

ISSN 0024-497X

Номер 1

Январь - Февраль 2023



# ЛИТОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ



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



# СОДЕРЖАНИЕ

---

## Номер 1, 2023

---

|                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| “Плоские пятна” в кайнозойских осадках котловины Нансена<br>(Северный Ледовитый океан): индикаторы процессов<br>серпентинизации, генерации газа и его аккумуляции<br><i>С. Ю. Соколов, W. H. Geissler, А. С. Абрамова,<br/>Д. А. Рыжова, И. С. Патина</i> | 3  |
| Литологический состав и углеводородные аномалии донных отложений<br>западной части Восточно-Сибирского моря<br><i>А. И. Гресов, А. В. Яцук, К. И. Аксентов</i>                                                                                            | 21 |
| Адсорбция катионов редкоземельных металлов полиметаллическими<br>сульфидами гидротермальных полей Брокен Спур<br>и ТАГ Атлантического океана<br><i>Г. В. Новиков, Н. В. Лобус, Н. А. Шульга, О. Ю. Богданова</i>                                          | 38 |
| Химический состав осадков и его изменения в центре современной<br>гидротермальной системы в Срединной долине океанического<br>хребта Хуан де Фука, скважина 858В ODP<br><i>В. Б. Курносов, Ю. И. Коновалов, К. Р. Галин</i>                               | 50 |
| Существуют ли ограничения при реконструкции категорий рек,<br>связанные с появлением высшей растительности?<br><i>А. В. Маслов, О. Ю. Мельничук</i>                                                                                                       | 69 |
| Разновидности ископаемых смол Средней Азии и особенности<br>их молекулярной структуры<br><i>О. В. Мартиросян, М. А. Богдасаров</i>                                                                                                                        | 96 |

---



УДК 551.24+552.578.1

## “ПЛОСКИЕ ПЯТНА” В КАЙНОЗОЙСКИХ ОСАДКАХ КОТЛОВИНЫ НАНСЕНА (СЕВЕРНЫЙ ЛЕДОВИТЫЙ ОКЕАН): ИНДИКАТОРЫ ПРОЦЕССОВ СЕРПЕНТИНИЗАЦИИ, ГЕНЕРАЦИИ ГАЗА И ЕГО АККУМУЛЯЦИИ

© 2022 г. С. Ю. Соколов<sup>a</sup>\*, W. H. Geissler<sup>b</sup>, А. С. Абрамова<sup>a</sup>,  
Д. А. Рыжова<sup>c</sup>, И. С. Пати́на<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Геологический институт РАН,  
Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

<sup>b</sup>Alfred Wegener Institute Helmholtz Zentrum für Polar und Meeresforschung,  
Am Alten Hafen, 26, Bremerhaven, 27568 Germany

<sup>c</sup>Геологический факультет Московского государственного университета  
имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: [sysokolov@yandex.ru](mailto:sysokolov@yandex.ru)

Поступила в редакцию 29.04.2022 г.

После доработки 31.05.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Аномалии сейсмических данных типа “плоское пятно” в четвертичной части разреза осадков котловины Нансена интерпретируются как скопления газонасыщенных флюидов. “Плоские пятна” в основном расположены над поднятиями спредингового фундамента между магнитными аномалиями С20 (~43 млн лет) и С12 (~33 млн лет). Комплексный морфометрический анализ “плоских пятен” показывает, что области с процессами серпентинизации, выявленные при моделировании гравитационных аномалий, могут быть первоначальным источником газа. Этот процесс также обеспечивает сглаживание перепадов поднятий фундамента. Глубина верхней части “плоских пятен” под морским дном имеет практически постоянное значение ~390 м, что указывает на подъем газов с различных глубин фундамента к единому приповерхностному флюидоупору. Глубины аномалий под морским дном соответствуют теоретической толщине зоны стабильности газогидратов в исследуемом регионе. Гравитационное моделирование вдоль разреза Арктика-2011-03 показало положение блоков верхней мантии с более низкой (до 2.95 г/см<sup>3</sup>) плотностью в пределах поднятий акустического фундамента. Аномалии “плоских пятен” возникают над высотами фундамента, под которыми моделируются блоки с меньшей плотностью, типичные для серпентинизированных пород. Таким образом, серпентинизация ультраосновных пород верхней мантии считается основным геохимическим процессом, который может объяснить образование и накопление газа в океанической котловине при толщине осадочного чехла 1–3 км, а также небольшие вертикальные перемещения блоков фундамента из-за уменьшения плотности и расширения серпентинизированной породы.

**Ключевые слова:** метан, “плоские пятна”, ультрамедленный спрединг, серпентинизация, котловина Нансена, сейсмические данные, гравитационное моделирование.

**DOI:** 10.31857/S0024497X22060076, **EDN:** CVNVXK

Ультрамедленный спрединг наблюдается на сегментах глобальной системы срединно-океанических хребтов (СОХ), которые имеют геологическое строение, отличное от других частей этих хребтов [Астафурова и др., 2000; Edwards et al., 2001; Okino et al., 2002; Jokat et al., 2003; Michael et al., 2003; Dick et al., 2003; Klein, 2003; Snow, Edmonds, 2007; Curewitz et al., 2010]. Основными особенностями ультрамедленных хребтов являются общая низкая продуктивность магматизма, отсутствие стандартных элементов океанической коры (подушечные лавы, покровные дайки и т.д.)

и неровный рельеф океанического фундамента. Рифтогенез в амагматических условиях приводит к дислокациям перидотитов верхней мантии, которые в условиях низких температур обеспечивают контакт с водой, необходимый для процессов серпентинизации. Серпентинизация вызывает значительную потерю плотности охваченных ею пород, сопутствующие вертикальные тектонические движения и образование метана [Charlou et al., 1998; Bougault, 2012]. Большинство сегментов ультрамедленного хребта не покрыто значимым осадочным чехлом, который мог бы задер-

живать абиотически генерируемый метан [Petrov et al., 2016]. Океанический фундамент котловины Нансена как южной части Евразийского бассейна был сформирован на ультрамедленном спрединговом хребте Гаккеля. По данным магнитных аномалий, спрединг в котловине Нансена начался 56 млн лет назад [Никишин и др., 2020]. Осадочный чехол котловины Нансена имеет среднюю толщину ~3 км, достигающую 6 км в восточной части [Арктический ..., 2017] из-за значительного поступления осадков с Евразийского шельфа и моря Лаптевых. В восточной части котловины даже сам хребет Гаккеля полностью покрыт отложениями, вынесенными с шельфа моря Лаптевых [Баранов и др., 2019]. Мощный осадочный чехол в котловине Нансена обеспечивает условия для улавливания флюидов. Их реализация наблюдается на сейсмических разрезах в виде аномалий типа “плоское пятно” которые являются типичным индикатором скоплений углеводородов [Taner et al., 1979] для осадочных бассейнов с условиями термической зрелости, необходимой для их генерации. “Плоские пятна” в центральных частях котловины Нансена указывают на присутствие свободного газа в верхних частях осадочного разреза общей толщиной менее 2 км [Арктический ..., 2017] над океаническим фундаментом, аккреция которого происходила в условиях ультрамедленного спрединга. Аналогичные наблюдения скоплений свободного газа были сделаны на склонах других арктических ультрамедленных хребтов к западу от Шпицбергена, покрытых осадочным чехлом [Johnson et al., 2015; Waghorn et al., 2018].

Развитие сейсмических исследований в глубоководной части Арктики позволило разработать содержательную и последовательную тектоно-седиментационную модель, которая обобщает основные достижения по геологии и сейсмостратиграфии региона [Jokat, Micksch, 2004; Engen et al., 2008; Арктический ..., 2017; Никишин и др., 2020]. Аномалии типа “плоское пятно” флюидного генезиса (по косвенным данным) выделены нами в данных проекта Арктика-2011 [Арктический ..., 2017] в верхней части разреза котловины Нансена и отличаются от аномалий “яркое пятно”, связанных с магматизмом и наблюдаемых на шельфе Баренцева моря. Стратиграфически эти аномалии встречаются в середине разреза четвертичных отложений и не имеют связи с сильными литологическими отражающими границами. Флюид, скорее всего, формируется при метанообразующей серпентинизации пород верхней мантии, которые были изучены во многих глубоководных районах Мирового океана с общей толщиной осадочного чехла не более 3 км. Метан либо образует плюм в морской воде, либо накапливается в самых верхних частях осадочного чехла, создавая характерную запись в поле сейсмических волн

[Charlou et al., 1998; Bougault, 2012; Shakhova et al., 2017; Баранов и др., 2019].

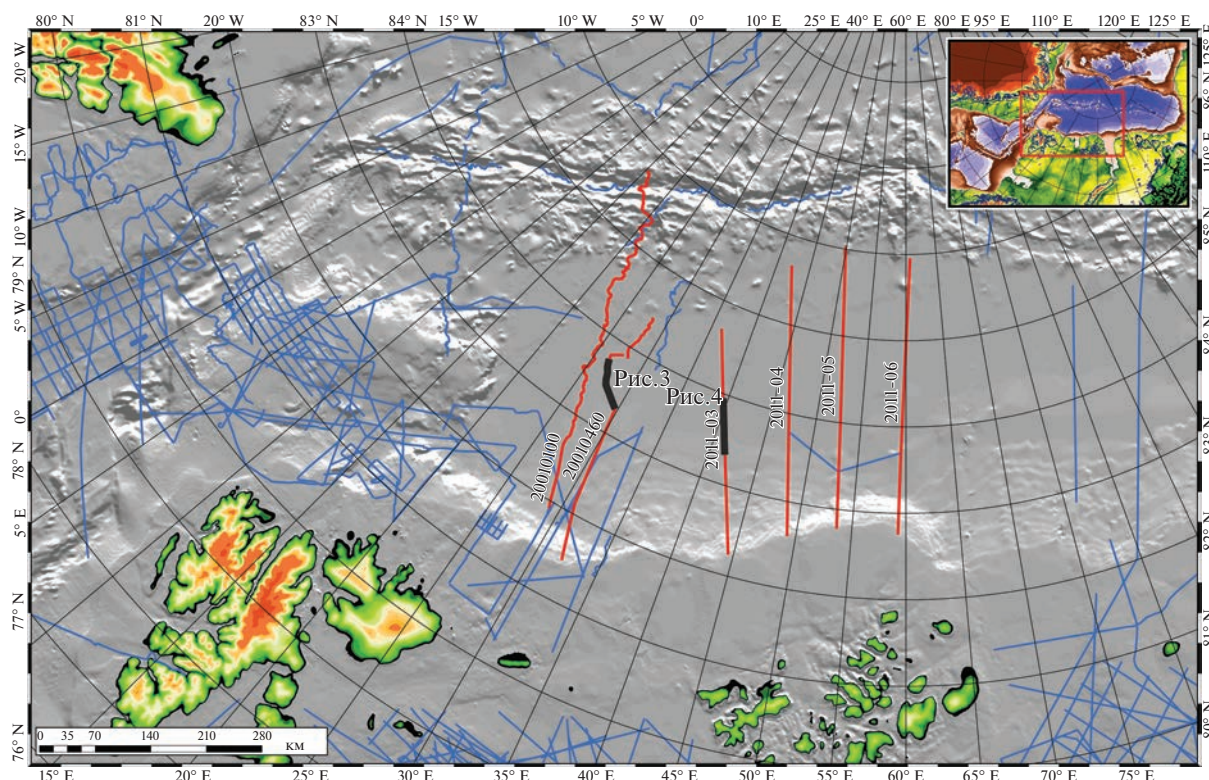
Настоящая работа содержит результаты картирования и анализа пространственного распределения сейсмических аномалий “плоское пятно” в сочетании с данными геофизических полей; двухмерного гравитационного моделирования структур коры и верхней мантии с серпентинизированными блоками и сравнения морфометрических характеристик “плоских пятен” с геофизическими полями. Приведенный сравнительный анализ параметров, таких как ширина “плоского пятна”, амплитуда поднятий фундамента и мощность осадочного слоя над и под сейсмической аномалией, в сочетании с данными геофизических полей показывает причинно-следственные связи между ними и обеспечивает понимание генезиса этих аномалий и их роли в тектоно-седиментационных процессах. Наше исследование направлено на то, чтобы лучше понять происхождение и геодинамическую обстановку в районе проявлений “плоских пятен”.

## РЕГИОНАЛЬНАЯ СЕЙСМОСТРАТИГРАФИЯ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ ФЛЮИДОВ

### *Региональная сейсмостратиграфия*

Поскольку покрытые льдом акватории Арктических бассейнов труднодоступны, слабо изучены, представления об эволюции верхней мантии, кристаллической коры и осадочного чехла развиваются медленнее, чем для незамерзающих океанических бассейнов. Тем не менее, имеющиеся сейсмические данные для котловины Нансена (рис. 1) в целом характеризуют его геологическую структуру и стратиграфию [Jokat et al., 1995; Weigelt, Jokat, 2001; Geissler, Jokat, 2004; Jokat, Micksch, 2004; Engen et al., 2009; Moore, Pitman, 2011; Hegewald, Jokat, 2013; Арктический ..., 2017; Nikishin et al., 2017; Castro et al., 2018; Lutz et al., 2018]. Различные многоканальные сейсмические данные метода отраженных волн и данные метода преломленных волн являются основой для проведенного детального изучения региона [Соколов и др., 2019].

Сводное сейсмостратиграфическое расчленение осадочного чехла Норвежского и Российского секторов котловины Нансена показано на рис. 2 по данным [Engen et al., 2009] и [Арктический ..., 2017; Nikishin et al., 2017] соответственно. Сравнение возрастов горизонтов выполнено по данным в Норвежском и Российском секторах котловины Нансена, без прямой привязки к хроностратиграфическим реперам, подтвержденным бурением. Авторы работы [Engen et al., 2009] изучили западную часть котловины Нансена и ее обрамление, используя данные [Jackson et al., 1984; Baturin et al., 1994; Riis, 1994; Jokat et al., 1995; So-



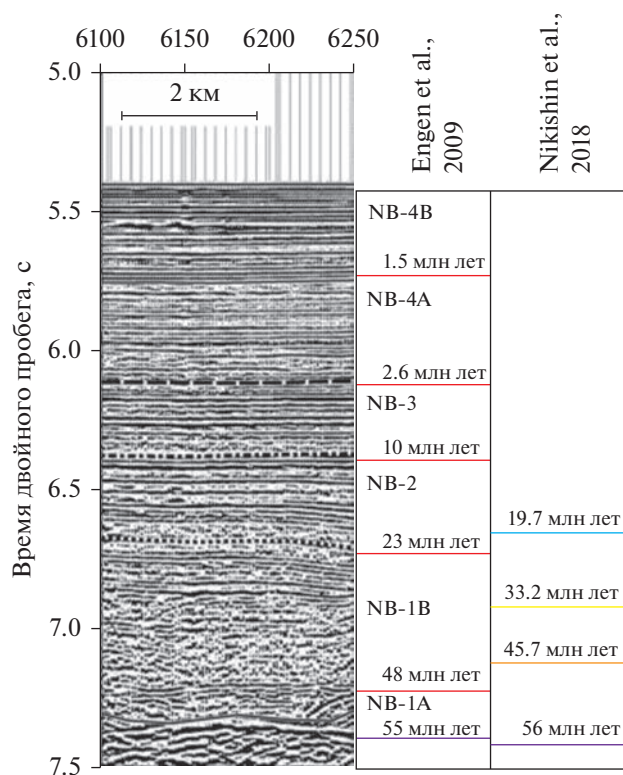
**Рис. 1.** Изученность сейсморазведкой Западной Арктики и котловины Нансена по состоянию 2014 г., по данным Института полярных и морских исследований им. А. Вегенера (Бремсхавен, Германия) и ВНИИОкеангеология (Санкт-Петербург, Россия). Красными линиями показаны разрезы, использованные в данной работе; толстыми черными линиями показано положение фрагментов, показанных на рис. 3 и 4.

rokin et al., 1998; Weigelt, Jokat, 2001; Jokat et al., 2003; Geissler, Jokat, 2004; Jokat, Micksch, 2004], и обнаружили осадочном чехле четыре сейсмических комплекса с характерными интервальными скоростями от 1.8 до 2.4 км/с. В работе [Lutz et al., 2018] была изучена сейсмическая стратиграфия осадочного чехла и конфигурация фундамента юго-западной части Евразийского бассейна.

Несколько отражающих горизонтов выделены на обширных территориях на основе сводных сеймостратиграфических данных (см. рис. 2). Показанный на рис. 2 акустический фундамент [Engen et al., 2009] прослеживается от континентального шельфа и характеризуется дифракционными гиперболами от поднятий неровного рельефа океанического фундамента на сейсмических данных без процедуры миграции. На фундамент с неровной топографией налегает мощный слой недеформированных осадочных пород. Возрастные границы комплексов NB-1A, NB-1B и NB-2 различаются по данным разных авторов [Jokat, Micksch, 2004; Engen et al., 2009; Nikishin et al., 2017] (см. рис. 2). А.М. Никишин с соавторами [Nikishin et al., 2017] выделили четыре сейсмических комплекса, в целом типичных для Евразий-

ского бассейна: 1) ранний–средний эоцен (56–45.7 млн лет); 2) средний эоцен–ранний олигоцен (45.7–33.2 млн лет); 3) ранний олигоцен–ранний миоцен (33.2–19.7 млн лет) и 4) ранний миоцен до настоящего времени (19.7–0 млн лет). В работе [Engen et al., 2009] разрез верхнего миоцена–четвертичного периода был подразделен на дополнительные комплексы. Далее мы опишем самый молодой сейсмический комплекс NB-4 в соответствии с работой [Engen et al., 2009].

