергетического сектора, машиностроения и металлообработки, фармацевтики, химической промышленности, металлургии, производства строительных материалов, которые могут оказывать значительную антропогенную нагрузку на местные экосистемы. Индустриальные зоны расположены в юго-восточной и северо-восточной части города. Среди наиболее крупных предприятий, оказывающих воздействие на окружающую среду, можно выделить металлургические и машиностроительные заводы, цементный завод, а также угольные ТЭС (Rimashevskaya et al., 2024). Кроме этого, город характеризуется высокой автомобильной загруженностью (Rimashevskaya et al., 2024) и развитой железнодорожной системой. В летний сезон возможно негативное воздействие лесных пожаров на экосистемы Красноярска (Rimashevskaya et al., 2024). Карта исследуемой территории и схема отбора образцов приведена на рис. 1.

Образцы пыли в Красноярске (n = 68) отбирали со всей территории города: на крупных и второстепенных магистралях, вблизи промышленных предприятий, в жилых массивах. Плотность отбора образцов пыли — 1 точка на 5.5 кв. км. Отбор образцов пыли проводили с 30 мая по 2 июня 2022 г. в сухую безветренную погоду. В течение трех недель до начала и в период отбора проб осадков на территории Красноярска не наблюдалось, средняя температура воздуха составляла 24 °C, атмосферное давление — в среднем 735 мм рт. ст., влажность атмосферного воздуха варьировалась от 50 до 80 %, ветер преимущественно западный, юго-западный со средней скоростью 2 м/с.

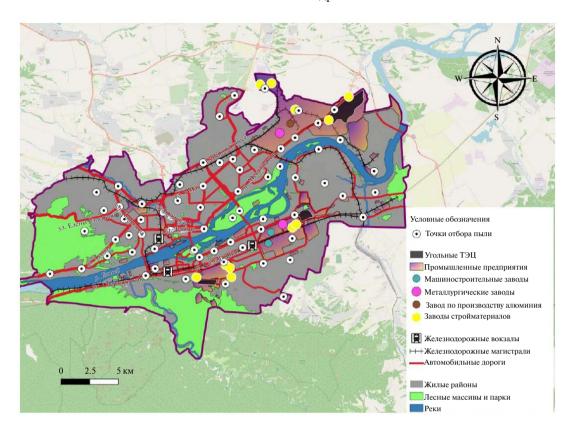
Кажлый усредненный образец пыли состоял из трех отобранных образцов: в каждой точке отбора пыль аккуратно (избегая переноса частиц во взвешенное состояние в атмосферу) сметали полипропиленовой щеткой с трех поверхностей (с одинаковой площадью  $\sim 1$  м<sup>2</sup>), расположенных на расстоянии 5-15 м друг от друга, затем помещали в один полипропиленовый пакет, пронумеровывали и доставляли в лабораторию. Далее образцы пыли выдерживали при комнатной температуре в течение 48 ч. Затем их взвешивали и просеивали через сито (100 мкм) для отделения крупных частиц и мусора, после чего их снова взвешивали. Средняя масса образцов пыли, отобранных в Красноярске, составила 160 ± 80 г. Средняя масса образцов после просеивания составила  $32 \pm 20$  г, что составляет в среднем 20 % от исходной массы отобранных образцов.

#### Используемые реагенты и материалы

В настоящей работе использовали особо чистые кислоты: HNO $_3$  (азотная кислота 65 %; GR, ISO, Merck), HF (плавиковая кислота 40 %; GR, ISO, Merck); HCl (соляная кислота 37 %; PA-ACS-ISO; Panreac), HClO $_4$  (хлорная кислота 70 %; PA-ACS-ISO; Panreac) и  $\mathrm{H_2SO_4}$  (серная кислота 96 %; GR, ISO, Merck).

#### Разложение и элементный анализ образцов пыли

Разложение образцов городской пыли проводили в открытых реакционных емкостях, используя комбинацию кислот  $\mathrm{HClO_4}$ , HF и  $\mathrm{HNO_3}$  согласно опробованной методике, подробно описанной ранее (Fedotov et al., 2014; Karandashev et al., 2017).



**Рис. 1.** Исследуемая территория г. Красноярска и локация отбора образцов городской пыли; на карте также отмечены крупные автомагистрали и промышленные предприятия. Карта создана при помощи ПО QGIS (версия 3.34.1).

Стандартные геологические образцы (Габбро эссекситовое (ГСО 521-84П), andesite AGV-2 (Геологическая служба США), Granodiorite, Silver Plume, Colorado, GSP-2 (Геологическая служба США)) использовали для контроля методик разложения и элементного анализа, применяемых для исследуемых образцов. Для контроля полноты разложения образцов использовали раствор, содержащий смесь стабильных изотопов 146Nd, 161 Dy и 174Yb.

Содержание B, Li, Be, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th и U в городской пыли определяли с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП, X-7, Thermo Scientific, США). Содержание Li, B, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr и Ва в исследуемых образцах пыли определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП, iCAP-6500 Duo, Thermo Scientific, США).

Значения погрешности определения концентраций элементов в исследуемых образцах не превышали 10 %. Для 7 случайно выбранных образцов опре-

деление проводили в двух повторениях; результаты определения элементного состава для этих образцов находятся в удовлетворительном соответствии. Следует отметить, что содержание Li, Al, Ti, V, Mn, Cu, Zn, Ва в исследуемых образцах определяли как методом АЭС-ИСП, так и методом МС-ИСП. Применение двух независимых методов анализа позволило провести дополнительный контроль правильности измерения для каждого исследуемого образца путем сопоставления полученных концентраций. Пределы обнаружения приведены в табл. 1.

Оценка минерального состава образцов пыли

Для оценки минерального состава использовали диаграммы составов (CaO + Na $_2$ O) – Al $_2$ O $_3$  – K $_2$ O и (CaO + Na $_2$ O + K $_2$ O) – Al $_2$ O $_3$  – (Fe $_2$ O $_3$  + MgO), построенные при помощи Excel.

Для дополнительной оценки компонентов минерального состава исследуемых образцов пыли также использовали индекс композиционной вариации (Index of Compositional Variation (ICV)), который рассчитывали следующим образом (Candeias и др., 2020):

$$ICV = ((Fe_2O_3 + K_2O + Na_2O + CaO + + MgO + MnO + TiO_2) / Al_2O_3).$$
(1)

	7 1	, 1 , ,	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	1 / /	
Оксид	ПО, мас. %	Элемент	ПО, мкг/г	Элемент	ПО, мкг/г
Na <sub>2</sub> O	0.002	Se	0.9	Gd	0.005
MgO	0.004	Rb	0.03	Tb	0.006
$Al_2O_3$	0.007	Sr	0.05	Dy	0.008
$P_2O_5$	0.004	Y	0.05	Но	0.007
S	0.003	Zr	0.02	Er	0.003
$K_2O$	0.001	Nb	0.02	Tm	0.005
CaO	0.01	Mo	0.05	Yb	0.003
$TiO_2$	0.001	Rh	0.07	Lu	0.004
MnO	0.0005	Pd	0.05	Hf	0.01
$Fe_2O_3$	0.006	Ag	0.03	Ta	0.01
Элемент	ПО, мкг/г	Cd	0.04	W	0.02
Li	0.04	Sn	0.06	Re	0.007
Be	0.04	Sb	0.04	Ir	0.005
Sc	0.05	Te	0.06	Pt	0.007
V	0.7	Cs	0.01	Au	0.03
Cr	0.8	Ba	0.07	Hg	0.01
Co	0.1	La	0.01	Tl	0.005
Ni	0.6	Ce	0.02	Pb	0.06
Cu	0.6	Pr	0.004	Bi	0.01
Zn	0.4	Nd	0.01	Th	0.01
Ga	0.05	Sm	0.007	U	0.01
As	0.06	Eu	0.007	_	_

**Таблица 1.** Пределы обнаружения (ПО) содержания элементов в городской пыли Красноярска методами МС-ИСП и АЭС-ИСП. Для элементов, определяемых двумя методами, приведены ПО для МС-ИСП

Значения ICV < 1 характерны для таких минералов, как каолинит, иллит и мусковит, в свою очередь значения ICV > 1 характерны для плагиоклаза, калиевых полевых шпатов, биотита, амфиболов и пироксена (Candeias et al., 2020).

#### Оценка степени загрязнения городской пыли

Коэффициент обогащения (ЕF) часто используют при оценке уровня загрязнения окружающей среды (Awadh, Al-Hamdani 2019; Ivaneev et al., 2023; Krishnakumar et al., 2017; Rajaram et al., 2014; Sutherland, 2000). В большинстве случаев он рассчитывается следующим образом:

$$EF = \frac{\left(\frac{C_{\text{элемент}}}{C_{\text{опорное}}}\right)_{\text{образец}}}{\left(\frac{C_{\text{элемент}}}{C_{\text{опорное}}}\right)_{\text{фон}}},$$
 (2)

где  $C_{_{_{_{ЭЛемент}}}}$  — концентрация изучаемого элемента;  $C_{_{_{OПорное}}}$  — концентрация референтного элемента, используемого для нормализации.

ЕГ позволяет оценить концентрации микроэлементов с учетом возможных изменений в минеральном составе соответствующих образцов. Данный подход целесообразен при оценке уровня загрязнения окружающей среды, поскольку позволяет определить уровень антропогенной нагрузки на образцы окружающей среды, например пыль, учитывая природные вариации ее состава. В качестве фоновых концентраций использовали среднее содержание элементов в верхней части континентальной земной коры (Rudnick, Gao, 2014). В свою очередь, в качестве опорной концентрации использовали сумму концентраций редкоземельных элементов (РЗЭ) Y, La, Ce и Nd. Таким образом,  ${
m C_{{}_{опорное}}}$  в формуле (2) рассчитывали следующим образом:  ${
m C_{{}_{опорноe}}}={
m C_{{}_{Y}}}+{
m C_{{}_{La}}}+{
m C_{{}_{Ce}}}+{
m C_{{}_{Nd}}}.$  Классификация ЕF следующая: 1) < 2 — минимальный уровень обогащения; 2) 2-5 – умеренный уровень;

3) 5-20 — значительный уровень; 4) 20-40 — высокий уровень; 5) > 40 — чрезвычайно высокий (Sutherland, 2000).