Сейсмический комплекс NB-4 представлен четвертичными отложениями (2.6–0 млн лет). Конформная граница между комплексами NB-3 и NB-4 повторяет общий стиль стратификации и прослеживается как непрерывный отражающий горизонт со средней амплитудой. Интервальные скорости сейсмического комплекса меняются от 1.6 до 2.0 км/с (в среднем 1.8 км/с), а его мощность составляет 0.4–0.6 км [Engen et al., 2009]. Подошва комплекса в одном из разрезов содержит отложения обломочного потока мощностью ~0.1 км с потерей когерентности отражения, типичной для хаотических обломочных отложений. Предполагается наличие аналогичных осадочных тел в других частях бассейна. Согласно сейсмиче-



**Рис. 2.** Основные сейсмические комплексы в Норвежском ([Engen et al., 2009], с изменениями) и Российском ([Nikishin et al., 2017], с изменениями) секторах котловины Нансена.

ской записи, комплекс NB-4 подразделяется [Engen et al., 2009] на две части: нижнюю (NB-4A), содержащую слабые параллельные рефлекторы и локальное акустическое осветление записи с потерей когерентности отраженного сигнала, и верхнюю (NB-4B), содержащую высокоамплитудные параллельные рефлекторы, которые намного интенсивнее нижележащих. Они интерпретируются как два региональных субкомплекса, образовавшихся в результате эрозии континентальной окраины, покрытой ледниковым щитом в плейстоцене [Geissler, Jokat, 2004; Engen et al., 2009].

#### *Происхождение флюидов*

В ряде исследований океанических рифтов с обнажениями мантийных ультраосновных пород, не перекрытых осадочным чехлом, выявлено высокое (на несколько порядков превышающее фоновое) содержание  $\text{CH}_4$ , растворенного в придонных водах, и доказано абиогенное происхождение углеводородов ( $\text{CH}_4$ ) на основании изотопного состава  $\delta^{13}\text{C}$  [Charlou et al., 1998; Дмитриев и др., 1999; Keir et al., 2005; Bougault, 2012]. Циркуляция морской воды через ультраосновные породы

верхней мантии вдоль системы глубинных разломов приводит к серпентинизации при температурах 100–450°C, с образованием серпентина и магнетита из оливина и выделением  $\text{H}_2$ , который взаимодействует с растворенным в морской воде  $\text{CO}_2$ , образуя  $\text{CH}_4$  [Charlou et al., 1998; Дмитриев и др., 1999]. Вынос флюидных продуктов серпентинизации в слабо консолидированные водонасыщенные отложения создает скопления газа и формирует сейсмическую запись, типичную для насыщенной газом среды.

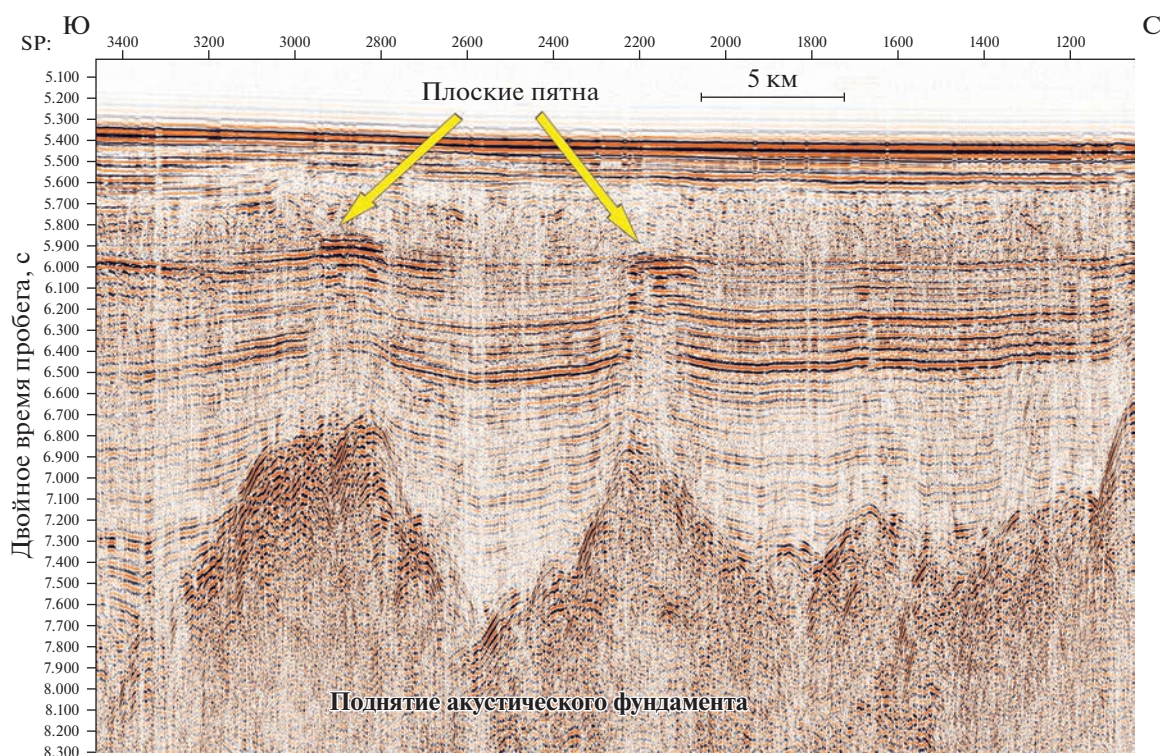
Океаническая кора, образовавшаяся при ультрамедленном спрединге, с маломощными базальтовыми и габброидными слоями и наличием осадочного чехла, способного удерживать флюиды, наиболее благоприятна для этого процесса. В условиях отсутствия осадков,  $\text{CH}_4$  поступает непосредственно в толщу воды. Например, это было обнаружено вдоль восточного склона хребта Книповича [Cherkashev et al., 2001]. Предположение об образовании метана в серпентинизированных породах было сделано в работе [Rajan et al., 2012].

В дополнение к образованию флюидов [Дмитриев и др., 1999], серпентинизация сопровождается формированием нового магнитного слоя за счет кристаллизации магнетита и изменения характера первичных магнитных аномалий [Астафурова и др., 1996; Oufi et al., 2002], объемным расширением серпентинизированной породы и уменьшением ее плотности на 20% [Физические ..., 1984], а также усилением теплового потока за счет экзотермического эффекта [Delescluse, Chamot-Rooke, 2008]. Редкие измерения теплового потока в глубоководной полярной области [Хуторской и др., 2013] не позволяют оценить реальный вклад серпентинизационного нагрева в его величину. Уменьшение плотности, которое сопровождает серпентинизацию и увеличивает объем породы [Физические ..., 1984], объясняет положительные вертикальные движения блоков кристаллической коры, образование сети разломов в осадочном чехле и путей перемещения флюидов.

#### **ВЫЯВЛЕННЫЕ “ПЛОСКИЕ ПЯТНА” И ИХ ПОЛОЖЕНИЕ В РАЗРЕЗАХ**

##### *Выявление “плоских пятен” на сейсмических разрезах*

Аномалии “плоское пятно” выявлены в котловине Нансена на сейсмических разрезах экспедиций AWI (рис. 3) и проекта “Арктика-2011” (рис. 4). Во всех случаях они представляют собой рефлектор с более высокой амплитудой и шириной в несколько километров в плоскости разреза над большими поднятиями акустического фундамента. В соответствии с вертикальным смещением положительных и отрицательных фаз рефлекто-



**Рис. 3.** Фрагмент разреза AWI 20010460 (положение показано на рис. 1) с аномалиями сейсмической записи типа “плоское пятно” над поднятиями акустического фундамента.

ров, над поднятиями фундамента наблюдаются признаки разломов со взбросовой кинематикой и локальное увеличение амплитуд сигнала в конфигурации рефлекторов верхней части разреза. В некоторых случаях разломы развиваются по всему осадочному чехлу, что указывает на современный возраст тектонического процесса. Имеются также признаки узких вертикальных зон акустического осветления и вариации амплитуд по горизонтали вдоль рефлекторов вблизи таких зон. Это указывает на возможный подъем флюида и его горизонтальное растекание.

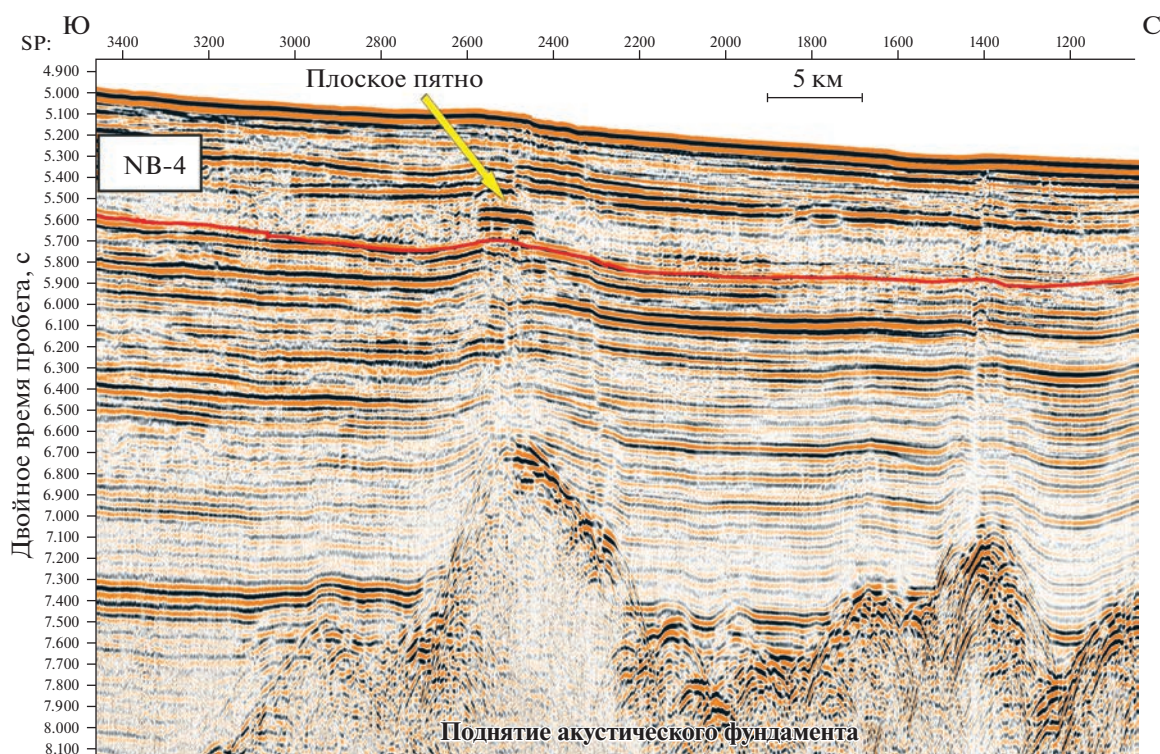
В случае насыщенной жидкостью или газом породы (донного осадка), сейсмический сигнал приобретает инверсию полярности из-за отрицательного контраста ее акустического импеданса относительно вмещающих пород [Taner et al., 1979]. Сходные аномалии сейсмической записи могут иметь место, например, в связи с силами в осадочном разрезе, расположенном в северной части шельфа Баренцева моря [Старцева и др., 2017]. Но эти аномалии не параллельны общей стратификации слоев, имеют положительную полярность и высокую амплитуду отражений и должны быть отнесены к “ярким”, но не к “плоским” пятнам. Другое различие связано с неровными отражениями от магматических интрузий, которые имеют переменные углы наклона и часто

пересекаются с фазами сигнала, отраженного от осадочного чехла. На участке с подобными аномалиями было проведено бурение в районе Лудловской структуры в Баренцевом море [Бургутто и др., 2016], и породы определены как юрско-раннемеловые магматические интрузии [Карта дочетвертичных ..., 2004].

Полярность “плоских пятен” котловины Нансена (см. рис. 4) отличается от донного отражения из-за отрицательного перепада акустического импеданса, который является результатом накопления флюида в пористой породе (донном осадке) [Taner et al., 1979]. Таким образом, в случае отсутствия прямого отбора керна из скважины, это свойство сигнала является косвенным, но значимым свидетельством флюидного происхождения аномалии. Все “плоские пятна” в котловине Нансена ровные и горизонтальные, что указывает на флюидное происхождение аномалий, нижняя граница которых приобретает такую форму после миграции флюида вверх и накопления под непроницаемой ловушкой.

#### *Положение “плоских пятен” в разрезах*

Другая особенность “плоских пятен” в котловине Нансена связана с их стратиграфическим положением, как правило в средней части ком-



**Рис. 4.** Фрагмент разреза Арктика-2011-3 (положение показано на рис. 1) с аномалиями сейсмической записи типа “плоское пятно” над поднятиями акустического фундамента. Красной линией показана подошва сейсмического комплекса NB-4 (см. рис. 2), выделенная в результате интерпретации.

плекса NB-4, и не имеет привязки к рефлектору, который ограничивает тот или иной сейсмический комплекс (см. рис. 4). “Плоские пятна” связаны с горизонтальными скоплениями флюида под осадочными слоями с низкой проницаемостью [Backus, Chen, 1975], которая вызвана не только литологическими причинами, но и физическим состоянием насыщенной флюидом породы, например, такой как газовый гидрат [Judd, Hovland, 2007], нарушение целостности которой может привести к просачиванию флюида к морскому дну и его прорыву в водную толщу. На рис. 4 аномалия выделена в средней части сейсмического комплекса NB-4A, нижняя часть которого содержит отложения обломочного потока, формирующие акустически прозрачный некогерентный сигнал [Engen et al., 2009]. Отложения обломочного потока, скорее всего, возникли после падения уровня моря и увеличения сноса эродированного осадочного материала с шельфов и островов в котловину в начале плейстоцена [Engen et al., 2009]. “Плоские пятна” в котловине Нансена также имеют более высокие относительные амплитуды в отличие от акустических свойств окружающей породы, не содержащей флюида.

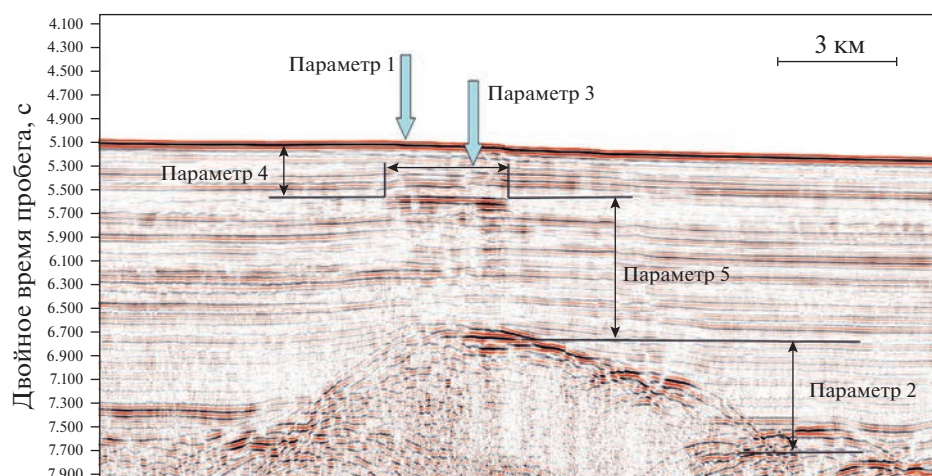
## МЕТОДЫ АНАЛИЗА ДАННЫХ

### Картирование аномалий “плоское пятно”

Временные сейсмические разрезы AWI-20010100 и AWI-20010460 с расстоянием между суммарными трассами 25 м и разрезы Арктика-03, -04, -05 и -06 с расстоянием между суммарными трассами 6.25 м были проинтерпретированы с помощью программного обеспечения RadExPro версии 2018.4 путем выделения кровли аномалий “плоское пятно” как отдельного горизонта вне привязки к существующей сейсмостратиграфической схеме (см. рис. 2). В настоящей работе анализируются указанные объекты, расположенные в пределах верхних 500 мс под дном, и нет необходимости в использовании глубинных сейсмических разрезов для котловин с глубиной дна ~4000 м. Полученные в результате интерпретации разрезов положения кровли аномалий “плоское пятно” выносятся на карты с различной топонимией.

### Морфометрические параметры “плоских пятен”

Были оцифрованы морфометрические характеристики “плоских пятен”, геометрия которых показана на рис. 5. Измерены следующие параметры аномалий: глубина морского дна (1), перепад высоты поднятия акустического фундамен-



**Рис. 5.** Фрагмент разреза Арктика-2011-3 с аномалией записи “плоское пятно” над выступом акустического фундамента.

Параметры: 1 — глубина дна над аномалией (м); 2 — перепад высоты поднятия акустического фундамента над средним значением глубины фундамента в окрестности поднятия (мс); 3 — ширина пятна (м); 4 — мощность осадков над пятном (мс); 5 — мощность осадков между пятном и выступом фундамента (мс).

та (2), ширина аномалии в плоскости сечения (3) и толщина осадочного слоя над аномалией (4) и под ней (5). Мы также использовали общую интенсивность магнитных аномалий  $\Delta T_a$  [Maus et al., 2009] и гравитационных аномалий Буге [Balmino et al., 2012] для сравнения с вышеперечисленными параметрами с целью их геодинамической и структурной интерпретации. Этот подход ранее применялся при изучении глубоководных районов экваториального сегмента Атлантического океана [Соколов, 2017], в которых наблюдаются деформации фундамента и осадочного чехла со значительным акустическим осветлением фрагментов сейсмических разрезов, которое связано с присутствием свободной газовой фазы в осадках. Сравнение морфометрических параметров деформаций со значениями геофизических полей позволило сделать выводы о влиянии земной коры и верхней мантии на структуру и деформации осадочного чехла. Аналогичный подход применяется здесь к аномалиям “плоских пятен” котловины Нансена, и это может дать ключ к пониманию их генезиса и места в последовательности проявления тектоно-седиментационных процессов.

#### *Двухмерное гравитационное моделирование*

Серпентинизация, сопровождающаяся уменьшением плотности пород верхней мантии, является причиной локальных изменений в стандартной модели плотности коры и верхней мантии, а также служит для проверки гипотезы о существовании этих изменений с помощью решения задачи прямого моделирования. Гравитационные аномалии в свободном воздухе вдоль фрагмента профиля Арктика-2011-03 были смоделированы в

программе TG-2D [Булычев, Зайцев, 2008] с помощью решений прямой и обратной задач гравиметрии с использованием интерактивного выбора гравитационных эффектов в зависимости от 2D структурно-плотностных блоков. Сечение аппроксимируется системой замкнутых прямоугольников с постоянной плотностью ( $\text{г/см}^3$ ). Формирование 2D-модели требует глубины границ основных слоев и их плотности. Интерпретация разреза Арктика-2011-03 позволила получить значения глубины морского дна и акустического фундамента, которые были пересчитаны из временной области с сейсмическими скоростями 1500 и 2000 м/с для водной толщи и осадочного слоя соответственно. Аномалии силы тяжести в свободном воздухе вдоль линии сейсмического разреза были получены из модели WGM-2012 [Balmino et al., 2012].

Модель включает четыре основных слоя, гравитационный эффект от которых имеет разные амплитудные характеристики. Подошва первого (водного) слоя с плотностью  $1.03 \text{ г/см}^3$  определяется с помощью батиметрии морского дна из ИВСАО версии 3 [Jakobsson et al., 2012]. Подошва второго (осадочного) слоя интерпретирована по сейсмическим данным, которые описывают сейсмические комплексы от современного возраста до раннего эоцена [Nikishin et al., 2017]. Для этого слоя мы предполагаем среднюю плотность  $2.30 \text{ г/см}^3$ , которая характерна в основном для глинистых пород [Физические ..., 1984]. Это предположение подтверждается физическими свойствами керна, показывающего линейный тренд изменения плотности от  $1.8$  до  $2.1 \text{ г/см}^3$  в верхних 400 керновой колонки по данным с сайта ODP 911 [Myhre

et al., 1995]. Средняя плотность осадочного чехла толщиной до 4.5 км в южной части разреза [Арктический ..., 2017] должна иметь более высокое значение. Оценка скорости сейсмических волн для кайнозойских осадочных пород по формуле Л. Фауста [Faust, 1951] и соотношения скорости и плотности по Г.Х.Ф. Гарднеру с соавторами [Gardner et al., 1974] позволяет получить значение  $2.3 \text{ г/см}^3$ .

Исследование сейсмических данных, полученных методом отраженных волн, не выявляет сигнала от границы Мохоровича (Мохо), которая разделяет кору и верхнюю мантию. При отсутствии данных по преломленным сейсмическим волнам, обычной практикой является предположение о слое кристаллической коры с постоянной толщиной 6000 м [Kuo, Forsyth, 1988], которое использовалось для области Срединно-Атлантического хребта с полускоростями спрединга 2–4 см/год. В сегментах хребтов с медленным и ультрамедленным спредингом (полускорости  $< 15 \text{ мм/год}$ ) и пониженной продуктивностью магматизма, это значение следует уменьшить. Обзор работ с использованием преломленных волн для модели земной коры в котловинах, прилегающих к таким хребтам [Ritzmann et al., 2002, 2004; Ljones et al., 2004; Czuba, 2007; Kandilarov et al., 2008, 2010; Hermann, Jokat, 2013; Schmidt-Aursch, Jokat, 2016] показывает правдоподобность предположения о слое кристаллической коры толщиной 4000 м ниже кровли акустического фундамента. Плотность  $2.85 \text{ г/см}^3$  используется в модели третьего слоя с подошвой на границе Мохо. Породы верхней мантии с плотностью  $3.3 \text{ г/см}^3$  моделируются ниже океанической коры. Отказ от постоянной толщины слоя коры для приближения модели к наблюдаемому полю, без прямых измерений глубины Мохо с помощью отраженных или преломленных волн, может привести к ошибочной конфигурации модели в тех местах, где наблюдаются эффекты, связанные с изменением плотности.

Приближение рассчитанного гравитационного поля к измеренному с помощью прямого моделирования не имеет единственного решения. Оно может быть получено с помощью различных вариантов распределения плотности. С нашей точки зрения, предпочтительным вариантом является тот, который, в первую очередь, содержит блоки с наибольшей вариацией плотности внутри слоев. Для серпентинизированной мантии плотность смещается от  $3.3$  до  $2.95 \text{ г/см}^3$ . Следовательно, меньшие вариации плотности в других слоях могут не приниматься во внимание при моделировании. Другими словами, у нас нет информации о распределении небольших изменений плотности в коре, но у нас есть косвенные признаки проявления плотностных изменений в верхней мантии. Подход к приближению модели должен быть

выполнен в этом слое при постоянной плотности, зафиксированной в других слоях. Поиск схожести модели будет осуществляться путем изменения размера предполагаемых серпентинизированных блоков. Использование в расчетах моделирования изменений плотности с меньшими вариациями значений в земной коре является, по нашему мнению, менее оправданным подходом для решения задачи в котловине Нансена.

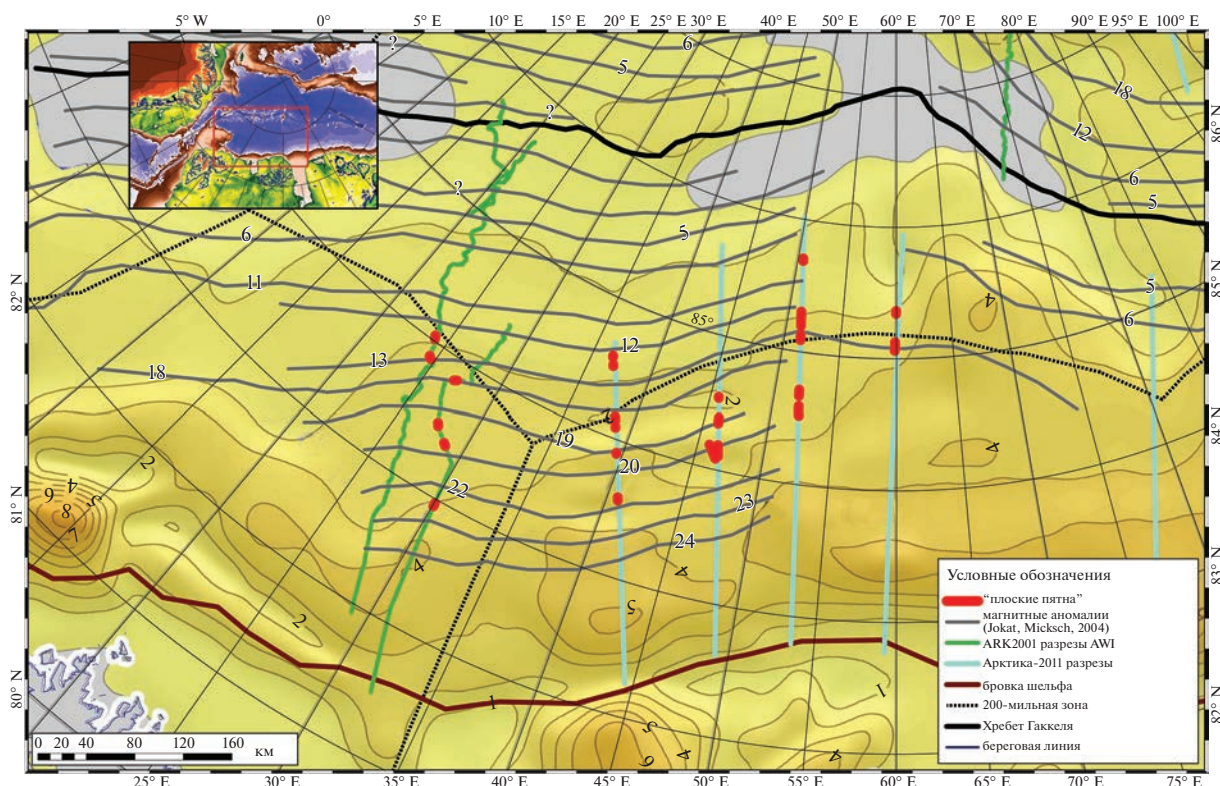
## РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ И ИХ ПЕРВИЧНАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

### *Пространственное распределение “плоских пятен”*

Положение аномалий “плоское пятно” вдоль сейсмических разрезов показано на карте (рис. 6) с мощностью осадочного чехла в качестве топографической основы [Petrov et al., 2016]. В пределах изученных разрезов мы выявили 22 “плоских пятна”, которые более или менее компактно сосредоточены в полосе между магнитными аномалиями C20 ( $\sim 43 \text{ Ma}$ ) и C12 ( $\sim 33 \text{ Ma}$ ) (см. рис. 6). Этот возрастной диапазон фундамента (охватывающий средний и поздний эоцен) указывает на целесообразность поиска признаков изменения тектонического режима как возможной причины формирования региональных структур фундамента в это время. В районах вблизи континентального склона, где толщина осадочного чехла составляет более 3 км, в сейсмических данных проекта Арктика-2011 “плоские пятна” не были обнаружены.

### *Морфометрические параметры плоских пятен*

В изученных разрезах обнаружено 22 аномалии “плоское пятно”, что недостаточно для надежных статистических оценок морфометрических свойств, однако некоторые выводы сделать можно. При построении 2D кросс-корреляционных диаграмм (рис. 7), масштабирование размера символа (кружок) по значениям третьего параметра дает дополнительную информацию. Меньшие значения гравитационных аномалий Буге около “плоских пятен” указывают на уменьшение плотности фундамента при более широких аномалиях сейсмической записи, показанных масштабированием символов (см. рис. 7а). Это указывает на больший объем накопленного газа из-за развития серпентинизации ультраосновных пород, что приводит к снижению их плотности. Более низкий перепад высот поднятий фундамента (разница между локальными максимумами и минимумами фундамента) при меньших значениях аномалий Буге (см. рис. 7а) может быть объяснен развитием объема переработки верхней мантии и увеличением площади, вовлеченной в серпентинизацию. Сравнение значений аномального магнитного поля  $\Delta T_a$  с шириной “плоского



**Рис. 6.** Пространственное распределение аномалий “плоское пятно” в котловине Нансена и оси линейных магнитных аномалий, по [Jokat, Micksch, 2014]. Мощность осадочного чехла (км) использована в качестве топоосновы, по [Petrov et al., 2016].

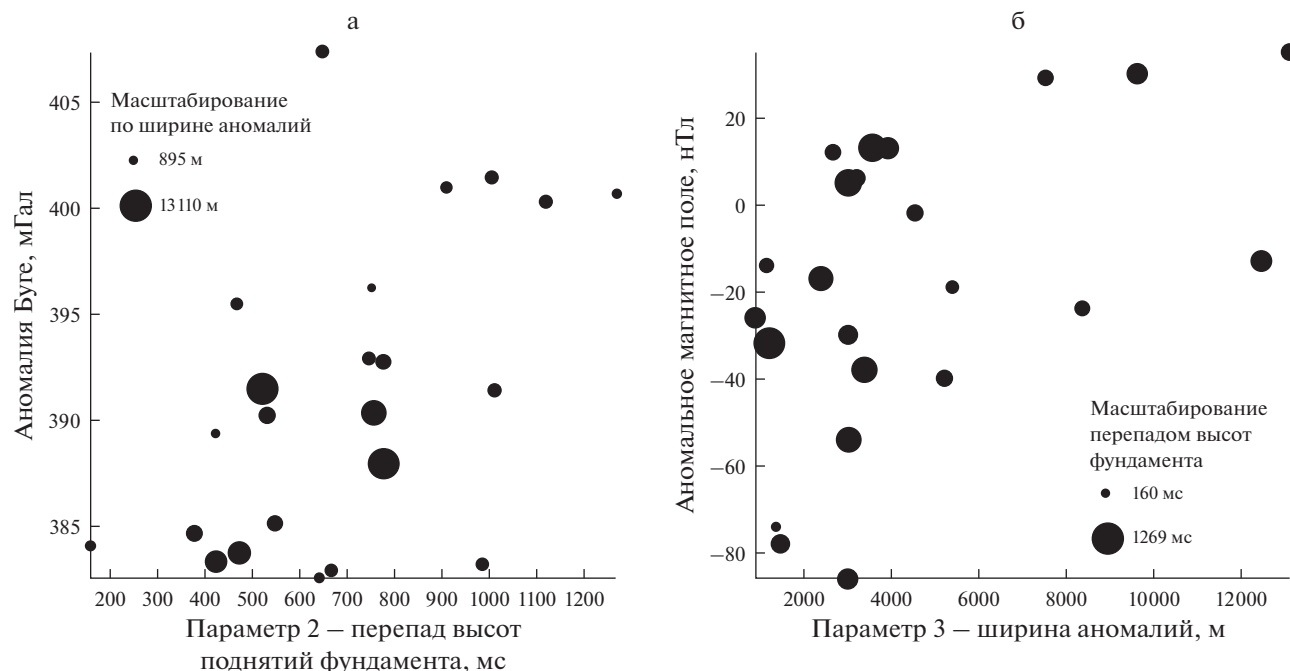
пятна” (см. рис. 7б) показывает слабую тенденцию его роста и увеличение аномалий в положительном диапазоне значений (вероятно, имеющих возраст эпохи Брюнес и наложенных на первичную линейную структуру аномалий), поскольку газовыделяющая серпентинизация сопровождается образованием магнитных минералов [Астафурова и др., 1996]. На рис. 7б также показан переход отрицательных аномалий к положительным значениям с увеличением ширины “плоских пятен”. Масштабирование по амплитуде поднятий фундамента показывает, что образование широких “плоских пятен” приводит к меньшей разнице между неровностями нижежащего фундамента. В первую очередь это можно было бы интерпретировать как результат эволюции процесса серпентинизации.

Данные рис. 8 также показывают имеющие физический смысл корреляции морфометрических параметров. Чем меньше перепад высот поднятий фундамента, тем мощнее отложения между фундаментом и аномалиями “плоских пятен” и больше их ширина, показанная масштабированием символов на рис. 8а и масштабированием перепадом высот фундамента на рис. 8б. Ключевым моментом является то, что развитая серпентинизация приводит к большему выделению газа

и сглаженным перепадам фундамента, вероятно, из-за расширения области вокруг первичной протрузии около центра серпентинизации. Следует также отметить, что все аномалии “плоских пятен” в основном расположены в узком диапазоне значений аномалии Буге 380–390 мГал (рис. 9).

Параметр 4 – двойное время пробега до аномалии от морского дна или мощность осадков над аномалией – практически постоянен в пространстве около 22 обнаруженных аномалий и составляет  $490 \pm 100$  мс при значительном изменении мощности осадков под “плоскими пятнами” (от 378 до 1562 мс). Полагая, что скорость сейсмических Р-волн в верхней части разреза составляет 1600 м/с, средние значения параметра 4 составят 390 м. Постоянная глубина аномалий может быть объяснена вертикальной миграцией свободного газа к основанию зоны стабильности газогидратов, где он формирует флюидоупор и накапливается в нем. Следуя данным авторов работы [Wallman et al., 2012], прогнозируемая толщина зоны стабильности слоя газогидрата в исследуемом районе составляет 370–400 м, что совпадает с наблюдаемой глубиной аномалий.

Масштабирование символов положений аномалий шириной “плоского пятна” (см. рис. 9) показывает, что этот параметр увеличивается к



**Рис. 7.** Кросс-корреляция значений геофизических полей и морфометрических параметров аномалий “плоское пятно”.

а — аномалии Буге, по [Balmino et al., 2012], и перепад высот поднятий фундамента; б — аномальное магнитное поле  $\Delta T_a$ , по [Maus et al., 2009], и ширина плоских пятен. Здесь и на рис. 8 линейное масштабирование символов сделано по параметру 3 (для а — ширина аномалий) и параметру 2 (для б — перепад высот фундамента). Минимальные и максимальные размеры символов (черные кружки) имеют условные значения.