Для оценки загрязнения образцов окружающей среды различными элементами также используют индекс геоаккумуляции ( $I_{geo}$ ) (Awadh, Al-Hamdani, 2019; Ivaneev et al., 2023; Krishnakumar et al., 2017; Rajaram et al., 2014), который рассчитывается по следующей формуле:

$$I_{geo} = \log_2 \left[ \frac{C_{\text{элемент}}}{1.5B_{\text{элемент}}} \right], \tag{3}$$

где  $C_{\text{элемент}}$  — концентрация элемента в исследуемом образце;

 $B_{\text{элемент}}$  — фоновое значение концентрации элемента.

Коэффициент 1.5 используется для уменьшения влияния возможных вариаций в фоновых значениях концентраций. В качестве фоновых концентраций использовали среднее содержание элементов в верхней части континентальной земной коры (Rudnick, Gao, 2014). Следует отметить, что данные региональных фоновых концентраций для Красноярска в литературе отсутствуют.

Полученные значения индексов геоаккумуляции имеют следующую классификацию:  $1) \le 0$  — загрязнение отсутствует;  $2) \ 0-1$  — от "загрязнение отсутствует" до умеренного;  $3) \ 1-2$  — умеренное загрязнение;  $4) \ 2-3$  — от умеренного до сильного загрязнения;  $5) \ 3-4$  — сильное загрязнение;  $6) \ 4-5$  — от сильного до чрезвычайного уровня загрязнения; 7) > 5 — чрезвычайный уровень загрязнения (Muller, 1969).

Для оценки общей степени обогащения исследуемых образцов городской пыли использовали общий коэффициент обогащения, рассчитанный следующим образом:  $TEF = \sum EF - (n-1)$ , где n- количество элементов, для которых значение соответствующего EF было выше 1 (Vlasov и др., 2022). Следует отметить, что значения TEF, помимо степени обогащения исследуемых образцов городской пыли загрязняющими элементами, иллюстрируют также их потенциальную опасность для экосистем. Классификация общего коэффициента обогащения следующая: 1) < 32 — пыль не опасна; 2) 32-64 — умеренно опасна; 3) 64-128 — опасна; 4) 128-256 — очень опасна; 5) >256 — чрезвычайно опасна (Vlasov и др., 2021).

#### Картографирование

Для выявления локальных закономерностей загрязнения городской пыли Красноярска полученные значения  $I_{\rm geo}$  для выбранных элементов наносили на карту при помощи точечного способа

картографирования в зависимости от локаций отбора образцов пыли. Для картографирования использовали ПО QGIS (версия 3.34.1) и данные OpenStreetMap.

#### Идентификация источников загрязнения пыли

Для определения потенциальных источников загрязнения городской пыли Красноярска использовали метод главных компонент (МГК). МГК применяли для массива данных найденных концентраций Al, Ti, Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Sb, W, Hg, Pb и Bi в городской пыли, которые были определены во всех исследуемых образцах. Перед использованием МГК полученный массив данных был стандартизирован при помощи z-преобразования. Исследуемые данные были проверены на нормальность распределения при помощи метода Шапиро-Уилка. Кроме этого, при помощи теста Бартлетта и теста Кайзера-Майера-Олкина данные были проверены на возможность использования МГК. Анализ данных МГК был выполнен при использовании ортогонального вращения. Корреляцию элементов с полученными компонентами определяли по значениям полученных нагрузок: сильный уровень корреляции соответствовал нагрузкам со значениями больше чем 0.7; умеренный уровень корреляции - значения нагрузок 0.5-0.7; слабая корреляция -0.4-0.5; при значениях нагрузок менее 0.4 – корреляция между элементом и найденным компонентом отсутствовала (Hopke, 2003; Liang et al., 2019; Thurston, Spengler, 1985). Для оценки корреляций между элементами в городской пыли Красноярска использовали корреляционную матрицу Пирсона. Уровень значимости корреляций между элементами определяли согласно полученным значениям коэффициентов корреляции в матрице Пирсона: менее 0.2 — слабая корреляция; 0.2—0.6 — умеренная корреляция; более 0.6 -сильная корреляция (Bisht et al., 2022; Varol et al., 2020). Обработку полученных результатов проводили при помощи ПО Excel MS Office и IBM SPSS.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Элементный состав городской пыли индустриального города

Результаты элементного анализа отобранных образцов городской пыли Красноярска и содержания элементов в верхнем слое земной коры (Rudnick, Gao, 2014) приведены в табл. 2. Содержания элементов в верхнем слое земной коры часто используют для оценки степени загрязнения городской пыли (Ivaneev et al., 2023; Mostafa et al., 2024a; Zacháry et al., 2015). Следует отметить, что в данной работе такие элементы, как Rh, Pd, Pt,

**Таблица 2.** Содержание элементов в образцах городской пыли г. Красноярска (по данным МС-ИСП и АЭС-ИСП) и верхнем слое земной коры

Оксид	Среднее ± стандартное отклонение (*)	Медиана	Минимум	Максимум	Верхний слой земной коры (Rudnick, Gao, 2014)
			С, мас. %		
Na <sub>2</sub> O	$2.6 \pm 0.4$ (17)	2.6	1.6	4.0	3.27
MgO	$2.4 \pm 0.5$ (21)	2.4	1.8	5.5	2.48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11 ± 1 (12)	11	8	15	15.4
$P_2O_5$	$0.22 \pm 0.06$ (28)	0.20	0.14	0.53	0.15
S	$0.16 \pm 0.09$ (55)	0.15	0.02	0.53	0.06
K <sub>2</sub> O	$1.7 \pm 0.3$ (14)	1.7	1.0	2.7	2.8
CaO	$8 \pm 2 (30)$	8	2	15	3.59
TiO <sub>2</sub>	$0.7 \pm 0.2 (34)$	0.7	0.5	2.1	0.64
MnO	$0.11 \pm 0.03 (30)$	0.11	0.08	0.34	0.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7 ± 1 (17)	7	5	12	5.04
Элемент			С, мкг/г		
Li	$14 \pm 5 (35)$	13	10	52	24
Be	$1.6 \pm 0.5$ (29)	1.5	1.2	4.8	2.1
Sc	11 ± 2 (20)	11	8	26	14
V	89 ± 16 (18)	86	60	192	97
Cr	72 ± 12 (17)	70	43	118	92
Co	22 ± 11 (50)	19	7	61	17.3
Ni	43 ± 14 (33)	40	18	112	47
Cu	69 ± 40 (58)	57	10	204	28
Zn	199 ± 91 (46)	189	80	704	67
Ga	12 ± 1 (12)	12	9	17	17.5
As	24 ± 72 (306)	10	3	621	4.8
Rb	45 ± 7 (15)	45	20	68	84
Sr	410 ± 310 (76)	355	127	2929	320
Y	22 ± 6 (28)	21	17	69	21
Zr	124 ± 63 (51)	113	75	553	193
Nb	11 ± 4 (37)	10	6	38	12
Mo	2.4 ± 1.0 (43)	2.3	0.7	7.2	1.1
Rh	$0.15 \pm 0.02$ (13)	0.15	0.13	0.16	_
Pd	$0.9 \pm 0.6$ (67)	1.2	0.2	1.3	0.00052
Ag	$0.5 \pm 1.2$ (223)	0.14	0.04	7.6	0.053

Таблица 2. Окончание

Элемент	Среднее ± стандартное отклонение (*)	Медиана	Минимум	Максимум	Верхний слой земной коры (Rudnick, Gao, 2014)
			С, мкг/г		
Cd	$0.28 \pm 0.16$ (56)	0.26	0.14	1.25	0.09
Sn	$3.0 \pm 2.3$ (76)	2.4	1.0	18.5	2.1
Sb	$3.5 \pm 4.1 (117)$	2.7	0.9	35	0.4
Te	$0.46 \pm 0.29$ (62)	0.49	0.16	0.74	_
Cs	$1.3 \pm 0.3$ (24)	1.2	0.5	2.1	4.9
Ba	501 ± 118 (23)	485	259	1306	628
La	27 ± 8 (29)	25	19	84	31
Ce	53 ± 16 (30)	51	37	174	63
Pr	5.8 ± 1.8 (31)	5.5	4.1	19.2	7.1
Nd	23 ± 8 (33)	22	17	81	27
Sm	$4.7 \pm 1.4 (30)$	4.4	3.4	15.2	4.7
Eu	$1.1 \pm 0.2 (17)$	1.0	0.8	2.0	1
Gd	4 ± 1 (25)	4	3	13	4
Tb	$0.6 \pm 0.2$ (26)	0.6	0.5	1.9	0.7
Dy	$3.6 \pm 1.0 (28)$	3.4	2.7	11.1	3.9
Но	$0.7 \pm 0.2$ (29)	0.7	0.6	2.4	0.83
Er	$2.2 \pm 0.6 (30)$	2.0	1.6	7.0	2.3
Tm	$0.3 \pm 0.1 (33)$	0.3	0.3	1.1	0.3
Yb	$2.3 \pm 0.8 (33)$	2.1	1.7	7.9	1.96
Lu	$0.3 \pm 0.1 (33)$	0.3	0.3	1.3	0.31
Hf	$3.2 \pm 1.6 (50)$	2.9	2.1	15.1	5.3
Та	$0.8 \pm 0.2$ (31)	0.7	0.3	1.8	0.9
W	$13 \pm 20 (164)$	8	1	129	1.9
Pt	$0.08 \pm 0.12$ (154)	0.04	0.02	0.41	0.0005
Au	$0.17 \pm 0.06 (33)$	0.17	0.13	0.21	0.0015
Hg	$0.04 \pm 0.09$ (213)	0.03	0.01	0.75	0.05
Tl	$0.22 \pm 0.03$ (16)	0.22	0.09	0.29	0.9
Pb	35 ± 18 (53)	29	15	124	17
Bi	$0.26 \pm 0.16$ (62)	0.21	0.10	1.32	0.16
Th	$5.6 \pm 1.8 (33)$	5.4	2.6	17.1	10.5
U	$2.1 \pm 0.7$ (33)	1.9	1.1	6.8	2.7

 $<sup>{}^{*}</sup>$ В скобках приведены значения относительного стандартного отклонения (%).

Аи и Нg были определены в 2, 3, 17, 2 и 54 из 68 исследуемых образцов пыли соответственно; в остальных образцах их содержание находилось ниже пределов обнаружения. Содержание остальных элементов во всех образцах городской пыли было выше соответствующих пределов обнаруже-

ния. Результаты элементного анализа показали, что содержание большинства макро- и микроэлементов (Na<sub>2</sub>O, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, TiO<sub>2</sub>, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Hg, Tl, Th и U) в ис-

следуемых образцах городской пыли сопоставимо с их содержанием в верхнем слое земной коры и, следовательно, данные элементы попадают в городскую пыль в результате природных процессов (табл. 2). В свою очередь, содержание  $P_2O_5$ , S,  $K_2O$ , CaO, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, W, Pb и Ві было в 1.4-10 раз больше, чем их содержание в верхнем слое земной коры (табл. 2). Содержание металлов платиновой группы и золота было до 100 раз выше в исследуемых образцах пыли (табл. 2). Более высокое содержание элементов, по сравнению с их содержанием в верхнем слое земной коры, скорее всего, демонстрирует, что данные элементы поступили в городскую пыль Красноярска из антропогенных источников.

Значения относительных стандартных отклонений (ОСО) результатов определения содержания элементов в исследуемых образцах пыли можно также использовать как критерий для выявления природного или антропогенного характера образования рассматриваемых макро- и микроэлементов. Содержание элементов, которые были предварительно отнесены к природным, в городской пыли Красноярска характеризуются невысокими значениями ОСО, в среднем не превышающими 35 %. Для содержания антропогенных элементов, наоборот, характерны более высокие значения ОСО, варьирующиеся в диапазоне от 50 до 100 % (табл. 2). Следует подчеркнуть, что для таких элементов, как As, Ag, Sb, Pt и Hg, были найдены высокие значения ОСО, превышающие 100 % и составляющие 306, 223, 117, 154 и 213 % соответственно. Высокие значения ОСО иллюстрируют высокую вариабельность содержания соответствующих элементов в исследуемых образцах пыли, что, в свою очередь, можно объяснить локальными закономерностями расположения антропогенных источников эмиссии элементов в Красноярске. Наибольшие содержания антропогенных элементов характерны для образцов пыли, отобранных вблизи соответствующих антропогенных источников, например промышленных предприятий. При этом в образцах пыли, отобранных на достаточном удалении от антропогенного источника, содержание данных элементов сопоставимо с их содержанием в верхнем слое земной коры, что свидетельствует об отсутствии влияния рассматриваемого антропогенного источника в данной локации.

Сравнение содержаний макро- и микроэлементов в городской пыли различных городов России и мира (табл. 3) показало, что содержания макроэлементов ( $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ , MgO,  $Fe_2O_3$ ,  $P_2O_5$ , S,  $K_2O$  и CaO) в образцах пыли умеренно варьируются и не превышают соответствующего содержания в верхней земной коре (табл. 2). Значение ОСО для содержаний макроэлементов в образцах пыли рас-

сматриваемых городов в среднем составило 50 %. Таким образом, перечисленные макроэлементы поступают в городскую пыль рассматриваемых городов за счет природных процессов. Следует отметить, что вариабельность в содержании макроэлементов в пыли различных городов можно объяснить различным химическим составом соответствующих почв и горных пород.

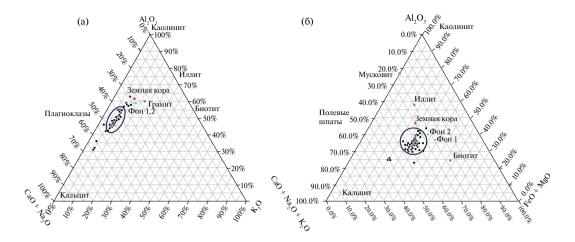
В свою очередь, содержание микроэлементов (Cr, Co, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Sb, W, Pb и Bi) в пыли рассматриваемых городов (табл. 3) отличается высокой вариабельностью; значение ОСО составило в среднем 100 %. Следует отметить, что исследуемая пыль г. Красноярска отличается наибольшим содержанием Аз среди пыли рассматриваемых городов. Однако содержание Cr, Cu, Zn, Sb, Pb в городской пыли в среднем в 3–5 раз ниже, чем в пыли мегаполисов: Москвы, Пекина, Барселоны, Каира, и сопоставимо с их содержанием в пыли индустриальных городов: Сургута, Тюмени, Челябинска, Неджефабада и Виана-ду-Каштелу. Содержание Co, Mo, Cd, Sn и Ві сопоставимо для пыли всех рассматриваемых городов (табл. 3). Следует подчеркнуть, что степень аккумулирования антропогенных элементов в городской пыли зависит от интенсивности и спектра антропогенных процессов, характерных для каждого конкретного города. В целом выявленные высокие содержания Cr, Co, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Sb, W, Pb и Bi в городской пыли Красноярска могут представлять потенциальную опасность для состояния локальных экосистем и здоровья местного населения.

## Природные источники образования частиц городской пыли

Результаты элементного анализа (табл. 1) можно использовать для идентификации типа природных источников образования частиц пыли. Наибольшее содержание среди исследуемых макроэлементов было выявлено для Аl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (11 %), за которым следует CaO (8 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7 %), Na<sub>2</sub>O (2.6 %), MgO (2.4 %) и К<sub>2</sub>O (1.7 %). Содержание остальных макроэлементов P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, S, TiO<sub>2</sub> и MnO составило менее 1 %. Диаграммы состава (рис. 2) (CaO + Na<sub>2</sub>O) - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - $K_2O$  и (CaO + Na<sub>2</sub>O +  $K_2O$ ) – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MgO) показали, что в состав большинства исследуемых образцов пыли Красноярска входят минералы, близкие к плагиоклазам (рис. 2а). Тем не менее для некоторых образцов выявлены другие закономерности с наибольшим вкладом CaO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Следует отметить, что Ca и Al могут также иметь антропогенные источники образования. Са содержится противогололедных реагентах, используемых в зимний период, а Al содержится в различных металлических деталях и конструкциях, а также он

Таблица 3. Содержания макро- и микроэлементов в пыли городов с высокой степенью индустриализации и урбанизации

Концентрация, % Концентрация, мг/кг		Junio	KoH	пентра	Концентрация, %							K   3	Концентрация, мг/кг	граци	A, ML	/Kr				
Город	$Al_2O_3$	Na <sub>2</sub> O	MgO	$Fe_2O_3$	$P_2O_5$	S	K <sub>2</sub> O	CaO	C	C	Cu	Zn	As	Mo	CdS	Sn Sb	b W	Pb	Bi	– Ссылки
Красноярск, Россия	11.0	2.6	2.4	7.0	0.20	0.16	1.7	∞	72	22	69	199	24	2.4 (	0.5	3 3	3.5   13	35	0.26	Настоящее исследование
Москва, Россия	8.4	1.6	2.6	6.7	0.30	0.20	1.5	13.2	08	17	120	720	5.2	3.3	9.0		4.3 7.9	68 6	09.0	(Ivaneev et al., 2023)
Сургут, Россия	4.2	6.0	2.8	2.4	90.0	90.0	8.0	3.9	46	6.9	43	06	1.3	<u> </u>	0.1	0 	0.9	. 19	0.07	(Moskovchen-ko et al., 2022)
Тюмень, Россия	5.2	6.0	12.9	5.2	0.08	1	1.0	7.7	508	40	57.4	161	5.7	1.4	0.5		3.1	34	0.17	(Moskovchen-ko et al.,022b)
Челябинск, Россия	1.6	1	1	2.1	1	1	1	I	49	6.3	99	154	3.8	<u> </u>	0.4		1.3	4	I	(Krupnova et al., 2020)
Екатерин- бург, Россия	1	1	1	5.9	1	1	1	I	I	45	213	240				6 3	3.0	29	1	(Hanfi et al., 2022b)
Пекин, Китай	10.3	2.1	3.2	4.1	I	1	2.3	7.4	109	15.6	103	264	4.3	2.3 (	0.5	9	6.1   -	69	1	(Yu et al., 2016)
Дакка, Бангладеш	1	I	I	3.9	I	1	3.0	2.8	3.3	1	42	127	2.7	ı	<u>'</u> 	 		32	I	(Khan et al., 2023)
Каир, Египет	1	1	1	0.2	I	1	1	I	26	14.8	26	201	2.8		<u>'</u> 	 		99	1	(Mostafa et al., 2024b)
Неджефабад, Иран	3.5	0.5	1.3	2.7	0.09	0.18	0.7	I	1	1	121	295		<u> </u>	0.4		1.3	128	I	(Barjoee et al., 2024)
Барселона, Испания	6.4	1.0	2.3	3.9	0.26	l	1.6	18	218	7.8	497	069	5.0	8.3	<u> </u>	36 15.8	8.	30	I	(Navarro– Ciurana et al., 2023)
Виана-ду- Каштелу, Португалия	12.5	1.4	0.7	2.6	0.40	0.19	5.2	1.9	09	I	42	220	18	6.9		23 5.	5.2 16	40	I	(Candeias et al., 2020)



**Рис. 2.** Диаграммы состава (CaO + Na $_2$ O) — Al $_2$ O $_3$  — K $_2$ O в мас. % (a) и (CaO + Na $_2$ O + K $_2$ O) — Al $_2$ O $_3$  — (Fe $_2$ O $_3$  + MgO) в мас. % (б) исследуемых образцов городской пыли г. Красноярска.

может присутствовать в выбросах промышленных предприятий (Vlasov et al., 2021).

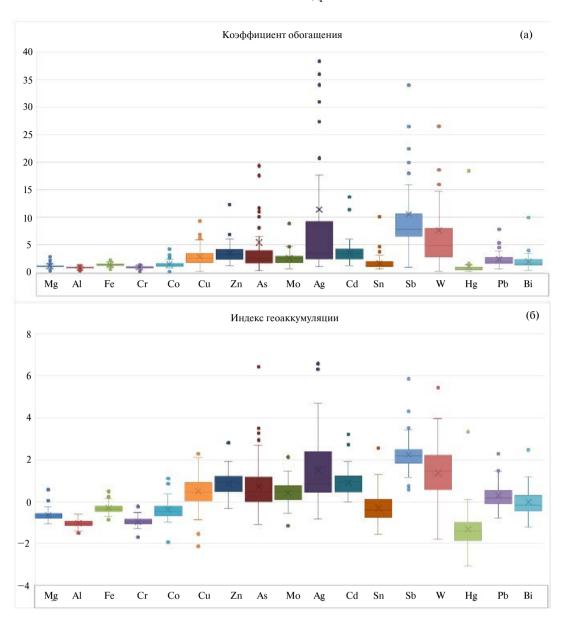
Для дополнительной оценки компонентов минерального состава рассчитывали ICV. Для всех исследуемых образцов пыли г. Красноярска были получены значения ICV больше единицы (в среднем ICV = 1.9), что подтверждает аккумулирование минералов, относящихся к плагиоклазам, в городской пыли. Тем не менее следует отметить ограничение при использовании данного подхода для идентификации минерального состава частиц пыли. Как было сказано выше, рассматриваемые макроэлементы, в частности Са и Al, помимо природных источников образования, могут иметь и антропогенные источники, что может несколько исказить результаты идентификации их элементного состава. В целом показано, что плагиоклазы являются одним из основных природных компонентов городской пыли Красноярска.