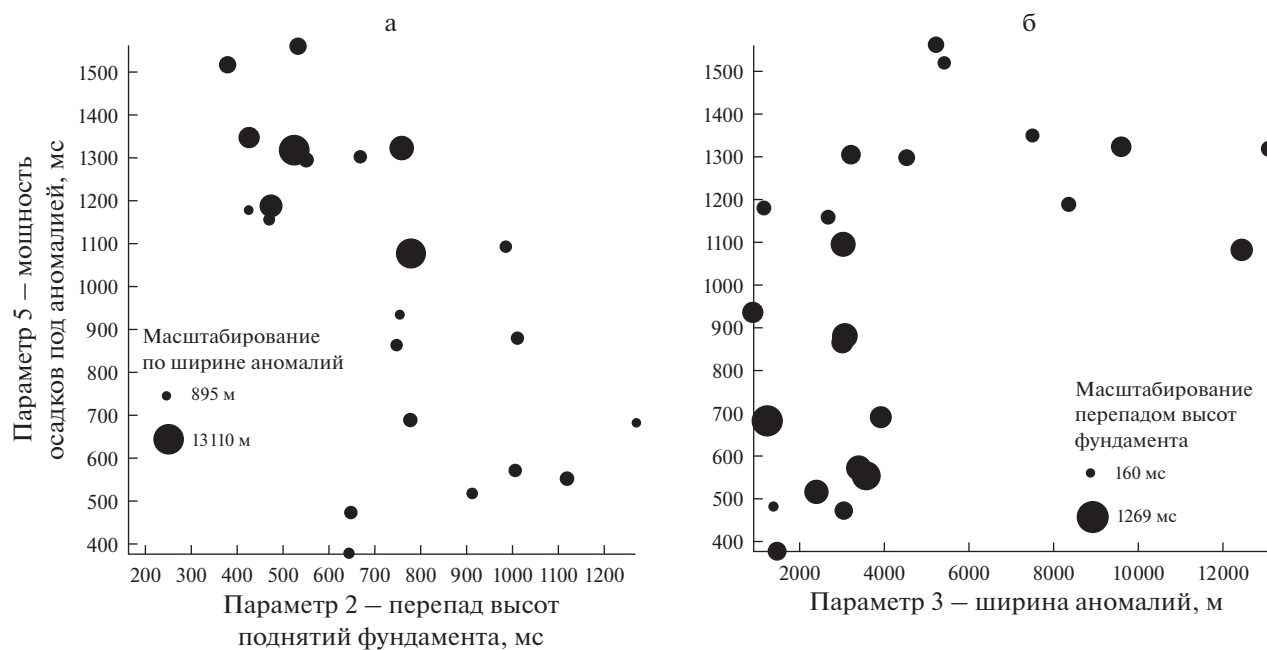
востоку в пределах котловины Нансена. Это может свидетельствовать о более интенсивном накоплении газа в восточных аномалиях, а также о большем количестве газа под пятнами в осадочной толще. Основываясь на имеющихся данных, трудно сделать вывод, что это является результатом увеличения области серпентинизированных ультраосновных пород.

#### *Двухмерное гравитационное моделирование вдоль профиля Арктика-2011-03*

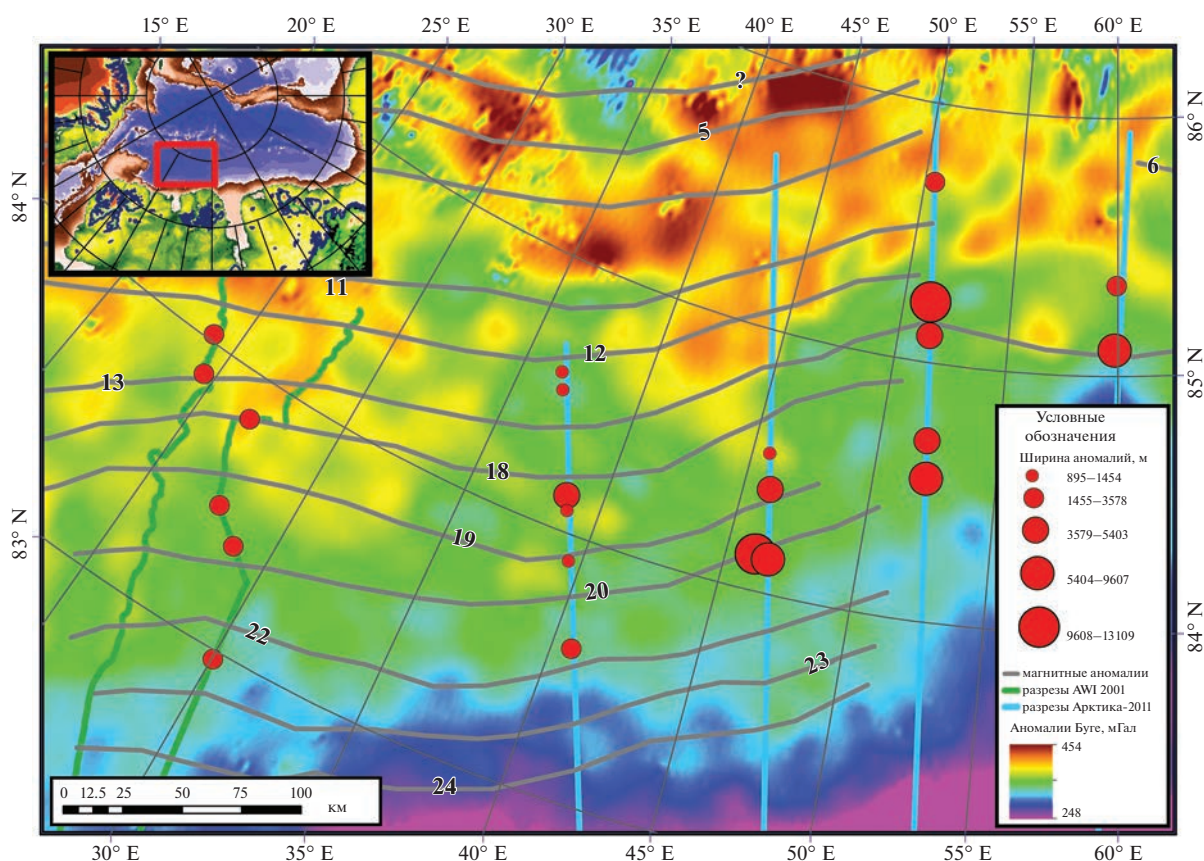
Результаты моделирования показаны на рис. 10. Модельные расчеты четырех слоев с постоянной плотностью в верхней мантии  $3.30 \text{ г/см}^3$ , исключая серпентинизированные блоки с плотностью  $2.95 \text{ г/см}^3$  (см. рис. 10а), дают более высокое (на 8–12 мГал) расчетное поле относительно наблюдаемого поля в областях максимумов акустического фундамента (см. рис. 10а). Чтобы компенсировать различия, блоки с плотностью  $2.95 \text{ г/см}^3$ , типичные для серпентинизированной мантии с пониженной плотностью [Физические ..., 1984], были включены в модель с использованием интерактивного подбора, что позволило достичь расхождения в  $\sim 1 \text{ мГал}$  (или меньше) между результатом модели и наблюдаемым гравитационным полем. Три границы, которые были измере-

ны по сейсмическому разрезу и заданы для нижней части кристаллической коры с постоянной толщиной 4000 м, остаются неизменными: морское дно, акустический фундамент и Мохо. Топография Мохо может повлиять на моделирование, но данных прямых измерений ее глубины нет. Поэтому была задана постоянная толщина кристаллической коры. В результате включения в модель ниже Мохо блоков с плотностью  $2.95 \text{ г/см}^3$  максимальная разница между наблюдаемым и расчетным полями составляет  $\pm 0.8 \text{ мГал}$ . Этот способ минимизации различий предпочтительнее моделирования изменений плотности коры, поскольку серпентинизация верхней мантии рассматривается как основной процесс, объясняющий более широкие аномалии “плоских пятен” над поднятиями фундамента, превышающими типичные перепады их высот, и связанные с более низкими значениями аномалий Буге (см. рис. 7а). Кроме того, наличие вертикальных смещений в осадочном чехле (см. рис. 4) подтверждает предположение о расширении объема в области серпентинизированных блоков.

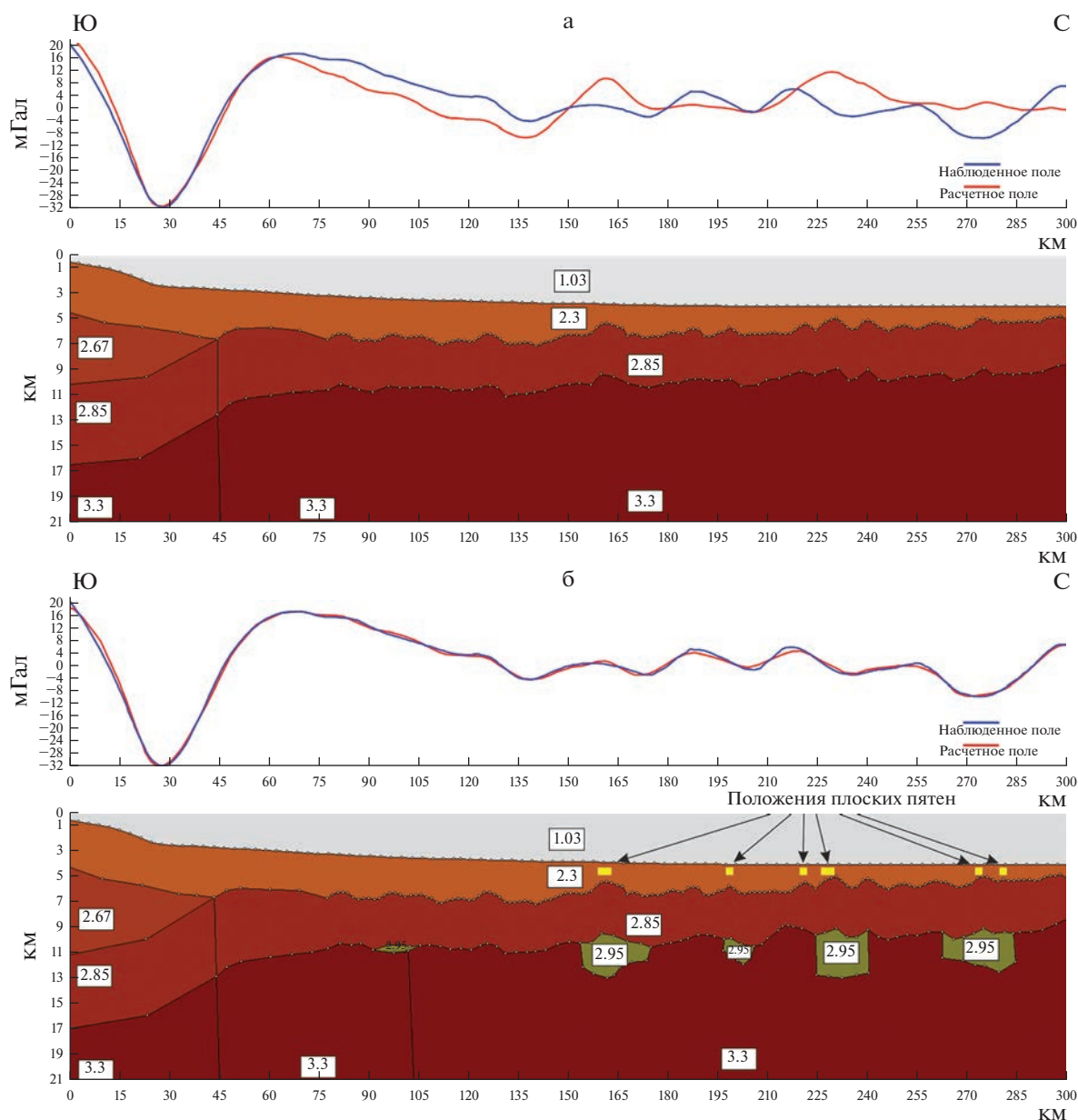
Сравнение результатов моделирования вдоль разреза Арктика-2011-03 (см. рис. 10) с положением “плоских пятен” в осадочном чехле показывает, что они в основном сосредоточены над поднятиями акустического фундамента, прямое гравита-



**Рис. 8.** Кросс-корреляция значений геофизических полей и морфометрических параметров аномалий “плоское пятно”. а — перепад высот поднятий фундамента и мощность осадочного чехла под аномалиями; б — ширина плоских пятен и мощность осадочного чехла под аномалиями.



**Рис. 9.** Пространственное распределение аномалий “плоское пятно” с линейным масштабированием символов (красные кружки) по параметру 3 (ширина аномалии). Положение осей линейных магнитных аномалий показано по [Jokat, Micksch, 2004]. Аномалии Буге приведены по [Balmipo et al., 2012]. Условные минимальные и максимальные размеры символов не соответствуют реальным размерам параметра ширины в масштабе карты.



**Рис. 10.** Результаты двухмерного гравитационного моделирования вдоль сейсмического разреза Арктика-2011-03. а – графики наблюдаемой гравитационной аномалии в свободном воздухе [Balmino et al., 2012] и расчетного аномального поля от 4-х-слойной плотностной модели: водный слой, осадочный чехол от дна до акустического фундамента, выявленного по сейсмическим данным, слой кристаллической коры с постоянной мощностью 4000 м и верхняя мантия; б – та же конфигурация слоев с добавлением блоков верхней мантии с пониженной плотностью, обеспечивающих оптимальную сходимость между наблюдаемым и расчетным полем и положение плоских пятен, выявленных на сейсмических данных. Для каждого слоя и блока показаны значения плотности ( $\text{г/см}^3$ ).

ционное воздействие от которого было рассчитано с учетом блоков верхней мантии с плотностью  $2.95 \text{ г/см}^3$ . Сравнение результатов расчетного гравитационного поля с положением аномалий “плоское пятно” согласуется с предположениями об их происхождении в результате серпентинизации, даже при отсутствии подтверждения бурением флюидонасыщенного комплекса пород.

## ДИСКУССИЯ И ГЕОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Многоканальные сейсмические данные в сочетании с 2D-гравитационным моделированием и данными магнитных изохрон позволили смоделировать структуру и эволюцию фундамента котловины Нансена со значительной ролью серпентинизированного слоя верхней ман-

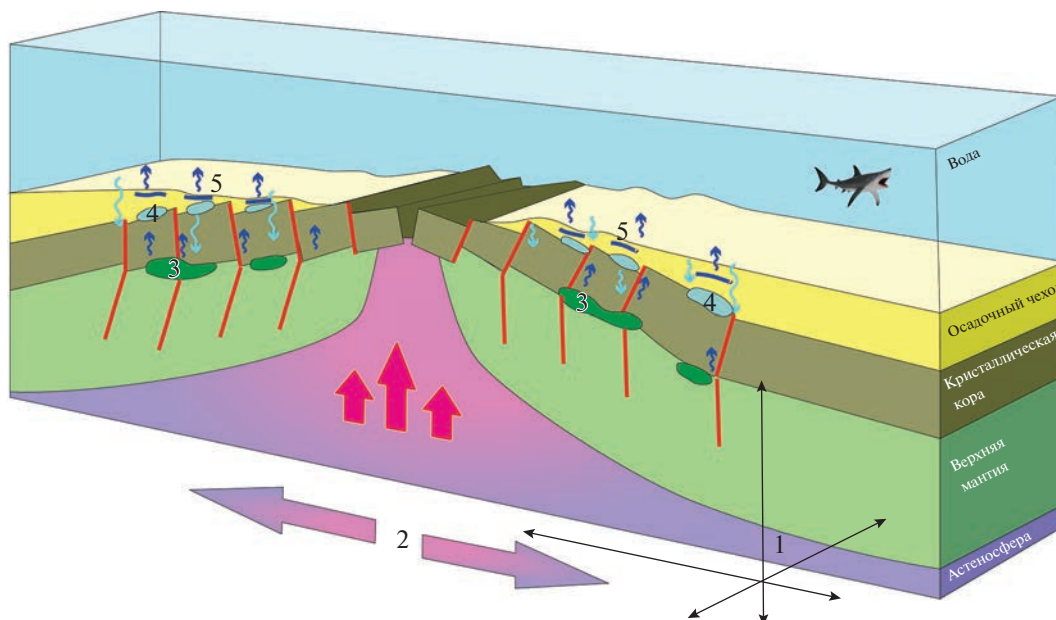
тии с плотностью  $2.95 \text{ г/см}^3$ . Флюиды или свободный газ также могут мигрировать из глубоких осадочных слоев в локальных депрессиях к верхним частям поднятий фундамента. Глубинные осадочные комплексы могут содержать органический углерод, который является основой для образования метана, но в этом случае следует рассматривать типичные условия давления и температуры для образования углеводородов, чтобы объяснить появление газа, что является сомнительным для района исследований. В настоящее время о появлении типичных скоплений углеводородов в областях стандартной океанической коры на расстоянии  $>150 \text{ км}$  от краев шельфа почти ничего не известно.