#### Загрязнение городской пыли

При оценке степени загрязнения городской пыли Красноярска рассчитывали EF и Igeo для выбранных элементов (Mg, Al, Fe, Cr, Co, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, W, Hg, Pb и Bi), которые являются элементами-маркерами как для природных, так и для антропогенных источников образования пыли (Vlasov et al., 2022). Следует отметить, что содержание выбранных микроэлементов в исследуемой городской пыли Красноярска превышало их содержание в верхнем слое земной коры. Для расчета коэффициента обогащения (формула 1) в качестве концентрации опорного элемента обычно используют Al, реже используют Li, Zr, Ti, Sc, La, Co, Fe и Mn (Awadh, Al-Hamdani, 2019; Ivaneev et al.,

2023; Krishnakumar et al., 2017; Vlasov et al., 2021). Однако использование Al, Li, Zr, Ti, Sc, La, Co, Fe и Mn в качестве опорного элемента может исказить (занизить) результаты оценки степени загрязнения городской пыли, поскольку они могут поступать в городскую пыль в результате не только природных процессов, но и антропогенных (Котельникова et al., 2021; Vlasov et al., 2021), как это и было установлено ранее для Al в некоторых образцах пыли г. Красноярска. В настоящей работе в качестве опорной концентрации предложено использовать сумму концентраций наиболее распространенных РЗЭ (Y, La, Ce и Nd), которые в меньшем объеме присутствуют в антропогенных процессах по сравнению с другими упомянутыми макро- и микроэлементами. Использование суммы концентраций Y, La, Ce и Nd позволяет учесть на более высоком уровне естественную геохимическую вариацию элементного состава по сравнению с использованием концентрации одного элемента, что, в свою очередь, дает возможность получить более надежные и точные данные о степени загрязнения городской пыли.

Результаты определения EF и  $I_{\rm geo}$  приведены на рис. 3. Согласно полученным результатам, городская пыль Красноярска не обогащена Al, Cr, Hg, минимально обогащена Mg, Fe, Co, Sn, Bi, умеренно обогащена Pb, Mo, Cu, Zn, Cd и значительно обогащена As, W, Sb и Ag. В зависимости от полученных значений EF рассматриваемые элементы можно расположить в следующем возрастающем порядке: Al = Cr < Hg < Mg < Fe < Co < < Sn < Bi < < Pb < Mo < Cu < Zn < Cd < As < W < < Sb < Ag. Таким образом, можно сделать вывод, что такие элементы, как Mg, Fe, Co, Sn, Bi, Pb, Mo, Cu, Zn, Cd, As, W, Sb и Ag, скорее всего, имеют



**Рис. 3.** Гистограмма «ящик с усами» значений EF (а) и  $I_{\rm geo}$  (б), рассчитанных для ряда макро- и микроэлементов пыли г. Красноярска. Крест и горизонтальная линия внутри «ящика» являются средним и медианным значениями соответственно. Нижняя и верхняя граница «ящика» — 25-й и 75-й процентиль. «Усы» — максимальное и минимальное значения. Точки данных, выходящие за пределы диапазона усов, считаются выбросами.

антропогенные источники поступления. Необходимо отметить, что некоторые образцы городской пыли Красноярска чрезвычайно высоко обогащены Rh, Pd, Pt и Au, что также иллюстрирует антропогенный характер их поступления. Кроме этого, были рассчитаны значения EF для всех остальных элементов (Na, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Li, Be, Sc, V, Ni, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Tl, Th и U), которые составили менее 2, в среднем  $1.0 \pm 0.4$ , что свидетельствует о том, что они поступают в пыль из природных источников.

В свою очередь, согласно полученным значениям  $I_{\rm geo}$ , элементы можно расположить в следующим возрастающем порядке: Hg < Al = Cr < Mg < Co < < Fe = Sn < Bi < Pb < Mo < Cu < As < Zn = Cd < W < < Ag < Sb. Показано, что городская пыль Красноярска не загрязнена Hg, Al, Cr, Mg, Co, Fe, Sn, минимально загрязнена Bi, Pb, Mo, Cu и As и умеренно загрязнена Zn, Cd, W, Ag и Sb. В целом результаты оценки степени загрязнения при помощи EF и  $I_{\rm geo}$  сопоставимы. Выявлена высокая степень загрязнения городской пыли Красноярска Pb, Mo, Cu, Zn,

Cd, As, W, Sb и Ag, которые накапливаются в пыли в результате различных антропогенных процессов.

Результаты определения ТЕГ, демонстрирующие степень опасности исследуемых образцов пыли для городских экосистем Красноярска, приведены на рис. 4. Согласно полученным результатам 4 исследуемых образца пыли (из 68) представляют собой высокую степень опасности (128 < TEF < 256) для городских экосистем, 8 образцов опасны (64 < TEF < 128), 33 умеренно опасны, оставшиеся 23 образца не представляют опасность для городских экосистем. Таким образом, установлено, что 66 % исследуемой территории г. Красноярска подвержены негативному воздействию городской пыли.

При выявлении локальных закономерностей загрязнения городской пыли Крас-

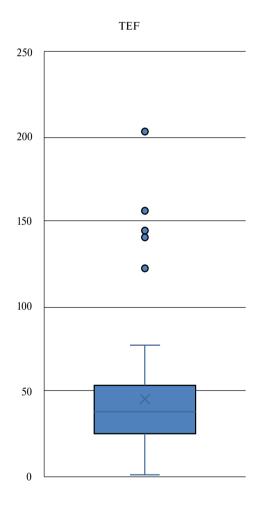


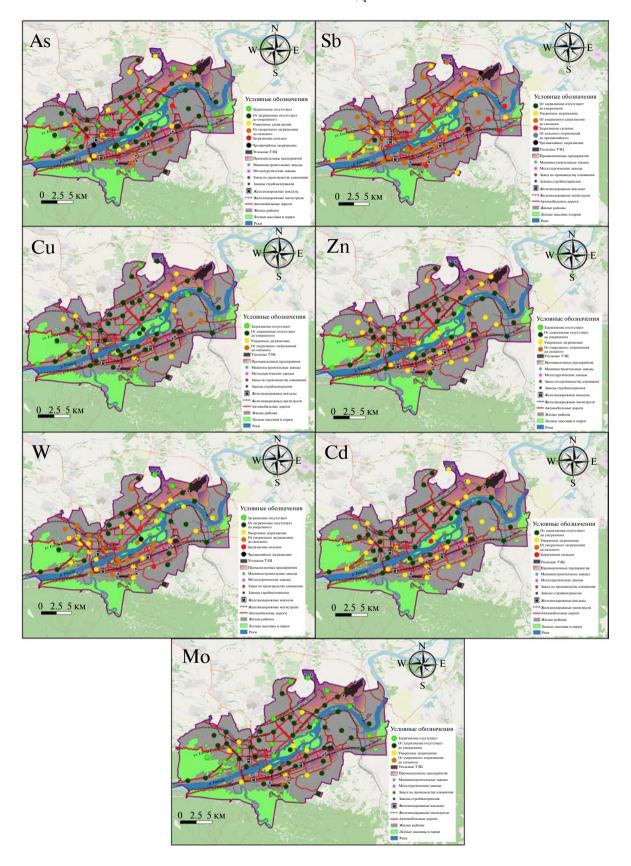
Рис. 4. Гистограмма «ящик с усами» значений ТЕГ, рассчитанных для исследуемых образцов пыли г. Красноярска. Крест и горизонтальная линия внутри «ящика» являются средним и медианным значениями соответственно. Нижняя и верхняя граница «ящика» — 25-й и 75-й процентиль. «Усы» — максимальное и минимальное значения. Точки данных, выходящие за пределы диапазона усов, считаются выбросами.

ноярска полученные значения  $I_{geo}$  As, Sb, Cu, Zn, W, Cd и Мо (для данных элементов характерны наибольшие значения EF и  $I_{max}$ ), которые и являются маркерами различных антропогенных процессов (Ivaneev 2022; Thorpe, Harrison, 2008), наносили на карту в зависимости от локаций отбора образцов пыли (рис. 5). В результате выявлено, что Sb в высокой степени накапливается в образцах, отобранных вдоль крупных автомагистралей. Вследствие этого можно предположить, что основным источником Sb в пыли Красноярска являются выбросы автотранспорта. Городская пыль, отобранная в юго-восточной и северо-восточной части города Красноярска (где расположена основная часть промышленных предприятий города), в большей степени загрязнена As, Cu, Zn, W, Cd и Mo, чем остальная часть города.

#### Источники загрязнения городской пыли

Возможные источники поступления макрои микроэлементов в осевшую городскую пыль Красноярска оценивали при помощи статистической обработки массива данных двумя независимыми методами: МГК и корреляционной матрицей Пирсона. Кроме этого, при выявлении источников поступления макро- и микрокомпонентов в городскую пыль Красноярска учитывали соответствующие значения EF и  $I_{\text{eeo}}$ . Следует отметить, что МГК применяли для массива данных найденных концентраций Al, Ti, Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Sb, W, Hg, Pb и Ві в городской пыли. Данные элементы являются маркерами широкого спектра антропогенных и природных процессов (Hopke 2016; Yu et al., 2016; Yuanan et al., 2020). Нормальность распределения полученных данных была подтверждена методом Шапиро – Уилка. Полученные значение теста Кайзера — Майера — Олкина, составляющее 0.622 (> 0.60), и значение критерия сферичности Бартлетта 0.00 (< 0.05) подтверждают, что массив данных концентраций выбранных элементов подходит для анализа МГК. В результате применения МГК было получено 6 главных компонент (ГК) с собственными значениями > 1, описывающие 68 % общей дисперсии (табл. 4). Значение нагрузок менее 0.4 по модулю в табл. 4 не приводили. Полученные нагрузки ГК также проиллюстрированы на рис. 6. Кроме этого, в табл. 5 приведена корреляционная матрица Пирсона, описывающая степень взаимосвязи между элементами в городской пыли Красноярска.