Аномалии “плоских пятен” на сейсмических разрезах, которые имеют флюидное происхождение и залегают ниже морского дна на глубине зоны стабильности газогидратов, могут быть объяснены серпентинизацией пород верхней мантии. Маловероятно, что неровная кровля литологически неоднородных обломочных отложений является горизонтальной границей, образующей ловушку для флюида и аномалию “плоского пятна”: это может быть физическая граница подошвы зоны стабильности газогидратов, которая может располагаться в части разреза без четкой слоистости и поперек нее. Процесс серпентинизации сопровождается образованием флюидов, потерей плотности и вертикальным смещением блоков земной коры, определяемым по сдвигам фаз рефлекторов в сейсмическом разрезе, и образованием разломов в осадочном чехле. Наличие этих мантийных зон подтверждается 2D-гравитационным моделированием (см. рис. 10б), результаты которого совпадают с пространственным распределением “плоских пятен” вдоль разреза. Эти данные в изученной области могут указывать на современную внутриплитную тектоническую активность, которая делает возможным разломообразование и доступ воды к верхней мантии. Согласно [Rajan et al., 2012], аналогичные результаты получены в результате формирования разломов срыва в мантии на восточном фланге хребта Книповича. Эти срывы могут быть объяснены реконфигурацией оси рифта при наличии сдвиговых компонент движений тектонических плит его обрамления [Соколов и др., 2017]. По данным работы [Kandilarov et al., 2010], низкие сейсмические скорости верхней мантии наблюдаются в связи с зонами серпентинизации, локальными поднятиями фундамента и аномалиями сейсмических разрезов, характерными для присутствия флюидов в осадочном чехле с общей мощностью до  $2.5 \text{ с}$  двойного времени пробега. Стоит отметить, что срывы выходят на поверхность кристаллической

коры в области фундамента с самым медленным спредингом (полускорости  $\sim 5 \text{ мм/год}$ ) [Kandilarov et al., 2008]. Среднее расстояние между аномалиями C12 и C20 в котловине Нансена составляет  $\sim 100 \text{ км}$  (см. рис. 6). Это означает, что средние полускорости спрединга составляли  $\sim 10 \text{ мм/год}$  за период от 43 до 33 млн лет. Однако распределение индексированных магнитных аномалий в течение этого периода неравномерно, что указывает на возможные значительные отклонения от средних значений скоростей в котловине.

Согласно данным сейсмотомографии по Р-волнам [Яковлев и др., 2012], Арктический регион, хребет Гаккеля и котловина Нансена являются областями с неоднородной структурой мантии. В диапазоне глубин от 200 до 400 км наблюдаются отрицательные аномалии скорости, которые встречаются в районе нашего исследования. Далее к востоку от долготы  $\sim 70^\circ$  в.д. отрицательные аномалии на этих глубинах сменяются положительными, обозначая, таким образом, смену в реологическом состоянии мантии по сравнению с менее глубокими слоями ( $<200 \text{ км}$ ). Вероятно, что это контрастное состояние под кайнозойской литосферой котловины Нансена также существует и в земной коре из-за перехода от амагматического к магматическому режиму в восточном направлении вдоль хребта Гаккеля на долготах от  $\sim 40^\circ$  до  $\sim 65^\circ$  восточной долготы в соответствии с геохимией базальтов [Michael et al., 2003]. В районе  $\sim 85^\circ$  в.д. это контрастное состояние выражается в обширном поле магматических пород, формирование которых сопровождалось кластером землетрясений 1999 г. [Schlindwein, 2012]. Эти данные подтверждают крайне неоднородную реологию мантии под упругой литосферой в исследуемой области от  $\sim 40^\circ$  до  $\sim 60^\circ$  в.д. (см. рис. 1), которая может влиять на внутриплитные тектонические процессы при ее движении над неоднородностями.

Согласно различным геофизическим данным, внутриплитные тектонические движения блоков фундамента создают последовательную причинно-следственную связь процессов, имеющих место внутри расслоенной литосферы с блоковым строением (рис. 11), и в результате приводящих к образованию “плоских пятен”: 1) контрастное горизонтальное и вертикальное реологическое состояние мантии; 2) переменная во времени и неоднородная динамика плит с горизонтальными и вертикальными перемещениями отдельных блоков охлажденной литосферы и усилением макротрещиноватости в виде тектонических срывов; 3) проникновение воды вдоль разломов, серпентинизация пород верхней мантии и возникновение зон снижения их плотности; 4) деформа-



**Рис. 11.** Непротиворечивая причинно-следственная связь процессов, происходящих внутри расслоенной литосферы с блоковым строением.

1 – контрастное по вертикали и горизонтали реологическое состояние мантии; 2 – динамика плит с вертикальной и горизонтальной компонентами движения; 3 – проникновение воды по разломам, уменьшение плотности блока в верхней мантии при серпентинизации; 4 – вертикальный подъем блоков фундамента, деформации осадочного чехла и генерация флюидов; 5 – приповерхностное накопление флюидов, образование аномалий сейсмической записи и прорыв флюидов в водную толщу.

ции осадочного чехла, вызванные вертикальным подъемом блоков фундамента, и образование флюидов; 5) накопление флюидов в приповерхностном осадочном чехле, изредка проникающих в водную толщу, и формирование сейсмических аномалий типа “плоское пятно” [Соколов, 2017, 2018].

“Плоские пятна” были выявлены в области с узким возрастным диапазоном фундамента 43–33 млн лет. Возраст 33 млн лет соответствует началу отделения Гренландии от Шпицбергенской плиты [Engen et al., 2008]. Подобные аномалии не наблюдаются над более молодым фундаментом в пределах изученной котловины Нансена. Это показывает, что структура океанического фундамента до процессов раскола происходила в благоприятных условиях для образования серпентинизированных блоков в верхней мантии, что приводит к образованию газонасыщенной среды и отображается в виде “плоских пятен” в сейсмической записи. Это может указывать на изменение параметров тектонического режима после раскола.

## ВЫВОДЫ

1. Сейсмические аномалии типа “плоское пятно”, наблюдаемые в котловине Нансена, имеют флюидное происхождение в соответствии со следующими сейсмическими признаками: отрица-

тельная полярность сейсмического сигнала, отличная от отражений морского дна; плавная горизонтальная ориентация аномалий и их положение внутри осадочного комплекса, не связанное с рефлектором, обусловленным сменой литологии. Это можно интерпретировать как подошву зоны стабильности газогидратов, улавливающей свободный газ. Глубина кровли аномалий под морским дном имеет практически постоянное значение  $490 \pm 100$  м ( $\sim 390$  м) и расположена в средней части сейсмического комплекса NB-4. Это указывает на подъем газов из фундамента к общему приповерхностному флюидоупору с различных глубин акустического фундамента. Глубина аномалий под морским дном соответствует теоретической мощности зоны стабильности газогидратов в исследуемом регионе. Ширина аномалий с газовыми скоплениями увеличивается в восточном направлении.

2. Аномалии “плоское пятно” встречаются в основном в полосе между магнитными аномалиями спредингового фундамента C20 и C12. Никаких аномалий не наблюдается в верхней части осадочного чехла за пределами этой полосы, над более древним фундаментом, где мощность осадков превышает 3 км, а также над фундаментом моложе C12.

3. Серпентинизация ультраосновных пород верхней мантии представляет собой геохимический процесс, который может объяснить образование и накопление метана, наблюдаемые в сейсмических данных, использованных в настоящей работе, а также вертикальные перемещения блоков фундамента из-за уменьшения плотности и расширения серпентинизированной породы.

4. Сравнение морфометрических характеристик “плоских пятен” и аномалий Буге показывает, что эволюция процессов серпентинизации, выявленная на основе этого подхода, привела к увеличению накопления газа в более широких “плоских пятнах” и уменьшению амплитуд перепада высот поднятий фундамента. Это происходит, вероятно, из-за расширения области вокруг первичного центра серпентинизации с локальным уменьшением плотности верхней мантии, увеличением общей мощности отложений под широкими “плоскими пятнами” и их положением над преимущественно положительными магнитными аномалиями фундамента.

5. Результаты гравитационного моделирования совпадают с наблюдаемым полем, если слой кристаллической коры имеет постоянную толщину 4000 м и плотность 2.85 г/см<sup>3</sup>. В верхней мантии с нормальной плотностью 3.3 г/см<sup>3</sup> ниже поднятий акустического фундамента присутствуют блоки с плотностью 2.95 г/см<sup>3</sup>.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны анонимным рецензентам за их замечания, которые помогли улучшить последнюю версию рукописи. Авторы благодарят А.А. Булычева и А.Н. Зайцева (Московский государственный университет, кафедра геофизических методов исследования земной коры) за возможность 2D-гравитационного моделирования в программном обеспечении TG-2D.

Работа была выполнена в сотрудничестве Геологического института Российской академии наук (ГИН РАН) и Центра полярных и морских исследований Института Гельмгольца имени Альфреда Вегенера (AWI). Авторы хотели бы поблагодарить компанию Emerson E&P Software, Emerson Automation Solutions, предоставившую лицензию в рамках Академической программы Emerson. Мы также благодарны К.О. Добролюбовой за современное исполнение концептуального рисунка. Мы хотели бы поблагодарить Российский Федеральный геологический фонд (RFGF) (<https://rfgf.ru>) за доступ к сейсмическим данным в Северном Ледовитом океане для проведения исследований. Данные, использованные в этом исследовании, доступны в Фонде при наличии обоснованного запроса.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Данная работа выполнена при поддержке темы государственного задания Геологического института РАН FMUN-2019-0076. Первичная обработка сейсмических данных выполнена в рамках гранта РФФИ № 18-05-70040.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Арктический бассейн (геология и морфология) / Под ред. В.Д. Каминского, А.Л. Пискарева, В.А. Поселова. СПб.: ВНИИОкеангеология, 2017. 291 с.

Астафурова Е.Г., Городницкий А.М., Лукьянов С.В., Мащенко С.П. Природа магнитных аномалий и строение океанической коры Срединно-Атлантического хребта и прилегающих котловин в пределах Канаро-Багамского геотраверса // Природа магнитных аномалий и строение океанической коры / Под ред. А.М. Городницкого. М.: Изд-во ВНИРО, 1996. С. 171–202.

Астафурова Е.Г., Гуревич Н.И., Даниэль Е.Д., Мащенко С.П. Сопоставление особенностей аккреции океанической коры при низкоскоростном и сверхнизкоскоростном спрединге // Российский журнал наук о Земле. 2000. Т. 2. № 3. С. 295–301.

Баранов Б.В., Лобковский Л.И., Дозорова Д.А., Цуканов Н.В. Система разломов, контролирующая метановые сипы на шельфе моря Лаптевых // Докл. РАН. 2019. Т. 486. № 3. С. 354–358.

<https://doi.org/10.31857/0869-56524863354-358>

Булычев А.А., Зайцев А.Н. Программа для интерактивного двухмерного подбора плотностной среды по аномальному гравитационному полю // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2008611947. Выдано 18.04.2008.

Бургуто А.Г., Журавлев В.А., Заварзина Г.А., Зинченко А.Г. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Северо-Карско-Баренцевоморская. Лист S-(36), 37 – Баренцево море (зап., центр. части). Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2016. 144 с.

Дмитриев Л.В., Базылев Б.А., Силантьев С.А. и др. Образование водорода и метана при серпентинизации мантийных гипербазитов океана и происхождение нефти // Российский журнал наук о Земле. 1999. Т. 1. № 6. С. 511–519.

<https://doi.org/10.2205/2000ES000030>

Карта дочетвертичных образований. Т-37-40 (Земля Франца-Иосифа, южные острова). Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 1 000 000 (новая серия). Лист 1 / Ред. Б.Г. Лопатин. СПб.: ВНИИМоргео, МАГЭ, ПМГРЭ, 2004.

Никишин А.М., Малышев Н.А., Петров Е.И. Основные проблемы строения и истории геологического развития Арктического океана // Вестник Российской Академии наук. 2020. Т. 90. № 5. С. 434–446. <https://doi.org/10.1134/S101933162003003X>

- Соколов С.Ю. Деформации осадочного чехла Экваториальной Атлантики и их сопоставление с геофизическими полями // Геотектоника. 2017. № 1. С. 81–96.
- Соколов С.Ю., Абрамова А.С., Мороз Е.А., Зарайская Ю.А. Амплитуды дизъюнктивных нарушений флангов хребта Книповича (Северная Атлантика) как индикатор современной геодинамики региона // Геодинамика и тектонофизика. 2017. Т. 8. № 4. С. 769–789.
- Соколов С.Ю. Тектоника и геодинамика Экваториального сегмента Атлантики // Труды ГИН РАН. Вып. 618. М.: Научный мир, 2018. 269 с.
- Соколов С.Ю., Гейсслер В.Х., Абрамова А.С. Плоские пятна в котловине Нансена, связанные с ультрамедленным спредингом и серпентинизацией // Материалы XXIII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Т. II. М.: ИО РАН, 2019. С. 190–194.
- Старцева К.Ф., Никишин А.М., Малышев Н.А. и др. Геологическая и геодинамическая реконструкция Восточно-Баренцевского мегабассейна на основе анализа регионального сейсмического профиля 4-AP // Геотектоника. 2017. № 4. С. 51–67.
- Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика). Справочник геофизика / Ред. Н.Б. Дортман. М.: Недра, 1984. 455 с.
- Хуторской М.Д., Ахмедзянов В.Р., Ермаков А.В. и др. Геотермия арктических морей // Тр. ГИН РАН. Вып. 605. М.: ГЕОС, 2013. 232 с.
- Яковлев А.В., Бушенкова Н.А., Кулаков И.Ю., Добрецов Н.Л. Структура верхней мантии Арктическом регионе по данным региональной сейсмотомографии // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 10. С. 1261–1272.
- Backus M.M., Chen R.L. Flat spot exploration // Geophysical Prospecting. 1975. V. 23. Iss. 3. P. 533–577.
- Balmino G., Vales N., Bonvalot S., Briaies A. Spherical harmonic modeling to ultra-high degree of Bouguer and isostatic anomalies // J. Geod. 2012. V. 86. P. 499–520.
- Baturin D., Fedukhina T., Savostin L., Yunov A. A geophysical survey of the Spitsbergen margin and surrounding areas // Mar. Geophys. Res. 1994. V. 16. P. 463–484.
- Bougault H. Hydrogène et Méthane hydrothermal: Enjeux scientifiques Une ressource potentielle nouvelle? // Mines et Carrières. Industrie Minérale. 2012. № 196. P. 73–80.
- Castro C.F., Knutz P.C., Hopper J.R., Funck T. Depositional evolution of the western Amundsen Basin, Arctic Ocean: Paleooceanographic and tectonic implications // Paleoceanogr. Paleoclimatol. 2018. V. 33(12). P. 1357–1382.
- Charlou J.L., Fouquet Y., Bougault H. et al. Intense CH<sub>4</sub> plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15°20' N fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge // Geochim. Cosmochim. Acta. 1998. V. 62(13). P. 2323–2333.
- Cherkashev G.A., Gusev E.A., Zhirnov E.A. et al. The Knipovich Ridge Rift Zone: Evidence from the Knipovich-2000 Expedition // Dokl. Earth Science. 2001. V. 378. P. 420–423.
- Curewitz D., Okino K., Asada M. et al. Structural analysis of fault populations along the oblique, ultra-slow spreading Knipovich Ridge, North Atlantic Ocean, 74°30' N–77°50' N // J. Struct. Geol. 2010. V. 32. P. 727–740.
- Czuba W. 2.5-D seismic tomographic modelling of the crustal structure of north-western Spitsbergen based on deep seismic soundings // Mar. Geophys. Res. 2007. V. 28. P. 213–233.
- Delescluse M., Chamot-Rooke N. Serpentinization pulse in the actively deforming Central Indian Basin // Earth Planet. Sci. Lett. 2008. V. 276. P. 140–151.
- Dick H., Lin J., Schouten H. An ultraslow-spreading class of ocean ridge // Nature. 2003. V. 426. P. 407–412.
- Edwards M.H., Kurras G.J., Tolstoy M. et al. Evidence of Recent Volcanic Activity on the Ultra-Slow Spreading Gakkel Ridge // Nature. 2001. V. 409. P. 808–812.
- Engen Ø., Faleide J.I., Dyreng T.K. Opening of the Fram Strait gateway: A review of plate tectonic constraints // Tectonophysics. 2008. V. 450. P. 51–69.
- Engen Ø., Gjengedal J.A., Faleide J.I. et al. Seismic stratigraphy and sediment thickness of the Nansen Basin, Arctic Ocean // Geophys. J. Int. 2009. V. 176. P. 805–821.
- Faust L.Y. Seismic velocity as a function of depth and geologic time // Geophysics. 1951. V. 16. № 2. P. 192–206.
- Gardner G.H.F., Gardner L.W., Gregory A.R. Formation velocity and density – the diagnostic basics for stratigraphic traps // Geophysics. 1974. V. 39. № 6. P. 770–780.
- Geissler W.H., Jokat W. A geophysical study of the northern Svalbard continental margin // Geophys. J. Int. 2004. V. 158. P. 50–66.
- Hegewald A., Jokat W. Relative sea level variations in the Chukchi region – Arctic Ocean – since the late Eocene // Geophys. Res. Lett. 2013. V. 40. P. 803–807. <https://doi.org/10.1002/GRL.50182>
- Hermann T., Jokat W. Crustal structures of the Boreas Basin and the Knipovich Ridge, North Atlantic // Geophys. J. Int. 2013. V. 193. P. 1399–1414. <https://doi.org/10.1093/gji/ggt048>
- Jackson H.R., Johnson G.L., Sundvor E., Myhre A.M. The Yermak Plateau—formed at a triple junction // J. Geophys. Res. 1984. V. 89. P. 3223–3232.
- Judd A.G., Hovland M. Seabed Fluid Flow: The Impact on Geology, Biology, and the Marine Environment. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 493 p.
- Johnson J.E., Mienert J., Plaza-Faverola A. et al. Abiotic methane from ultraslow-spreading ridges can charge Arctic gas hydrates // Geology. 2015. V. 43(5). P. 371–374.
- Jokat W., Micksch U. Sedimentary structure of the Nansen and Amundsen basins, Arctic Ocean // Geophys. Res. Lett. 2004. V. 31. L02603. <https://doi.org/10.1029/2003GL018352>
- Jokat W., Weigelt E., Kristoffersen Y. et al. New geophysical results from the south-western Eurasian Basin (Morris Jesup Rise, Gakkel Ridge, Yermak Plateau) and the Fram Strait // Geophys. J. Int. 1995. V. 123. P. 601–610.
- Jokat W., Ritzmann O., Schmidt-Aursch M.C. et al. Geophysical evidence for reduced melt production on the Arctic