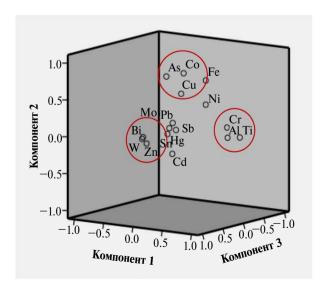
Первый главный компонент (ГК1) описывает 20 % общей дисперсии и включает в себя Al, Ti, Cr, Fe и Ni. Результаты анализа МГК показали, что Al, Ti и Cr со значениями нагрузок более 0.7 обладают высокой корреляцией с ГК1, в то



**Рис. 5.** Карта распределения значений  $I_{geo}$  As, Sb, Cu, Zn, W, Cd и Mo, накапливающихся в городской пыли Красноярска, в зависимости от локаций отбора образцов. Карта создана при помощи ПО QGIS (версия 3.34.1) по данным OpenStreetMap.

**Таблица 4.** Полученные значения нагрузок главных компонент, их собственные значения и объем описанной дисперсии. Значения нагрузок, составляющие менее 0.4 по модулю, в таблице не приведены. Полужирным шрифтом выделены нагрузки, иллюстрирующие сильную корреляцию между элементом и соответствующим компонентом

Элементы			Главный в	компонент		
	1	2	3	4	5	6
Al	0.781	_	_	_	_	_
Ti	0.891	_	_	_	_	_
Fe	0.430	0.753	_	_	_	_
Cr	0.786	_	_	_	_	_
Co	_	0.856	_	_	_	_
Ni	0.569	0.466	_	_	_	_
Cu	_	0.552	_	0.611	_	_
Zn	_	_	0.617	_	_	_
As	_	0.742	_	_	_	_
Mo	_	_	0.528	_	_	_
Cd	_	_	_	0.535	_	_
Sn	_	_	_	0.568	-0.400	_
Sb	_	_	_	_	0.830	_
W	_	_	0.777	_	_	_
Hg	_	_	_	_	_	0.777
Pb	_	_	_	0.688	_	_
Bi			0.830			
Собственное значение	3.414	2.859	1.880	1.342	1.100	1.010
Объем описанной дисперсии, %	20	17	11	8	6	6



**Рис. 6.** Диаграмма компонентов во вращаемом пространстве.

время как у Fe и Ni выявлен умеренный уровень корреляции. Высокая корреляция (> 0.5) Al, Ті и Сг друг с другом была выявлена при помощи матрицы Пирсона. В свою очередь, Fe и Ni умеренно коррелируют (в среднем 0.4) с Al, Ті и С<br/>г. Рассчитанные EF и  $I_{\mbox{\tiny geo}}$  показали, что Al, Ti, Cr, Fe и Ni практически не загрязняют городскую пыль Красноярска. Ранее во многих исследованиях было обнаружено, что процесс эрозии почв и горных пород может являться источником Al, Ti, Cr, Fe и Ni в городской среде (Ivaneev et al., 2023; Krupnova et al., 2020). Таким образом, можно предположить, что ГК1 - это природный источник образования элементов в городской пыли Красноярска, а именно процесс выветривания почв и горных пород.

**Второй главный компонент (ГК2)** включает в себя Fe, Co, Ni, Cu и As и описывает 17 % общей дисперсии. Fe, Co и As сильно коррелируют с ГК2,

<u>.</u>	Bi	0 -0.016	6 -0.155	3   -0.020	9 -0.098	5 0.166	1 0.051	2   -0.015	3 0.356	7 0.046	6 0.279	6 0.198	7 0.027	7 0.081	5 0.607	8 0.022	960.0- 0	1 000
ноярска	Pb	-0.280	-0.236	0.093	-0.109	-0.015	-0.031	0.412	0.053	0.017	0.056	960.0	0.247	0.067	-0.145	-0.088	1.000	
пи Крас	Hg	0.014	-0.070	-0.190	-0.105	-0.091	-0.082	-0.064	-0.093	-0.021	-0.114	-0.024	-0.050	-0.029	-0.071	1.000		
ской пы.	W	-0.103	-0.164	-0.080	-0.045	0.116	0.030	-0.062	0.272	-0.036	0.242	0.004	0.002	-0.060	1.000			
в город	qS	-0.063	-0.234	-0.044	-0.145	0.067	0.105	0.238	0.077	0.075	0.073	-0.023	-0.027	1.000				
ментами	Sn	-0.154	-0.148	-0.109	-0.086	-0.066	-0.048	0.147	0.131	0.029	0.021	0.057	1.000					
ежду эле	Cd	-0.019	-0.105	-0.119	-0.150	-0.102	0.041	0.178	0.191	-0.047	0.103	1.000						
иллюстрирующая степень взаимосвязи между элементами в городской пыли Красноярска	Mo	-0.277	-0.377	0.158	0.007	0.196	0.213	0.257	0.355	0.071	1.000							
1ь взаим	As	-0.091	-0.123	0.337	-0.058	0.435	0.158	0.276	0.022	1.000								
ая степен	uZ	-0.172	-0.258	-0.085	-0.119	0.012	0.025	0.232	1.000									
рирующа	Cu	-0.093	-0.070	0.482	0.130	0.477	0.464	1.000										
иллюст	Ni	0.314	0.378	0.499	0.440	0.508	1.000											
	Co	0.134	0.113	0.737	0.227	1.000												
ица Пи	Cr	0.437	0.762	0.438	1.000													
ая матр	Fe	0.328	0.354	1.000														
пионня	Ti	1.000 <b>0.677</b>	1.000															
орреля	Al	1.000																
Таблица 5. Корреляционная матрица Пирсона,	Элементы	Al	ΞÏ	Fe	Cr	Co	ïZ	Cu	Zn	As	Мо	Cd	Sn	Sb	W	Hg	Pb	Ŗ:

в то время как для Ni и Cu характерна умеренная корреляция. Корреляционная матрица Пирсона показала, что Fe сильно коррелирует с Co (0.7). Для других пар элементов (Ni, Co, Cu и As) выявлена умеренная корреляция. As сильнее всего коррелирует с Со по сравнению с другими элементами. Согласно полученным EF и  $I_{\text{\tiny {\it 2eo}}}$  исследуемая городская пыль значительно загрязнена Co, Cu и As и слабо аккумулирует Fe и Ni. В пылегазовых выбросах заводов цветной и черной металлургии, а также предприятий по производству и обработке металлических деталей могут содержаться Fe, Co, Cu, As и Ni (Barjoee et al., 2024; Khan et al., 2023; Mostafa et al., 2024b). Си и As используют при производстве электролитов и электроники (Vlasov et al., 2021). Следует отметить, что Со и Аз зачастую попадают в городскую пыль за счет сжигания угля (Zhang et al., 2021; Žibret, 2019). В промышленных районах Fe может содержаться в угольной пыли (Zhang et al., 2021; Žibret, 2019). Ранее было показано, что Co, Cu и As в большей степени накапливаются в промышленных районах г. Красноярска, где наряду с металлургическими предприятиями расположены три крупные угольные ТЭС. Другим источником As, Ni и Cu могут быть лесные пожары, которые происходили в Красноярском крае за 2 недели до отбора проб пыли и воздействовали на город (Alexakis, 2020). Вследствие этого ГК2 можно отнести к комбинированному антропогенному источнику, включающему в себя выбросы металлургических предприятий и угольных ТЭС.

Третий главный компонент (ГКЗ) включает в себя Zn, Mo, W и Ві и описывает 11 % общей дисперсии. С ГКЗ сильно коррелируют W и Ві и умеренно коррелируют Zn и Mo. Согласно матрице Пирсона, W и Ві в большей степени коррелируют друг с другом (0.6), корреляция между остальными парами элементов была умеренной (0.4). Согласно ЕF и  $I_{aaa}$ , W, Bi, Zn и Mo загрязняют городскую пыль Красноярска и характеризуются антропогенными источниками образования. Следует отметить, W, Ві, Zn и Мо в большей степени накапливаются в образцах пыли, отобранных в промышленных районах Красноярска, в особенности в северо-восточной части города. W и его сплавы используют в осветительных приборах, в рентгеновских трубках, а также в качестве катализатора для ускорения химических реакций. Ві наряду с W используют как компонент стали, которую применяют для изготовления высокопрочных изделий, таких как турбины, буры, лезвия и др. Кроме того, W, Bi и их соединения включают в состав пигментов, которые, в свою очередь, применяют для создания огнестойких покрытий и различных устойчивых красителей (Alves et al., 2020; Sezgin et al., 2022). Мо и Zn также используют в качестве легирующих

элементов в стальных сплавах для улучшения их свойств (Žibret 2019). Кроме этого, Zn и Мо могут содержаться в выбросах автотранспорта и накапливаться в городской пыли в результате износа автомобильных шин, стекол, пластика, топливных насосов и других частей (Ivaneev et al., 2023; Moskovchenko et al., 2022b; Thorpe, Harrison, 2008). Таким образом, ГКЗ был отнесен к тяжелой металлургической и машиностроительной промышленности.

Четвертый главный компонент (ГК4) включает в себя Cu, Cd, Sn и Рb и описывает 8 % общей дисперсии. Рь коррелирует в наибольшей степени с ГК4 (0.7), по сравнению с Cu, Cd и Sn, которые характеризуются умеренной корреляцией. Матрица Пирсона показала, что среди рассматриваемых элементов Рb наиболее высоко коррелирует с Cu и Sn (0.4), Cd наиболее высоко коррелирует с Cu (0.2). Для остальных пар элементов выявлена низкая корреляция друг с другом. Значения EF и  $I_{max}$  показали, что Cu, Cd и Pb загрязняют городскую пыль Красноярска, Sn слабо аккумулирует в образцах городской пыли. Cu, Cd, Sn и Pb относят к элементам-маркерам выбросов автотранспорта (Fussell et al., 2022; Thorpe, Harrison 2008; Vlasov et al., 2022). Cd используют при производстве автомобильных шин, Си используют при производстве масляных насосов, Рb используют в качестве легирующего элемента при производстве металлических деталей автотранспорта (Adachi, Tainosho, 2004; Fussell et al., 2022; Thorpe, Harrison, 2008; Vlasov et al., 2022). Из меди также изготавливают токосъемные кольца автомобильных генераторов, которые изнашиваются в результате трения о графитовые щетки генератора, что приводит к попаданию Си в городскую пыль. Следует отметить, что источником Cu, Cd, Sn и Pb может служить железнодорожный транспорт, который активно используют в Красноярске (Vaiškūnaitė, Jasiūnienė, 2020). Кроме этого, Cu, Cd, Sn и Pb входят в состав различных сплавов, поэтому они могут накапливаться в городской пыли в результате износа различных металлических изделий и конструкций. Кроме этого, Cu, Cd, Sn и Pb содержатся в выбросах различных промышленных предприятий (производство пигментов, керамики, аккумуляторов и др.) (Ни и др., 2011; Moskovchenko et al., 2022b). Таким образом, ГК4 — это выбросы автомобильного (износ шин, масляных насосов, металлических деталей и других компонентов) и железнодорожного транспорта (износ железнодорожного полотна и частей подвижного состава), а также износ металлических деталей и конструкций.

Пятый главный компонент (ГК5) объединяет Sn и Sb и описывает 6 % общей дисперсии. ГК5 сильно коррелирует с Sb (0.8) и умеренно коррелирует с Sn (-0.4). Матрица Пирсона иллюстрирует

отсутствие корреляции между Sb и Sn (0.03), что свидетельствует о том, что они имеют индивидуальные источники образования. Sb в высокой степени загрязняет городскую пыль Красноярска. Следует подчеркнуть, что Sb в наибольшей степени накапливается в образцах городской пыли, отобранных вдоль крупных автомагистралей Красноярска. Ранее было показано, что высокая концентрация Sb в городской пыли связана с автомобильными пробками (Vlasov et al., 2021). Вследствие этого можно предположить, что источником Sb в городской пыли Красноярска является автотранспорт. Sb используют в тормозных колодках. В свою очередь, Sn применяют для вулканизации автомобильных шин. Кроме этого, антропогенными источниками Sn служат выбросы металлургических предприятий, процессы сжигания отходов и ископаемого топлива (Adachi, Tainosho, 2004; Thorpe, Harrison, 2008). Таким образом, ГК5 определили как процесс износа тормозных колодок (Sb) и шин (Sn), а также промышленные выбросы.

Шестой главный компонент (ГК6) описывает 6 % дисперсии и включает в себя Hg. Hg практически не накапливается в городской пыли Красноярска. Вследствие этого сделано предположение, что ГК6 — это природные процессы, а именно эрозия почв и горных пород. Тем не менее следует отметить, что для некоторых локаций обнаружено чрезвычайно высокое загрязнение ртутью. Помимо природных источников, Hg может попадать в городскую пыль из выбросов мусоросжигательных заводов и фармацевтической промышленности, а также в результате лесных пожаров, сжигания угольного топлива и дров в местных домохозяйствах (Alexakis, 2020; Hu et al., 2011; Zheng et al., 2015).

Следует отметить другие вероятные антропогенные источники поступления обсуждаемых микроэлементов в городскую пыль Красноярска. Сг, Ni, Zn, Mo, Pb и другие микроэлементы могут выбрасываться при производстве электроники и фармакологической продукции; Sb, Mo, Pb, Cd, Ві и As могут присутствовать в выбросах мусоросжигательных заводов; а Zn, Pb, Sb, Cd, Ві и As могут накапливаться в городской пыли в результате внесения удобрений и рекультивационных смесей в почвы Красноярска (Vlasov et al., 2021; Adachi, Tainosho, 2004; Thorpe, Harrison, 2008).

В целом МГК позволил определить основные антропогенные источники рассматриваемых элементов в исследуемых образцах городской пыли и, следовательно, основные источники загрязнения городской среды г. Красноярска. Показано, что городская пыль Красноярска находится под антропогенным воздействием широкого спектра

процессов: выбросы промышленности, в том числе металлургической и машиностроительной, выбросы автотранспорта и сжигание угля. Следует отметить, что для некоторых элементов, таких как Fe, Ni, Cu и Cd, определены несколько источников поступления.

Отдельно следует рассмотреть источники поступления Pd, Pt, Au и Ag, которые накапливаются в некоторых образцах городской пыли Красноярска. Источниками Pt и Pd в городской пыли принято считать процесс износа автомобильных катализаторов (Ermolin et al., 2022; Ладонин, 2018). Источниками Au может служить износ ювелирных украшений и процесс эрозии позолоченных церковных куполов (Ермолин и др., 2022). Основными антропогенными источниками Ag могут быть ювелирная промышленность, фармакологические производства, химическая промышленность и микроэлектроника (Padhye et al., 2023).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведено комплексное исследование городской пыли Красноярска, одного из крупнейших индустриальных центров России. Диаграммы состава (CaO + Na<sub>2</sub>O) – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – K<sub>2</sub>O и (CaO + Na<sub>2</sub>O +  $+ K_2O) - Al_2O_3 - (Fe_2O_3 + MgO)$  позволили установить, что минеральная часть городской пыли представлена в основном плагиоклазами. Кроме этого, полученные диаграммы показали, что Са и Al могут поступать в городскую пыль не только из природных источников, но также из антропогенных. При оценке степени загрязнения городской пыли Красноярска предложено в качестве опорной концентрации для расчета коэффициентов обогащения использовать сумму концентраций РЗЭ (Ү, La, Ce и Nd), что, в свою очередь, позволило получить более надежные и точные данные. Согласно полученным значениям EF и  $I_{\text{\tiny peo}}$  рассматриваемые элементы в городской пыли Красноярска можно расположить в следующих порядках: Al = Cr < Hg < < Mg < Fe < Co < Sn < Bi < Pb < Mo < Cu < Zn < Cd < < As < W < Sb < Ag  $_{\rm H}$  Hg < Al = Cr < Mg < Co < Fe == Sn < Bi < Pb < Mo < Cu < As < Zn = Cd < W < Ag < Sbсоответственно. Таким образом, показано, что городская пыль Красноярска находится под существенной антропогенной нагрузкой и загрязнена такими элементами, как Pb, Mo, Cu, Zn, Cd, As, W, Sb и Ag. Установлено, что 66 % исследуемой территории Красноярска подвержены негативному воздействию городской пыли. Выявлены закономерности аккумулирования микроэлементов в зависимости от локаций отбора проб. Обнаружено, что Sb в высокой степени накапливается в образцах, отобранных вдоль крупных автомагистралей. В свою очередь, As, Cu, Zn, W, Cd и Мо в наибольшей степени накапливаются в образцах пыли, отобранных в юго-восточной и северно-восточной частях города (где расположены промышленные зоны). Кроме этого, были определены основные источники загрязнения городской пыли Красноярска, включающие промышленные выбросы, выбросы автотранспорта, железнодорожного транспорта и ТЭС.

Таким образом, на примере оценки загрязнения городской пыли токсичными элементами проведена оценка степени антропогенной нагрузки на городские экосистемы Красноярска, выявлены ее локальные закономерности, а также определены источники данного загрязнения. Полученные данные могут быть полезны не только для понимания геохимических процессов, связанных с аккумулированием элементов в городской пыли, но и для экологического менеджмента Красноярска.

Авторы выражают искреннюю благодарность Туманову Максиму Алексеевичу за построение карт распределения индексов геоаккумулирования, редактору Луканину Олегу Александровичу и рецензентам за ценные комментарии.

Исследование выполнено по теме государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН). Отбор и элементный анализ образцов пыли методами МС-ИСП и АЭС-ИСП выполнен при поддержке гранта РНФ № 22-13-00316.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Ермолин М.С., Иванеев А.И., Бржезинский А.С., Карандашев В.К., Мохов А.В., Федотов П.С. (2022). Антропогенный источник золота в московской городской пыли. *Журнал аналитической химии*. 77(10), 956—966.

Ермолин М.С., Федотов П.С., Карандашев В.К, Дженлода Р.Х., Иванеев А.И., Буркат Т.В., Буркат В.С. (2020). Фракционирование, характеризация и анализ нано- и микрочастиц при оценке вклада металлургического предприятия в загрязнение городской пыли. Журнал аналитической химии. 75(9), 844—853.

Котельникова А.Д., Рогова О.Б., Столбова В.В. (2021). Лантаноиды в почве: поступление, содержание, влияние на растения, генотоксичность (обзор). *Почвоведение*. (1), 100—119.

Ладонин Д.В. (2018). Элементы платиновой группы в почвах и уличной пыли Юго-Восточного административного округа г. Москвы. *Почвоведение*. 3, 274—283.

Acosta J.A., Gabarrón M., Faz A., Martínez-Martínez S., Zornoza R., Arocena J.M. (2015). Influence of population density on the concentration and speciation of metals in the soil and street dust from urban areas. *Chemosphere*. **134**, 328–337. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.038

Adachi K., Tainosho Y. (2004). Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environ. Int.* **30**(8), 1009–1017. https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2004.044.004

Alexakis D.E. (2020). Contaminated land by wildfire effect on ultramafic soil and associated human health and ecological risk. *Land.* **9**(11), 1–16. https://doi.org/10.3390/land9110409

Alves C.A., Vicente E.D., Vicente A.M.P., Rienda I.C., Tomé M., Querol X., Amato F. (2020). Loadings, chemical patterns and risks of inhalable road dust particles in an Atlantic city in the north of Portugal. *Sci. Total Environ.* 737. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139596

Awadh S.M., Al-Hamdani J.A.J.M.Z. (2019). Urban geochemistry assessment using pollution indices: a case study of urban soil in Kirkuk, Iraq. *Environ. Earth Sci.* **78**(20). https://doi.org/10.1007/s12665-019-8615-3

Barjoee S.S., Azizi M., Yazdani M., Alikhani E., Khaledi, A. (2024). Emission source apportionment of the road dust-bound trace and major elements in Najafabad to the west of Isfahan megacity (Iran) based on multivariate receptor-oriented source models of PMF, PCFA and UNMIX. *Environ. Dev. Sustain.* **26**(4), 10333–10366. https://doi.org/10.1007/s10668-023-03149-5

Birke M., Rauch U. (2000). Urban geochemistry: investigation in Berlin metropolitan area. *Environ. Geochem. Health.* **22**, 233–248. https://doi.org/10.1023/A:1026554308673

Bisht L., Gupta V., Singh A., Gautam A.S., Gautam S. (2022). Heavy metal concentration and its distribution analysis in urban road dust: A case study from most populated city of Indian state of Uttarakhand. *Spat. Spatio-temporal Epidemiol.* **40**. https://doi.org/10.1016/j.sste.2021.100470