- ultraslow Gakkel mid-ocean ridge // *Nature*. 2003. V. 423. P. 962–965.
- Jakobsson M., Mayer L., Coakley B. et al.* The International Bathymetric Chart of the Arctic Ocean (IBCAO) Version 3.0 // *Geophys. Res. Lett.* 2012. V. 39(12). L12609. P. 1–6.
- Kandilarov A., Mjelde R., Okino K., Murai Y.* Crustal structure of the ultra-slow spreading Knipovich Ridge, North Atlantic, along a presumed amagmatic portion of oceanic crustal formation // *Mar. Geophys. Res.* 2008. V. 29. P. 109–134.
- Kandilarov A., Landa H., Mjelde R. et al.* Crustal structure of the ultra-slow spreading Knipovich Ridge, North Atlantic, along a presumed ridge segment center // *Mar. Geophys. Res.* 2010. V. 31. P. 173–195.
- Keir R.S., Greinert J., Rhein M. et al.* Methane and methane carbon isotope ratios in the Northeast Atlantic including the Mid-Atlantic Ridge (50° N) // *Deep-Sea Res. I*. 2005. V. 52. P. 1043–1070.  
<https://doi.org/10.1016/j.dsr.2004.12.006>
- Klein E.M.* Earth science: Spread thin in the Arctic, News and Views // *Nature*. 2003. V. 423. P. 932–933.
- Kuo B.Y., Forsyth D.W.* Gravity Anomalies of the Ridge-Transform System in the South Atlantic between 31° and 34.5° S: upwelling centers and variations in crustal thickness // *Mar. Geophys. Res.* 1988. V. 10. P. 205–232.
- Ljones F., Kuwano A., Mjelde R., Breivik A., Shimamura H.* Crustal transect from the North Atlantic Knipovich Ridge to the Svalbard Margin west of Hornsund // *Tectonophysics*. 2004. V. 378. P. 17–41.  
<https://doi.org/10.1016/j.tecto.2003.10.003>
- Lutz R., Franke D., Berglar K., Heyde I., Schreckenberger B., Klitzke P., Geissler W.H.* Evidence for mantle exhumation since the early evolution of the slowspreading Gakkel Ridge, Arctic Ocean // *J. Geodyn.* 2018. V. 118. P. 154–165.
- Maus S., Barckhausen U., Berkenbosch H. et al.* EMAG2: A 2-arc-minute resolution Earth Magnetic Anomaly Grid compiled from satellite, airborne and marine magnetic measurements // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. G3. 2009. V. 10. № 8. P. 1–12.  
<https://doi.org/10.1029/2009GC002471>
- Michael P.J., Langmuir C.H., B. Dick H.J. et al.* Magmatic and amagmatic seafloor generation at the ultraslow-spreading Gakkel ridge, Arctic Ocean // *Nature*. 2003. V. 423. P. 956–961.
- Moore T.E., Pitman J.K.* Geology and petroleum potential of the Eurasia Basin // *Geol. Soc. Mem.* 2011. V. 35. P. 731–750.
- Myhre A.M., Thiede J., Firth J.V. et al.* Site 911. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports. 1995. V. 151. P. 271–318.
- Nikishin A.M., Gaina C., Petrov E.I. et al.* Eurasia Basin and Gakkel Ridge, Arctic Ocean: Crustal asymmetry, ultra-slow spreading and continental rifting revealed by new seismic data // *Tectonophysics*. 2017. V. 746. № 10. P. 64–82.
- Okino K., Curewitz D., Asada M. et al.* Preliminary analysis of the Knipovich Ridge segmentation: influence of focused magmatism and ridge obliquity on an ultraslow spreading system // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2002. V. 202. P. 275–288.
- Oufi O., Cannat M., Horen H.* Magnetic properties of variably serpentinized abyssal peridotites // *Journal of Geophysical Research*. 2002. V. 107. № B5. 2095.  
<https://doi.org/10.1029/2001JB000549>
- Petrov O., Morozov A., Shokalsky S., Kashubin S., Artemieva I., Sobolev N., Petrov E., Ernst R., Sergeev S., Smelror M.* Crustal structure and tectonic model of the Arctic region // *Earth-Sci. Rev.* 2016. V. 154. P. 29–71.
- Rajan A., Mienert J., Bünz S., Chand S.* Potential serpentinization, degassing, and gas hydrate formation at a young (<20 Ma) sedimented ocean crust of the Arctic Ocean ridge system // *J. Geophys. Res.* 2012. V. 117. B03102.  
<https://doi.org/10.1029/2011JB008537>
- Riis F.* North of Nordaustlandet. In: *Seismic Atlas of Western Svalbard: A Selection of Seismic Transects* // *Meddelelser / Ed. O. Eiken*. Oslo, Norway: Norsk Polarinstitutt, 1994. V. 130. P. 30–31.
- Ritzmann O., Jokat W., Mjelde R., Shimamura H.* Crustal structure between the Knipovich Ridge and the Van Mijenfjorden (Svalbard) // *Mar. Geophys. Res.* 2002. V. 23. P. 379–401.
- Ritzmann O., Jokat W., Czuba W. et al.* A deep seismic transect from Hovg<sup>o</sup>ard Ridge to northwestern Svalbard across the continental-ocean transition: A sheared margin study // *Geophys. J. Int.* 2004. V. 157. P. 683–702.
- Schlundwein V.* Teleseismic earthquake swarms at ultraslow spreading ridges: indicator for dyke intrusions? // *Geophys. J. Int.* 2012. V. 190. P. 442–456.
- Schmidt-Aursch M., Jokat W.* 3D gravity modelling reveals off-axis crustal thickness variations along the western Gakkel Ridge (Arctic Ocean) // *Tectonophysics*. 2016. V. 691. P. 85–97.
- Shakhova N., Semiletov I.P., Gustafsson O. et al.* Current rates and mechanisms of subsea permafrost degradation in the East Siberian Arctic Shelf // *Nat. Commun.* 2017. 8:15872.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms15872>
- Snow J.E., Edmonds H.N.* Ultraslow-spreading ridges: Rapid paradigm changes // *Oceanography*. 2007. V. 20(1). P. 90–101.
- Sorokin M.Y., Zamansky Y.Y., Languinen A.Y. et al.* North Pole – 28 ice drift seismic line // *ICAM III Third International Conference on Arctic Margins*, Celle, Germany, 12–16 October 1998, Abstracts.
- Taner M.T., Koehler F., Sheriff R.E.* Complex seismic trace analysis // *Geophysics*. 1979. V. 44. № 6. P. 1041–1063.
- Waghorn K.A., Bünz S., Plaza-Faverola A., Johnson J.E.* 3D Seismic investigation of a gas hydrate and fluid flow system on an active mid-ocean ridge; Svyatogor Ridge, Fram Strait // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2018. V. 19(8). P. 2325–2341.
- Wallmann K., Pinero E., Burwicz E. et al.* The global inventory of methane hydrate in marine sediments: a theoretical approach // *Energies*. 2012. V. 5. P. 2449–2498.
- Weigelt E., Jokat W.* Peculiarities of roughness and thickness of oceanic crust in the Eurasian Basin, Arctic Ocean // *Geophys. J. Int.* 2001. V. 145. P. 505–516.

## Flat Spots Within Cenozoic Sediments of the Nansen Basin, Arctic Ocean: Indicators for Serpentinization, Gas Generation and Accumulation Processes

S. Yu. Sokolov<sup>1, \*</sup>, W. H. Geissler<sup>2</sup>, A. S. Abramova<sup>1</sup>, D. A. Ryzhova<sup>3</sup>, I. S. Patina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

<sup>2</sup>*Alfred Wegener Institute Helmholtz Centre for Polar and Marine Research, Bremerhaven, 27568 Germany*

<sup>3</sup>*Department of Geology, Moscow State University, Leninskie Gory, 1, Moscow, 119991 Russia*

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

Flat spot anomalies in the Quaternary part of the section of the Nansen Basin are imaged in seismic records and are interpreted to be related to gas-rich fluid accumulations. The flat spots are mainly located above basement highs between magnetic spreading anomalies C20 (~43 Ma) and C12 (~33 Ma). The complex morphometric analysis of flat spots show that serpentinization processes identified from modelling of gravity anomalies could be original gas source. This process also makes smoothing of the basement highs amplitudes. The depth of the top of the flat spots below the seafloor has an almost constant value of ~390 m indicating the ascent of gases from variable basement depths to a common subsurface fluid trap. The depth of the anomalies below the seafloor corresponds to a theoretical thickness of gas hydrate stability zone in the studied region. Gravity modeling along the Arktika-2011-03 section showed the position of the upper mantle blocks with lower (to 2.95 g/cm<sup>3</sup>) density within the highs of the acoustic basement. The flat spot anomalies occur above basement highs, below which blocks with lower density typical of serpentinized rocks are modeled. Thus, the serpentinization of the upper mantle ultramafic rocks is considered a main geochemical process, which can explain generation and accumulation of gas in oceanic abyss at a 1–3 km thick sedimentary cover, as well as small vertical movements of the basement blocks due to density reduction and expansion of serpentinized rock.

**Keywords:** methane, flat spots, ultra-slow spreading, serpentinization, Nansen Basin, seismic data, gravity modeling.

УДК 553.98:550.84

## ЛИТОЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ И УГЛЕВОДОРОДНЫЕ АНОМАЛИИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ВОСТОЧНО-СИБИРСКОГО МОРЯ

© 2023 г. А. И. Гресов<sup>а</sup>, \*, А. В. Яцук<sup>а</sup>, \*\*, К. И. Аксентов<sup>а</sup>

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

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

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

Поступила в редакцию 25.05.2022 г.

После доработки 07.06.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

На основе литолого-газогеохимических исследований и комплексной интерпретации имеющихся материалов обобщены и проанализированы основные факторы формирования и распределения гранулометрического состава, водно-физических свойств, органической насыщенности, концентраций и геохимических показателей углеводородных газов донных отложений геоструктур западной части Восточно-Сибирского моря. Установлено, что осадки северной и центральной части района исследований представлены алевроитопелитами, южной — алевроитопелит-псаммитами с вариациями показателей  $C_{org}$  — 0.6–2.0%, естественной влажности и плотности — 18–43% и 1.5–2.0 г/см<sup>3</sup>, открытой пористости — 17–33%, концентраций метана и его гомологов — 0.001–5.934 и 0.00003–0.0312 см<sup>3</sup>/кг, молекулярной массы УВ-фракции, коэффициентов “влажности”, “сухости” и преобразования УВ-фракции 16.05–22.6 г/моль, 0.2–51%, 1–1999, 0.2–50.8 и  $\delta^{13}C-CH_4$  (–82.7...–38.4‰). Исходя из значений газогеохимических показателей, в донных отложениях выделено одиннадцать типов газоматеринских источников. В процессе исследований установлено, что формирование УВ-аномалий в осадках связано в основном с их коллекторскими свойствами, содержаниями  $C_{org}$  и глубинами их опробования, а также с комплексным влиянием геологических факторов, основными из которых являются газонасыщенность подстилающих отложений и тип газоматеринского источника, разрывная и пликтивная тектоника, геоструктурное положение, мощность четвертичных отложений, угленефтегазоносность и возраст складчатого основания. В меньшей мере аномалии углеводородных газов связаны с литологическим составом и плотностными показателями осадков.

**Ключевые слова:** донные осадки, литолого-газогеохимические исследования, углеводородные газы, Восточно-Арктический шельф.

**DOI:** 10.31857/S0024497X23010020, **EDN:** GWTGOV

Процессы седиментогенеза в Восточно-Сибирском море (ВСМ) сопровождаются накоплением органического вещества (ОВ), преобразование которого предопределяет образование обогащенных органикой газонасыщенных осадков с доминированием на первых стадиях их диагенеза сингенетических углеводородных газов (УВГ) с формированием в ряде случаев УВ-аномалий<sup>1</sup>. Установлено, что литологический состав и водно-физические свойства донных отложений являются одним из основных факторов аккумуляции УВГ<sup>2</sup>. Согласно существующим представле-

ниям о наличии фильтрационно-диффузионного и миграционного механизма вертикального газопереноса в перекрывающие их отложения [Старобинец и др., 1993; Abrams, 2005, 2017], в донных отложениях происходят процессы смешивания сингенетических и миграционных (эпигенетических) УВГ подстилающих геологических образований. Данные процессы в ряде случаев осложнены влиянием глубинной флюидодинамики и сопровождаются изменениями литолого-газогеохимического состава донных отложений с формированием в последних аномальных газогеохимических полей [Флюидодинамика ..., 1989; Геология ..., 2004; Яшин, Ким, 2007; Шакиров и др., 2013; Гресов и др., 2017; Гресов, Яцук, 2020; Соколов и др., 2020; Гресов, Яцук, 2021; Гусев и др., 2021].

<sup>1</sup> Органическое вещество и углеводородные газы донных отложений Арктических морей СССР // Отчет о НИР / Яшин Д.С. Л.: НИИГА, 1981.

<sup>2</sup> Строение, вещественный состав и геохимия донных отложений Арктических акваторий СССР // Отчет о НИР / Яшин Д.С. Л.: ВНИИОкеангеология, 1985.

Исходя из изложенного, была поставлена задача оценки пространственно-временной изменчивости литологических, водно-физических и газогенетических показателей донных отложений западной части Восточно-Сибирского моря (ВСМ) на участках формирования УВ-аномалий. Актуальность поставленной задачи обусловлена не только слабой изученностью района исследований, но и государственным приоритетом научных работ в Арктической зоне Российской Федерации.

## МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Основным материалом литолого-газогеохимических исследований являлись керны осадков пятидесяти четырех донных станций (рис. 1, табл. 1), отобранные грунтоотборными трубками и мультикорами в период проведения российско-китайских экспедиций на НИС “Академик М.А. Лаврентьев” LV-77 (В.В. Калининчук, 2016), LV-83 и LV-90 (А.В. Яцук, 2018, 2020)<sup>3</sup>, а также с попутных судов Мурманского (О.Н. Кулешова, И.П. Федоров, О.В. Кириллов, И.А. Алексеев, 1977, 1980)<sup>1, 2</sup>, Дальневосточного (В.Г. Карпенюк, А.И. Гресов, 2009, 2010, 2012, 2014 гг.)<sup>3</sup> пароходств ММФ и прибрежных экспедиций (А.И. Гресов, Ю.П. Пензин, А.С. Филимонов, А.В. Курьянов, 1979, 1980, 1982, 1985)<sup>4</sup>.

В ходе морских экспедиционных работ колонки кернов после подъема на борт судна разделялись на две равные части, одна использовалась для опробования, а другая — для литологического описания и фотографирования. Для проведения стационарных аналитических исследований керны хранились в кернохранилище. Изучение состава газов донных отложений осуществлялось методами поинтервального отбора осадков в герметические сосуды с последующей их дегазацией и отбором проб газа при свободной, термической и термовакуумной стадии выделения.

Хроматографический анализ проб газа проводился в аттестованных Росстандартом газоаналитической лаборатории ООО “Дальвостуглеразведка” и лаборатории газогеохимии ТОИ ДВО РАН на хроматографах ЛХМ 8МД, Газохром 3101, “Хроматэк-Газохром 2000” (ЗАО СКБ Хроматэк, Россия) и “КристалЛюкс-4000М” (ООО “НПФ

“Мета-хром”, Россия). Методика опробования, дегазации осадков, анализа газов и обработки полученных данных соответствовала действующему руководству [Руководство ..., 1985], ГОСТ 23781-79, 83, 87<sup>5</sup>, ГОСТ 31371.3-2008<sup>6</sup> и нормативным паспортам вышеуказанных лабораторий.

Изучение гранулометрического состава и водно-физических свойств донных осадков осуществлялось в лаборатории геохимии осадочных процессов ТОИ ДВО РАН (К.И. Аксентовым). Определение плотности и влажности осадков выполнялось методом режущего кольца термостатно-весовым способом, гранулометрического состава — методом лазерной дифрактометрии с использованием лазерного анализатора размера частиц Analyzette 22 NanoTec (Fritsch); содержание органического и неорганического углерода — методом ИК-детектирования на анализаторе TOC-V (Shimadzu, Япония) в аккредитованной лаборатории аналитической химии ДВГИ ДВО РАН (Н.В. Зарубина).