Bućko M.S., Magiera T., Pesonen L.J., Janus B. (2010). Magnetic, geochemical, and microstructural characteristics of road dust on roadsides with different traffic volumes — case study from Finland. *Water. Air. Soil Pollut.* **209**, 295—306. https://doi.org/10.1007/s11270-009-0198-2

Candeias C., Vicente E., Tomé M., Rocha F., Ávila P., Alves C. (2020). Geochemical, mineralogical and morphological characterization of road dust and associated health risks. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 17(5). https://doi.org/10.3390/ijerph17051563

Cao S., Wen D., Chen X., Duan X., Zhang L., Wang B., Qin N., Wei F. (2022). Source identification of pollution and health risks to metals in household indoor and outdoor dust: A cross-sectional study in a typical mining town, China. *Environ. Pollut.* **293**. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118551

Cappelletti N., Astoviza M., Morrone M., Tatone L. (2019). Urban geochemistry and potential human health risks in the metropolitan area of Buenos Aires: PAHs and PCBs in soil, street dust, and bulk deposition. *Environ. Geochem. Health.* **41**(2), 699–713. https://doi.org/10.1007/s10653-018-0163-3

Charlesworth S., de Miguel E., Ordóñez A. (2011). A review of the distribution of particulate trace elements in urban terrestrial environments and its application to considerations of risk. *Environ. Geochem. Health.* **33**(2), 103–123. https://doi.org/10.1007/s10653-010-9325-7

Dehghani S., Moore F., Vasiluk L., Hale B.A. (2018). The geochemical fingerprinting of geogenic particles in road deposited dust from Tehran metropolis, Iran: Implications for provenance tracking. *J. Geochem. Explor.* **190**, 411–423. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.04.011

Dytłow S., Górka-Kostrubiec B. (2021). Concentration of heavy metals in street dust: an implication of using different geochemical background data in estimating the level of heavy metal pollution. *Environ. Geochem. Health.* **43**(1), 521–535. https://doi.org/10.1007/s10653-020-00726-9

- Ermolin M.S., Fedotov P.S., Ivaneev A.I., Karandashev V.K., Fedyunina N.N., Burmistrov A.A. (2018). A contribution of nanoscale particles of road-deposited sediments to the pollution of urban runoff by heavy metals. *Chemosphere*. **210**, 65–75. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.150
- Ermolin M.S., Ivaneev A.I., Brzhezinskiy A.S., Fedyunina N.N., Karandashev V.K., Fedotov P.S. (2022). Distribution of platinum and palladium between dissolved, nanoparticulate, and microparticulate fractions of road dust. *Molecules*. **27**(18), 6107. https://doi.org/10.3390/molecules27186107
- Ermolin M.S., Fedotov P.S., Ivaneev A.I., Karandashev V.K., Burmistrov A.A., Tatsy Y.G. (2016). Assessment of elemental composition and properties of copper smelter-affected dust and its nano- and micron size fractions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23. https://doi.org/10.1007/s11356-016-7637-6
- Fedotov P.S., Ermolin M.S., Karandashev V.K., Ladonin D.V. (2014). Characterization of size, morphology and elemental composition of nano-, submicron, and micron particles of street dust separated using field-flow fractionation in a rotating coiled column. *Talanta*. **130**, 1–7. https://doi.org/10.1016/J. TALANTA.2014.06.040
- Ferreira-Baptista L., De Miguel E. (2005). Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: A tropical urban environment. *Atmos. Environ.* **39**(25), 4501–4512. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.03.026
- Filippelli G.M., Morrison D., Cicchella D. (2012). Urban geochemistry and human health. *Elements*. **8**(6), 439–444. https://doi.org/10.2113/gselements.8.6.439
- Fujiwara F.G., Gómez D.R., Dawidowski L., Perelman P., Faggi A. (2011). Metals associated with airborne particulate matter in road dust and tree bark collected in a megacity (Buenos Aires, Argentina). *Ecol. Indic.* **11**(2), 240–247. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2010.04.007
- Fussell J.C., Franklin M., Green D.C., Gustafsson M., Harrison R.M., Hicks W., Kelly F.J., Kishta F., Miller M.R., Mudway I.S., Oroumiyeh F., Selley L., Wang M., Zhu Y. (2022). A Review of road traffic-derived non-exhaust particles: emissions, physicochemical characteristics, health risks, and mitigation measures. *Environ. Sci. Technol.* **56**(11), 6813–6835. https://doi.org/10.1021/acs.est.2c01072
- Gaberšek M., Gosar M. (2021). Towards a holistic approach to the geochemistry of solid inorganic particles in the urban environment. *Sci. Total Environ.* **763**. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144214
- Hanfi M.Y., Seleznev A.A., Yarmoshenko I.V., Malinovsky G., Konstantinova E.Y., Alsafi K.G., Sakr A.K. (2022a). Potentially harmful elements in urban surface deposited sediment of Ekaterinburg, Russia: Occurrence, source appointment and risk assessment. *Chemosphere*. **307**. https://doi.org/10.1016/J. CHEMOSPHERE.2022.135898
- Hanfi M.Y., Seleznev A.A., Yarmoshenko I.V., Malinovsky G., Konstantinova E.Y., Alsafi K.G., Sakr A.K. (2022b). Potentially harmful elements in urban surface deposited sediment of Ekaterinburg, Russia: Occurrence, source appointment and risk assessment. *Chemosphere*. **307**. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135898
- Haynes H.M., Taylor K.G., Rothwell J., Byrne P. (2020). Characterization of road-dust sediment in urban systems: a review of a global challenge. *J. Soils Sediments.* **20**(12), 4194–4217. https://doi.org/10.1007/s11368-020-02804-y
- Hopke P.K. (2003). Recent developments in receptor modeling. *J. Chemom.* **17**(5), 255–265. https://doi.org/10.1002/cem.796

- Hopke P.K. (2016). Review of receptor modeling methods for source apportionment. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **66**(3), 237–259. https://doi.org/10.1080/10962247.2016.1140693
- Hu X., Zhang Y., Luo J., Wang T., Lian H., Ding Z. (2011). Bioaccessibility and health risk of arsenic, mercury and other metals in urban street dusts from a mega-city, Nanjing, China. *Environ. Pollut.* **159**(5), 1215–1221. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.01.037
- Ivaneev A.I., Brzhezinskiy A.S., Karandashev V.K., Ermolin M.S., Fedotov P.S. (2023). Assessment of sources, environmental, ecological, and health risks of potentially toxic elements in urban dust of Moscow megacity, Russia. *Chemosphere*. **321**. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138142.
- Jordanova N., Jordanova D., Tcherkezova E., Georgieva B., Ishlyamski D. (2021). Advanced mineral magnetic and geochemical investigations of road dusts for assessment of pollution in urban areas near the largest copper smelter in SE Europe. *Sci. Total Environ.* **792**. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148402
- Karandashev V.K., Khvostikov V.A., Nosenko S.V., Burmii Zh.P. (2017). Stable Highly Enriched Isotopes in Routine Analysis of Rocks, Soils, Grounds, and Sediments by ICP-MS. *Inorg. Mater.* **53**(14), 1432–1441. https://doi.org/10.1134/S0020168517140084
- Khan M.B., Setu S., Sultana N., Gautam S., Begum B.A., Salam M.A., Jolly Y.N., Akter S., Rahmad M.M., Shil B.C., Afrin Sadea. (2023). Street dust in the largest urban agglomeration: pollution characteristics, source apportionment and health risk assessment of potentially toxic trace elements. *Stoch. Environ. Res. Risk Assess.* 37(8), 3305–3324. https://doi.org/10.1007/s00477-023-02432-1
- Konstantinova E., Minkina T., Konstantinov A., Sushkova S., Antonenko E., Kurasova A., Loiko S. (2020). Pollution status and human health risk assessment of potentially toxic elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust of Tyumen city, Russia. *Environ. Geochem. Health.* **44**, 409–432. https://doi.org/10.1007/s10653-020-00692-2
- Konstantinova E., Minkina T., Sushkova S., Konstantinov A., Rajput V.D., Sherstnev A. (2019). Urban soil geochemistry of an intensively developing Siberian city: A case study of Tyumen, Russia. *J. Environ. Manage.* **239**, 366–375. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.095
- Krishnakumar S., Ramasamy S., Chandrasekar N., Peter T.S., Godson P.S., Gopal V., Magesh N.S. (2017). Spatial risk assessment and trace element concentration in reef associated sediments of Van Island, southern part of the Gulf of Mannar, India. *Mar. Pollut.* Bull. **115**(1–2), 444–450. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.067
- Krüger H., Thompson M.S., Kobayashi M., Mangano V., Moroni M., Milillo A., Keller L.P., Sasaki S., Zender J., Domingue D. (2024). Understanding the Dust Environment at Mercury: From Surface to Exosphere. *Planet. Sci. J.* 5(2). https://doi.org/10.3847/PSJ/ad11f5
- Krupnova T.G., Rakova O.V., Bondarenko K.A., Saifullin A.F., Popova D.A., Potgieter-Vermaak S., Godoi R.H.M. (2021). Elemental composition of PM2.5 and PM10 and health risks assessment in the industrial districts of Chelyabinsk, south Ural region, Russia. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* **18**(23). https://doi.org/10.3390/ijerph182312354
- Krupnova T.G., Rakova O.V., Gavrilkina S.V., Antoshkina E.G., Baranov E.O., Yakimova O.N. (2020). Road dust trace elements contamination, sources, dispersed composition, and human health risk in Chelyabinsk, Russia. *Chemosphere*. **261**. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127799