Для определения генезиса УВГ использовались данные масс-спектрометрии изотопных отношений (IRMS)  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ ,  $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  [Гресов и др., 2016, 2020, 2021], установленные в лабораториях стабильных изотопов МГРИ, ВСЕГИИ и ДВГИ на масс-спектрометрах Finnigan MAT-253, Deltaplus XL, выполненные по аттестованным и оптимизированным для исследований методикам [Velivetskaya et al., 2015].

Оцифровка и пространственно-математическая интерпретация результатов работы проводилась в программном комплексе ESRI®ArcGIS с помощью модуля Geostatistical Analyst по методу обратных взвешенных расстояний (IDW). Статистическая обработка результатов выполнена с использованием программного пакета “STATISTICA” 10.0.

## ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

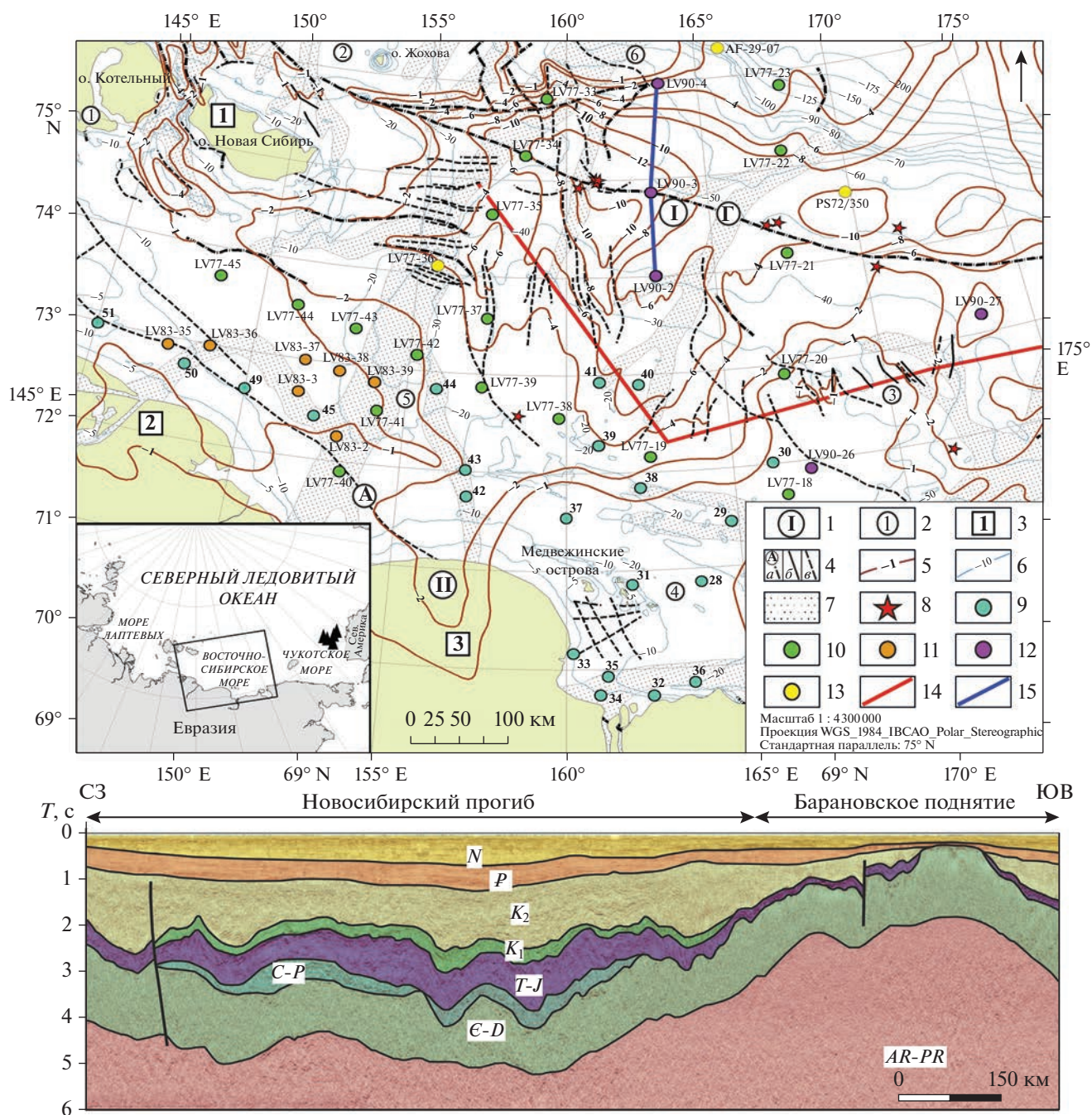
В геологическом строении района исследований принимают участие осадочные и вулканогенные образования палеозойского, мезозойского и кайнозойского возраста. Северная часть Новосибирского осадочного бассейна (около 25% его площади) характеризуется более широким возрастным объемом осадочного чехла: от верхнего палеозоя до кайнозоя, залегающего на каледонском складчатом основании. В южной части Новосибирского бассейна возрастной объем осадочного чехла определяется в пределах апта-кай-

<sup>3</sup> Геологические условия формирования аномальных парагенетических углеводородных и геохимических ассоциаций в донных отложениях Восточно-Сибирского моря и прилегающего российского сектора Северного Ледовитого океана // Отчет о НИР / Гресов А.И., Яцук А.В. М.: РФФИ, ТОИ ДВО РАН, 2021.

<sup>4</sup> Изучение изменчивости распределения природных газов в угленосных толщах с целью разработки рекомендаций по повышению достоверности и газобезопасности геологоразведочных работ // Отчет о НИР / Гресов А.И. Т. 1, 2, 3. М.: ВГФ, Владивосток: ПГФ, Дальвостуглеразведка, 1987.

<sup>5</sup> Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава. М.: Госстандарт, 1979. 8 с.; 1983. 11 с.; 1987. 11 с.

<sup>6</sup> Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. М.: Стандартинформ, 2009. 16 с.



**Рис. 1.** Структурно-тектоническая карта [Государственная ..., 1999, 2006а, б, в, 2016] и сейсмогеологический разрез [Ступакова и др., 2017] района исследований.

1 – прогибы (осадочные бассейны): I – Новосибирский, II – Приморский; 2 – геоструктуры (1–4 – поднятия: 1 – Котельническое, 2 – Лонга, 3 – Барановское, 4 – Медвежинское; 5, 6 – структурные террасы: 5 – Благовещенская, 6 – Северная); 3 – угленосные бассейны и площади (1 – Анжуйский, 2 – Хромская, 3 – Приморская); 4 – разломы (а – А – Анжуйский, Г – главный структурный шов; б, в – тектонические нарушения: б – установленные, в – предполагаемые); 5 – изогипсы мощности осадочного чехла, км; 6 – изобаты, м [Jakobsson et al., 2012]; 7 – палеодельты рек [Геология ..., 2003]; 8 – газовые факелы [Thornton et al., 2020]; 9–13 – донные станции и их номера (9 – прибрежных экспедиций и попутного судового опробования, 10 – рейса LV-77, 11 – LV-83, 12 – LV-90, 13 – определения возраста осадков); 14 – сейсмогеологический разрез; 15 – литологический разрез.

На врезке: расположение района исследований и нефтегазовых месторождений шельфа Аляски.

**Таблица 1.** Характеристика опробования и изученные показатели донных отложений

| Номер станции.<br>Метод отбора**                  | Глубина моря, м | Длина керна, см | Интервал, см                                    | Изученные показатели*                    |
|---------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------|
| LV90-2, 3, 4, 27.<br>ГОТ                          | 42–45           | 125–252         | 5–40<br>40–100<br>100–200<br>200–250            | ГС, ВФС, ТОС,<br>ДГ, СГ, ГН, ИС – LV90-2 |
| LV90-26.<br>МК                                    | 22              | 43              | 30<br>35<br>40                                  | ГС, ВФС, ТОС,<br>ДГ, СГ, ГН, ИС          |
| LV83-4, 38.<br>МК                                 | 17–18           | 35–37           | 30                                              | ГС, ВФС, ТОС,<br>ДГ, СГ, ГН              |
| LV83-39.<br>ГОТ                                   | 27              | 140             | 40<br>50–100<br>100–130                         | ГС, ВФС, ТОС,<br>ДГ, СГ, ГН              |
| LV83-2, 3, 35, 36, 37.<br>МК                      | 8–15            | 25–38           | 15–20<br>30                                     | ТОС,<br>ДГ, СГ, ГН                       |
| LV77-18, 19, 20, 21, 22, 23.<br>ГОТ               | 22–138          | 70–260          | 20–30<br>40–100<br>100–200<br>200–250           | ГС, ВФС, ТОС,<br>ДГ, СГ, ГН, ИС          |
| LV77-33, 34, 35, 36, 40, 41,<br>42, 43.<br>ГОТ    | 14–46           | 110–386         | 5–40<br>40–100<br>100–200<br>200–300<br>300–380 | ГС, ВФС, ТОС,<br>ДГ, СГ, ГН, ИС          |
| LV77-37, 38, 39, 44, 45.<br>МК                    | 12–26           | 25–37           | 20<br>30                                        | ГС, ВФС, ТОС                             |
| 29, 30, 34, 37, 38, 42, 43, 45,<br>49, 51.<br>ГОТ | 8–35            | 60–220          | 30<br>40–100<br>100–200<br>205–215              | ГС, ВФС, ТОС,<br>ДГ, СГ, ГН, ИС          |
| 28, 31, 33, 35, 36, 39, 40, 41,<br>44, 50.<br>ГОТ | 7–34            | 65–140          | 40<br>40–100<br>100–130                         | ТОС,<br>ДГ, СГ, ГН                       |
| 32, 34.<br>ГОТ                                    | 7–8             | 35–38           | 30–35                                           | ГС, ВФС, ТОС,<br>ДГ, СГ, ГН              |

Примечания. \* – ГС – гранулометрический состав, ВФС – водно-физические свойства, ТОС – органический и неорганический углерод, ДГ – дегазационные показатели, СГ – состав газа, ГН – газонасыщенность, ИС – изотопный состав углерода  $\delta^{13}\text{C}$  газов; \*\* – методы отбора керна: ГОТ – грунтоотборная трубка, МК – мультитор.

нозоя, залегающих на позднемезозойском основании Новосибирско-Чукотской складчатой системы, в строении которой выделяются терригенно-карбонатный комплекс нижнего–среднего палеозоя и терригенный комплекс верхнего палеозоя–нижнего мела (см. рис. 1). С первым комплексом ассоциируется базитовый магматизм в виде даек и штоков метадолеритов и метагаббро-долеритов, со вторым – гранитоидный магматизм раннемелового возраста. Среди разрывных

нарушений в складчатом основании северной части района исследований выделяется Главный структурный шов (граница областей позднемезозойской и докембрийско-каледонской складчатости), в южной части – Анюйский разлом. Западная часть бассейна осложнена нарушениями субширотного простиранья, центральная – субмеридионального. Кайнозойский осадочный комплекс, сложенный песчаниками, алевролитами, аргиллитами, конгломератами, глинами, алевролитами,

песками и галечниками, характеризуется отсутствием нарушений [Государственная ..., 1999, 2006а, б]. Основными источниками поступления терригенного материала и формирования осадков района исследований являются продукты береговой и донной абразии, твердый сток рек Хромы, Индигирки, Алазеи и Колымы. Ледовый перенос в процессе образования осадков имеет второстепенное значение [Геология ..., 2004; Государственная ..., 1999, 2006а, б, в].

Возраст голоценовых осадков северо-восточной части района исследований (станция PS72/350-2, см. рис. 1) на глубине опробования 109 см (по данным AMS  $^{14}\text{C}$ ) составляет 9319 лет (cal a BP), 163 см – 9496, 208 см – 10314 лет [Stein et al., 2017]. В юго-западной части аналогичные показатели на глубине опробования 12 см (станция LV77-36, см. рис. 1) составляют 751 лет, 36 см – 2065, 60 см – 2847, 80 см – 3552, 92 см – 4242, 322 см – 8082 и 354 см – 8192 лет [Astakhov et al., 2019]. Возраст плейстоценовых осадков станции 20GC, расположенной севернее района исследований на поднятии Лонга, составляет в сегменте керна 54–60 см – 12.04 тыс. лет, 72–81 см – 12.52–13.21 тыс. лет [O'Regan et al., 2017]. По данным [Гусев и др., 2013] верхние 47 см осадков станции АФ-29-07 (см. рис. 1) представлены голоценовыми алевритопелитами, нижние – 47–191 см – твердыми пелитами, возраст которых в интервале 47–52 см (по данным метода избыточного  $^{230}\text{Th}$ ) составляет 181 тыс. лет. Радиоуглеродный анализ пелитовых осадков на глубине опробования 130 см показал запредельную датировку их возраста >44 тыс. лет [Гусев и др., 2013].

Органическая насыщенность отложений района исследований достаточно высокая. В палеозой-мезозойских породах установлены твердые битумы, углистые сланцы и аргиллиты с содержанием  $S_{\text{орг}}$  до 6–34%. В Анжуйском угленосном бассейне (см. рис. 1) установлено до 9 нижнемеловых пластов каменного угля мощностью до 25.0 м и 8–10 пластов бурого угля верхнемелового–палеогенового возраста общей мощностью до 46 м. В эоцен–миоценовых отложениях Тастахской, Хромской, Приморской и Чаунской угленосных площадей установлено более 90 пропластков и пластов бурого угля общей мощностью более 100 м. Содержание  $S_{\text{орг}}$  в углях составляет 64–81%. Метаноносность пластов каменного угля на глубинах их залегания 200 м достигает  $4 \text{ м}^3/\text{т}$ , бурого угля –  $1\text{--}2 \text{ м}^3/\text{т}$  [Клубов, 1983; Государственная ..., 2006а; Гресов, 2012; Гресов, Яцук, 2021].

В пределах континентального, островного обрамления и акваториальной части района исследований установлены газопроявления из скважин с содержанием  $\text{CH}_4$  и его гомологов до 95 и 0.01% и газовые “факела” из газонасыщенных донных отложений в тектонических зонах [Яшин,

Ким, 2007; Thornton et al., 2020, Рябчук и др., 2020; Гресов, Яцук, 2021].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### *Литологический состав осадков*

Основная часть Новосибирского и Приморского осадочного бассейна, Благовещенской террасы, Барановского и Медвежинского поднятий покрыта восстановленными серыми, темно-серыми или черными осадками. Часто в осадках отмечается запах сероводорода и уплотненные комки черного цвета с аморфными сульфидами железа (гидротроилита). Окисленные светло коричневые, коричневые, бурые и зеленоватые осадки появляются лишь в осадках верхней части разреза донных отложений северной части района исследований (станции LV77-23, LV77-33 и LV90-4).

Максимальные содержания псаммитовой фракции (до 33.5%) установлены в осадках прибрежной части района исследований и Медвежинского поднятия, минимальные – менее 0.1% – северной части Новосибирского бассейна и восточной – Благовещенской террасы, промежуточные – 1–10% – южных частей Новосибирского бассейна, террасы и Барановского поднятия, а также Приморского осадочного бассейна в целом (см. рис. 1, табл. 2). Каменный материал в осадках района исследований представлен незначительным объемом гравия и гальки менее 1% и повторяет характер распределения псаммитовой фракции.

Минимальным содержанием алевритовой фракции 33–36% характеризуются донные осадки северо-восточного крыла Новосибирского бассейна и южной части Медвежинского поднятия, максимальными – 62–65% – северной части Приморского бассейна, южной – Барановского поднятия и центральной – Новосибирского бассейна; промежуточными значениями – остальная площадь района исследований. Максимальное содержание пелитовой фракции (более 55%) установлено в донных отложениях северной части Новосибирского бассейна (станции LV77-22, LV77-23, LV77-33; LV90-3, LV90-4) в пределах нижнего горизонта опробования осадков (рис. 2), минимальное содержание менее 30% – в верхнем и среднем горизонтах Медвежинского поднятия (станции 33, 34) и Приморского бассейна (станция 42), промежуточные показатели – на остальной площади района исследований (см. табл. 2).