- Liang S.Y., Cui J.L., Bi X.Y., Luo X.S., Li X.D. (2019). Deciphering source contributions of trace metal contamination in urban soil, road dust, and foliar dust of Guangzhou, southern China. *Sci. Total Environ.* **695**. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133596
- Marín-Sanleandro P., Delgado-Iniesta M.J., Sáenz-Segovia A.F., Sánchez-Navarro A. (2024). Spatial identification and hotspots of ecological risk from heavy metals in urban dust in the city of Cartagena, SE Spain. *Sustainability (Switzerland)*. **16**(1). https://doi.org/10.3390/su16010307
- Mesquita G.S., Passos E.A., Oliveira S.S., Queiroz A.F.S., Soares S.A.R., Araujo R.G.O. (2024). Geochemical base for As, Co, Cu, Ni, P, Pb, S, V and Zn in road dust collected in areas of oil industry activity in the Metropolitan Region of Salvador, Bahia, Brazil. *Microchem. J.* **200**. https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.110304
- Moskovchenko D., Pozhitkov R., Soromotin A., Tyurin V. (2022). The content and sources of potentially toxic elements in the road dust of Surgut (Russia). *Atmosphere*. **13**(1). https://doi.org/10.3390/atmos13010030
- Moskovchenko D., Pozhitkov R., Ukarkhanova D. (2022a). Geochemistry of street dust in Tyumen, Russia: influence of traffic load. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **29**(21), 31180–31197. https://doi.org/10.1007/s11356-021-18013-0
- Moskovchenko D., Pozhitkov R., Ukarkhanova, D. (2022b). Geochemistry of street dust in Tyumen, Russia: influence of traffic load. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **29**(21), 31180–31197. https://doi.org/10.1007/s11356-021-18013-0
- Mostafa M.T., El-Nady H., Gomaa R.M., Abdelgawad H.F., Abdelhafiz M.A., Salman S.A.E., Khalifa I.H. (2024a). Urban geochemistry of heavy metals in road dust from Cairo megacity, Egypt: enrichment, sources, contamination, and health risks. *Environ. Earth Sci.* **83**(1). https://doi.org/10.1007/s1266502311342y
- Mostafa M.T., El-Nady H., Gomaa R.M., Abdelgawad H.F., Abdelhafiz M.A., Salman S.A.E., Khalifa I.H. (2024b). Urban geochemistry of heavy metals in road dust from Cairo megacity, Egypt: enrichment, sources, contamination, and health risks. *Environ. Earth Sci.* **83**(1). https://doi.org/10.1007/s12665-023-11342-y
- Muller G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *GeoJournal*. **2**, 108–118.
- Navarro-Ciurana D., Corbella M., Meroño D. (2023). Effects of road dust particle size on mineralogy, chemical bulk content, pollution and health risk analyses. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* **20**(17). https://doi.org/10.3390/ijerph20176655
- Onuchin A., Kofman G., Zubareva O., Danilova I. (2020). Using an urban snow cover composition based cluster analysis to zone Krasnoyarsk town (Russia) by pollution level. *Pol. J. Environ. Stud.* **29**(6), 4257–4267. https://doi.org/10.15244/pjoes/118168
- Osipova N.A., Filimonenko K.A., Talovskaya A.V., Yazikov E.G. (2015). Geochemical Approach to human health risk assessment of inhaled trace elements in the vicinity of industrial enterprises in Tomsk, Russia. *Hum. Ecol. Risk Assess.* **21**(6), 1664–1685. https://doi.org/10.1080/10807039.2014.972912
- Padhye L.P., Jasemizad T., Bolan S., Tsyusko O.V., Unrine J.M., Biswal B.K., Balasubramanian R., Zhang Y., Zhang T., Zhao J., Yang L., Rinklebe J., Wang H., Siddique K.H.V., Bolan N. (2023). Silver contamination and its toxicity and risk management in terrestrial and aquatic ecosystems. *Sci. Total Environ.* **871**. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2023.161926

- Rajaram B.S., Suryawanshi P.V., Bhanarkar A.D., Rao C.V.C. (2014). Heavy metals contamination in road dust in Delhi city, India. *Environ. Earth Sci.* **72**(10), 3929–3938. https://doi.org/10.1007/s12665-014-3281-y
- Rimashevskaya A.A., Muchkina E.Y., Sutormin O.S., Chuyashenko D.E., Gareev A.R., Tikhnenko S.A., Rimatskya N.V., Kratasyuk V.A. (2024). Bioluminescence inhibition bioassay for estimation of snow cover in urbanised areas within boreal forests of Krasnoyarsk City. *Forests.* **15**(8). https://doi.org/10.3390/f15081325
- Rudnick R.L., Gao S. (2014). Composition of the continental crust. *Treatise on Geochemistry: Second Edition.* **4**, 1–51. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6
- Sezgin N., Nadeem I., El Afandi G. (2022). Environmental pollution assessment of trace metals in road dust of Istanbul in Turkey. *Earth Syst. Environ.* **6**(1), 189–198. https://doi.org/10.1007/s41748-021-00271-0
- Sutherland R.A. (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.* **39**(6), 611–627. https://doi.org/10.1007/S002540050473/METRICS
- Szczepanik D.M., Poczta P., Talianu C., Böckmann C., Ritter C., Stefanie H., Toanca F., Chojnicki B.H., Schüttemeyer D., Stachlewska I.S. (2023). Spatio-temporal evolution of longrange transported mineral desert dust properties over rural and urban sites in Central Europe. *Sci. Total Environ.* **903**. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166173
- Tang R., Ma K., Zhang Y., Mao Q. (2013). The spatial characteristics and pollution levels of metals in urban street dust of Beijing, China. *Appl. Geochem.* **35**, 88–98. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.03.016
- Thorpe A., Harrison R.M. (2008). Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Sci. Total Environ.* **400**(1–3), 270–282. https://doi.org/10.1016/j. scitotenv.2008.06.007
- Thurston G.D., Spengler J.D. (1985). A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston. *Atmos. Environ.* (1967–1989). **19**(1), 9–25. https://doi.org/10.1016/0004-6981(85)90132-5
- Vaiškūnaitė R., Jasiūnienė V. (2020). The analysis of heavy metal pollutants emitted by railway transport. *Transport*. **35**(2), 213–223. https://doi.org/10.3846/TRANSPORT.2020.12751
- Varol M., Sünbül M.R., Aytop H., Yılmaz C.H. (2020). Environmental, ecological and health risks of trace elements, and their sources in soils of Harran Plain, Turkey. *Chemosphere*. **245**. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125592
- Vlasov D., Kosheleva N., Kasimov N. (2021). Spatial distribution and sources of potentially toxic elements in road dust and its PM10 fraction of Moscow megacity. *Sci. Total Environ.* **761**. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143267
- Vlasov D., Ramírez O., Luhar A. (2022). Road dust in urban and industrial environments: sources, pollutants, impacts, and management. *Atmosphere*. **13**(4), 1–10. https://doi.org/10.3390/atmos13040607
- Yu Y., Li Y., Li B., Shen Z., Stenstrom M.K. (2016). Metal enrichment and lead isotope analysis for source apportionment in the urban dust and rural surface soil. *Environ. Pollut.* **216**, 764–772. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.046
- Yuanan H., He K., Sun Z., Chen G., Cheng H. (2020). Quantitative source apportionment of heavy metal(loid)s in the agricultural soils of an industrializing region and associated model uncertainty. *J. Hazard. Mater.* **391**. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122244

Zacháry D., Jordan G., Völgyesi P., Bartha A., Szabó C. (2015). Urban geochemical mapping for spatial risk assessment of multisource potentially toxic elements — A case study in the city of Ajka, Hungary. *J. Geochem. Explor.* **158**, 186—200. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.07.015

Zhang H., Zhang F., Song J., Tan M.L., Kung H.K., Johnson V.C. (2021). Pollutant source, ecological and human health risks assessment of heavy metals in soils from coal mining areas in Xinjiang, China. *Environ. Res.* **202**. https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111702

Zhang Y., Lang J., Cheng S., Li S., Zhou Y., Chen D., Zhang H., Wang H. (2018). Chemical composition and sources of PM1

and PM2.5 in Beijing in autumn. *Sci. Total Environ.* **630**, 72–82. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.151

Zheng L., Tang Q., Fan J., Huang X., Jiang C., Cheng H. (2015). Distribution and health risk assessment of mercury in urban street dust from coal energy dominant Huainan City, China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **22**(12), 9316–9322. https://doi.org/10.1007/s11356-015-4089-3

Žibret G. (2019). Influences of coal mines, metallurgical plants, urbanization and lithology on the elemental composition of street dust. *Environ. Geochem. Health.* **41**(3), 1489–1505. https://doi.org/10.1007/s10653-018-0228-3

## ELEMENTAL COMPOSITION AND SOURCES OF URBAN DUST OF A LARGE INDUSTRIAL CITY (KRASNOYARSK, RUSSIA)

© 2025 A. I. Ivaneev<sup>a, \*</sup>, A. S. Brzhezinskiy<sup>a</sup>, V. K. Karandashev<sup>a, b</sup>, M. S. Ermolin<sup>a</sup>, P. S. Fedotov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Kosygin Str., 19, Moscow, 119991 Russia <sup>b</sup>Institute of Microelectronics Technology and High-Purity Materials, Russian Academy of Sciences, Osipyan Str., 6, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia

\*e-mail: aiivaneev@geokhi.ru

Received September 06, 2024; revised November 22, 2024; accepted November 22, 2024

For the first time, a comprehensive study of urban dust collected in Krasnovarsk city was carried out. The results obtained enabled the features of elemental composition of urban dust and their natural and anthropogenic sources to be investigated. Dust samples (n = 68) were collected in different functional areas of the city. The content of 70 elements was determined in the collected samples of urban dust. The diagrams of the (CaO +  $+ Na_2O_3 - K_2O_3 - K_2O_3 - K_2O_3 + Na_2O_3 + K_2O_3 - (Fe_2O_3 + MgO)$  composition showed that the mineral part of most of the studied Krasnoyarsk dust samples is represented by plagioclases. Values of enrichment factors and geoaccumulation indices showed contamination of Krasnoyarsk dust by Co Sn, Bi, Pb, Mo, Cu, As, Zn, Cd, W, Ag and Sb. Regularities of microelement accumulation depending on sampling locations were found. Sb accumulates to a large extent in samples collected on major highways of Krasnoyarsk, while elevated contents of As, Cu and Co are typical for samples collected in industrial areas of the city. The principal component analysis and Pearson matrix allowed to identify 6 groups of elements in the dust samples, which can be attributed to various natural and anthropogenic sources: Al, Ti, Cr, Fe and Ni – weathering of soils and rocks; Fe, Co, Ni, Cu and As – emissions from metallurgical plants and coal-fired thermal power plants; W, Bi, Zn and Mo – heavy metallurgical and mechanical engineering industries; Cu, Cd, Sn and Pb – emissions from motor and rail transport, as well as wear of metal parts and structures; Sn and Sb – wear of brake pads and tires and industrial emissions; Hg – weathering of soils and rocks.

Keywords: Astrophysical Dust, Meteoritics, Metal Ions, Mineral Resources, Pollution, Terrestrial Pollution