### *Водно-физические свойства и биогенные компоненты*

Показатели естественной влажности донных отложений осадочных бассейнов изменяются в пределах 18–47%, террасы и поднятий – 20–43%. Установлена закономерность ее уменьшения с

**Таблица 2.** Литолого-газогеохимические показатели донных отложений осадочных бассейнов и геоструктур района исследований

| Показатели                                            | Значения литологических, водно-физических и газогеохимических показателей донных отложений по интервалам опробования, см |                                      |                                       |                                    |                                    |
|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
|                                                       | 20–40                                                                                                                    | 40–100                               | 100–200                               | 200–300                            | 300–400                            |
| 1                                                     | 2                                                                                                                        | 3                                    | 4                                     | 5                                  | 6                                  |
| <b>Новосибирский осадочный бассейн</b>                |                                                                                                                          |                                      |                                       |                                    |                                    |
| Pl, %*                                                | $\frac{35.5-43.8^{**}}{40.0 (4)^{***}}$                                                                                  | $\frac{38.3-51.2}{45.1 (9)}$         | $\frac{39.3-64.0}{49.0 (15)}$         | $\frac{37.0-59.8}{50.6 (6)}$       | $\frac{48.7-57.8}{53.2 (2)}$       |
| A, %                                                  | $\frac{56.2-64.5}{59.6 (4)}$                                                                                             | $\frac{48.8-61.7}{54.7 (9)}$         | $\frac{36.0-60.2}{50.1 (15)}$         | $\frac{40.0-65.3}{49.7 (6)}$       | $\frac{42.2-50.5}{48.4 (2)}$       |
| Ps, %                                                 | $\frac{0-1.7}{0.4 (4)}$                                                                                                  | $\frac{0-1.0}{0.3 (9)}$              | $\frac{0.0-9.4}{0.9 (15)}$            | $\frac{0.0-3.7}{0.7 (6)}$          | $\frac{0-0.8}{0.4 (2)}$            |
| Wo, %                                                 | $\frac{30.0-39.0}{35.5 (4)}$                                                                                             | $\frac{29.1-39.1}{33.0 (9)}$         | $\frac{22.1-38.9}{32.3 (15)}$         | $\frac{18.2-36.5}{30.3 (6)}$       | $\frac{24.1-25.0}{24.5 (2)}$       |
| Do, г/см <sup>3</sup>                                 | $\frac{1.63-1.82}{1.69 (4)}$                                                                                             | $\frac{1.62-1.86}{1.71 (9)}$         | $\frac{1.63-1.99}{1.79 (15)}$         | $\frac{1.70-1.98}{1.81 (6)}$       | $\frac{1.78-1.82}{1.80 (2)}$       |
| D сух., г/см <sup>3</sup>                             | $\frac{1.00-1.28}{1.10 (4)}$                                                                                             | $\frac{1.01-1.24}{1.14 (9)}$         | $\frac{0.98-1.51}{1.20 (15)}$         | $\frac{1.11-1.52}{1.22 (6)}$       | $\frac{1.16-1.24}{1.20 (2)}$       |
| Ko, %                                                 | $\frac{19.0-24.9}{23.0 (4)}$                                                                                             | $\frac{22.3-29.8}{25.3 (9)}$         | $\frac{22.0-33.0}{26.4 (15)}$         | $\frac{26.9-33.0}{28.8 (6)}$       | $\frac{32.6-32.8}{32.7 (2)}$       |
| C <sub>орг</sub> , %                                  | $\frac{0.90-1.36}{1.15 (4)}$                                                                                             | $\frac{0.64-1.17}{0.91 (9)}$         | $\frac{0.70-1.16}{0.93 (15)}$         | $\frac{0.82-1.04}{0.92 (6)}$       | $\frac{1.02-1.06}{1.04 (2)}$       |
| C <sub>карб</sub> , %                                 | $\frac{0.03-0.06}{0.04 (4)}$                                                                                             | $\frac{0.01-0.08}{0.03 (9)}$         | $\frac{0.01-0.16}{0.06 (15)}$         | $\frac{0.01-0.09}{0.03 (6)}$       | $\frac{0.02-0.03}{0.02 (2)}$       |
| CH <sub>4</sub> , см <sup>3</sup> /кг                 | $\frac{0.0017-0.0050}{0.0027 (4)}$                                                                                       | $\frac{0.003-0.0404}{0.0106 (9)}$    | $\frac{0.0024-2.0973}{0.1575 (15)}$   | $\frac{0.015-0.1199}{0.0691 (6)}$  | $\frac{2.9054-5.9371}{4.4187 (2)}$ |
| ΣC <sub>2</sub> –C <sub>5</sub> , см <sup>3</sup> /кг | $\frac{0.0002-0.0003}{0.00025 (4)}$                                                                                      | $\frac{0.00024-0.0026}{0.00095 (9)}$ | $\frac{0.00023-0.0312}{0.00379 (15)}$ | $\frac{0.0003-0.0155}{0.0046 (6)}$ | $\frac{0.0055-0.0134}{0.0094 (2)}$ |
| CO <sub>2</sub> , см <sup>3</sup> /кг                 | $\frac{0.43-4.03}{1.84 (4)}$                                                                                             | $\frac{0.68-17.45}{3.51 (9)}$        | $\frac{0.58-14.82}{4.61 (15)}$        | $\frac{1.86-22.72}{9.09 (6)}$      | $\frac{13.84-19.19}{16.51 (2)}$    |
| <b>Приморский осадочный бассейн</b>                   |                                                                                                                          |                                      |                                       |                                    |                                    |
| Pl, %                                                 | $\frac{37.0}{37.0}$                                                                                                      | н. д.                                | $\frac{29.0-39.8}{34.4 (2)}$          | $\frac{39.2}{39.2}$                | н. д.                              |
| A, %                                                  | $\frac{59.3}{59.3}$                                                                                                      | н. д.                                | $\frac{59.1-61.6}{60.3 (2)}$          | $\frac{50.6}{50.6}$                | н. д.                              |
| Ps, %                                                 | $\frac{3.7}{3.7}$                                                                                                        | н. д.                                | $\frac{2.1-9.4}{5.6 (2)}$             | $\frac{10.2}{10.2}$                | н. д.                              |
| Wo, %                                                 | $\frac{34.0}{34.0}$                                                                                                      | н. д.                                | $\frac{31.0}{31.0}$                   | $\frac{21.8}{21.8}$                | н. д.                              |

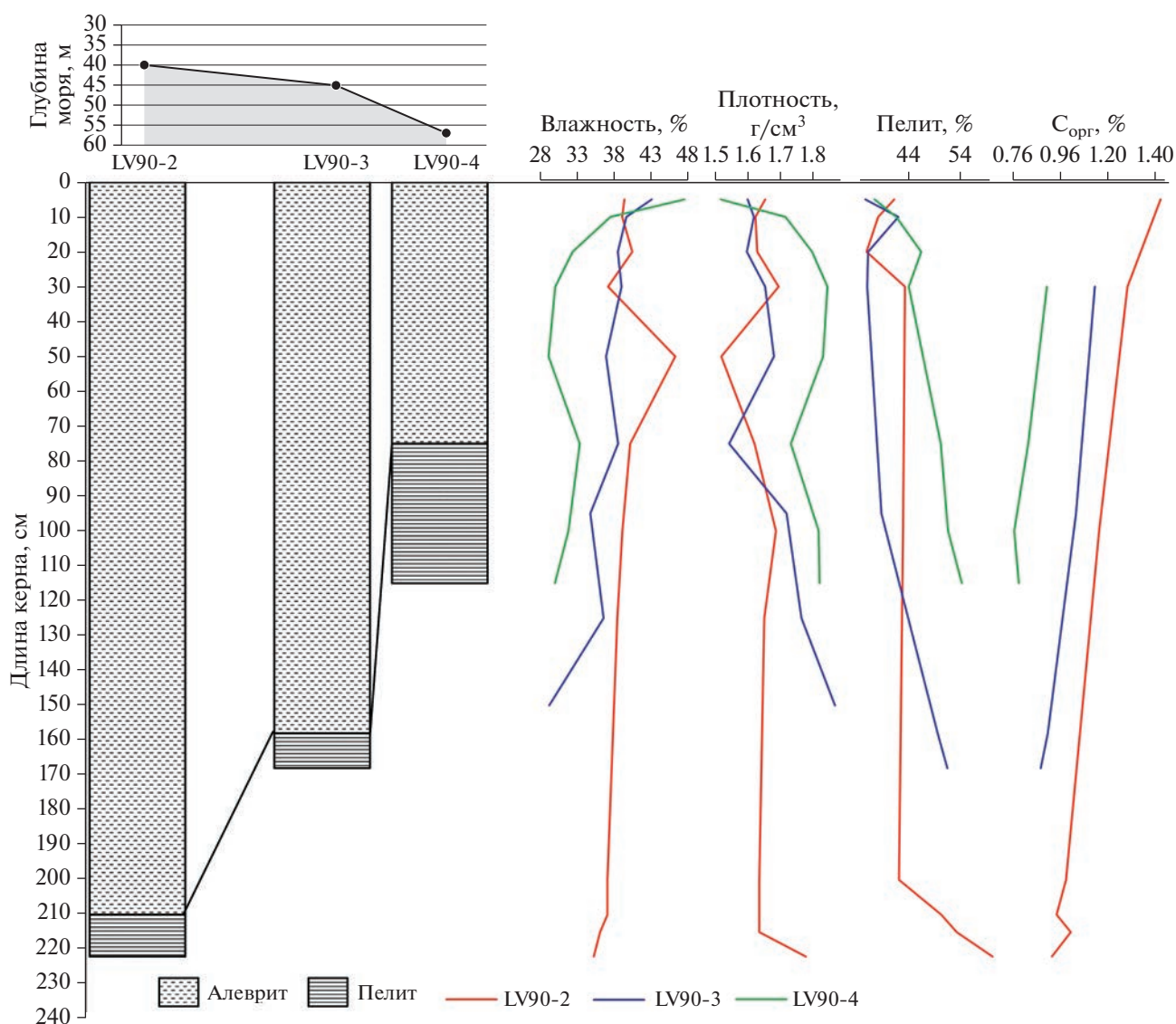
Таблица 2. Продолжение

| Показатели                                            | Значения литологических, водно-физических и газогеохимических показателей<br>донных отложений по интервалам опробования, см |                              |                                      |                           |         |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|---------|
|                                                       | 20–40                                                                                                                       | 40–100                       | 100–200                              | 200–300                   | 300–400 |
| 1                                                     | 2                                                                                                                           | 3                            | 4                                    | 5                         | 6       |
| Do, г/см <sup>3</sup>                                 | $\frac{1.87}{1.87}$                                                                                                         | н. д.                        | $\frac{1.90}{1.90}$                  | $\frac{2.02}{2.02}$       | н. д.   |
| D сух., г/см <sup>3</sup>                             | $\frac{1.30}{1.30}$                                                                                                         | н. д.                        | $\frac{1.30}{1.30}$                  | $\frac{1.54}{1.54}$       | н. д.   |
| Ko, %                                                 | $\frac{23.0}{23.0}$                                                                                                         | н. д.                        | $\frac{26.0}{26.0}$                  | $\frac{27.2}{27.2}$       | н. д.   |
| C <sub>орг</sub> , %                                  | $\frac{1.34}{1.34}$                                                                                                         | н. д.                        | $\frac{1.02-1.32}{1.15 (2)}$         | $\frac{0.92}{0.92}$       | н. д.   |
| C <sub>карб</sub> , %                                 | $\frac{0.05}{0.05}$                                                                                                         | н. д.                        | $\frac{0.12-0.16}{0.14 (2)}$         | $\frac{0.05}{0.05}$       | н. д.   |
| CH <sub>4</sub> , см <sup>3</sup> /кг                 | $\frac{0.0065}{0.0065}$                                                                                                     | н. д.                        | $\frac{0.0362-0.0560}{0.0461 (2)}$   | $\frac{0.2260}{0.2260}$   | н. д.   |
| ΣC <sub>2</sub> –C <sub>5</sub> , см <sup>3</sup> /кг | $\frac{0.00025}{0.00025}$                                                                                                   | н. д.                        | $\frac{0.00494-0.0088}{0.00687 (2)}$ | $\frac{0.03090}{0.03090}$ | н. д.   |
| CO <sub>2</sub> , см <sup>3</sup> /кг                 | $\frac{3.95}{3.95}$                                                                                                         | н. д.                        | $\frac{7.24-8.60}{7.92 (2)}$         | $\frac{8.63}{8.63}$       | н. д.   |
| Барановское и Медвежинское поднятия                   |                                                                                                                             |                              |                                      |                           |         |
| Pl, %                                                 | $\frac{19.4-45.8}{35.0 (7)}$                                                                                                | $\frac{37.0-49.0}{41.2 (4)}$ | $\frac{39.1-50.0}{44.5 (2)}$         | н. д.                     | н. д.   |
| A, %                                                  | $\frac{33.7-63.9}{55.1 (7)}$                                                                                                | $\frac{50.0-62.2}{57.3 (4)}$ | $\frac{50.0-51.6}{50.7 (2)}$         | н. д.                     | н. д.   |
| Ps, %                                                 | $\frac{0.04-33.5}{9.9 (7)}$                                                                                                 | $\frac{0.8-3.0}{1.5 (4)}$    | $\frac{0.21-9.4}{4.8 (2)}$           | н. д.                     | н. д.   |
| Wo, %                                                 | $\frac{21.6-43.2}{28.0 (7)}$                                                                                                | $\frac{25.4-28.7}{27.0 (4)}$ | $\frac{20.1-26.4}{23.2 (5)}$         | н. д.                     | н. д.   |
| Do, г/см <sup>3</sup>                                 | $\frac{1.58-2.12}{1.90 (7)}$                                                                                                | $\frac{1.69-1.86}{1.80 (4)}$ | $\frac{1.81-1.92}{1.86 (2)}$         | н. д.                     | н. д.   |
| D сух., г/см <sup>3</sup>                             | $\frac{0.91-1.67}{1.40 (7)}$                                                                                                | $\frac{1.18-1.36}{1.29 (4)}$ | $\frac{1.29-1.42}{1.36 (2)}$         | н. д.                     | н. д.   |
| Ko, %                                                 | $\frac{17.0-24.6}{22.4 (7)}$                                                                                                | $\frac{22.3-26.5}{24.8 (4)}$ | $\frac{25.6-29.9}{27.8 (2)}$         | н. д.                     | н. д.   |
| C <sub>орг</sub> , %                                  | $\frac{1.28-1.90}{1.53 (7)}$                                                                                                | $\frac{0.73-1.49}{1.29 (6)}$ | $\frac{0.91-1.45}{1.28 (2)}$         | н. д.                     | н. д.   |
| C <sub>карб</sub> , %                                 | $\frac{0.03-0.16}{0.07 (7)}$                                                                                                | $\frac{0.03-0.08}{0.06 (6)}$ | $\frac{0.03-0.09}{0.05 (5)}$         | н. д.                     | н. д.   |

Таблица 2. Окончание

| Показатели                                            | Значения литологических, водно-физических и газогеохимических показателей<br>донных отложений по интервалам опробования, см |                                      |                                      |                                     |         |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|---------|
|                                                       | 20–40                                                                                                                       | 40–100                               | 100–200                              | 200–300                             | 300–400 |
| 1                                                     | 2                                                                                                                           | 3                                    | 4                                    | 5                                   | 6       |
| CH <sub>4</sub> , см <sup>3</sup> /кг                 | $\frac{0.0036-0.0301}{0.0134}$ (7)                                                                                          | $\frac{0.0034-0.1380}{0.0473}$ (6)   | $\frac{0.0216-0.576}{0.2807}$ (5)    | н. д.                               | н. д.   |
| ΣC <sub>2</sub> –C <sub>5</sub> , см <sup>3</sup> /кг | $\frac{0.00003-0.0047}{0.00097}$ (7)                                                                                        | $\frac{0.00009-0.0018}{0.00098}$ (6) | $\frac{0.0001-0.00043}{0.00025}$ (5) | н. д.                               | н. д.   |
| CO <sub>2</sub> , см <sup>3</sup> /кг                 | $\frac{1.43-12.44}{4.89}$ (7)                                                                                               | $\frac{2.09-14.72}{6.04}$ (6)        | $\frac{5.28-23.80}{14.95}$ (5)       | н. д.                               | н. д.   |
| Благовещенская структурная терраса                    |                                                                                                                             |                                      |                                      |                                     |         |
| Pl, %                                                 | $\frac{37.6-52.2}{42.7}$ (3)                                                                                                | $\frac{37.2-49.5}{43.4}$ (2)         | $\frac{44.8-49.6}{47.1}$ (3)         | $\frac{37.0-52.7}{43.0}$ (3)        | н. д.   |
| A, %                                                  | $\frac{40.6-62.3}{54.9}$ (3)                                                                                                | $\frac{50.5-62.7}{56.6}$ (2)         | $\frac{50.4-55.2}{52.3}$ (3)         | $\frac{50.4-55.2}{52.3}$ (3)        | н. д.   |
| Ps, %                                                 | $\frac{0.01-7.2}{2.4}$ (3)                                                                                                  | $\frac{0-0.04}{0.02}$ (2)            | $\frac{0-1.64}{0.6}$ (3)             | $\frac{0.3-10.2}{4.7}$ (3)          | н. д.   |
| Wo, %                                                 | $\frac{32.1-38.0}{35.3}$ (3)                                                                                                | $\frac{30.0-37.0}{33.5}$ (2)         | $\frac{27.4-33.0}{30.1}$ (3)         | $\frac{18.2-27.2}{22.4}$ (3)        | н. д.   |
| Do, г/см <sup>3</sup>                                 | $\frac{1.60-2.00}{1.76}$ (3)                                                                                                | $\frac{1.66-1.80}{1.73}$ (2)         | $\frac{1.70-1.79}{1.74}$ (3)         | $\frac{1.96-2.02}{1.98}$ (3)        | н. д.   |
| D сух., г/см <sup>3</sup>                             | $\frac{1.00-1.40}{1.17}$ (3)                                                                                                | $\frac{1.04-1.24}{1.14}$ (2)         | $\frac{1.15-1.23}{1.18}$ (3)         | $\frac{1.46-1.54}{1.50}$ (3)        | н. д.   |
| Ko, %                                                 | $\frac{22.0-24.2}{23.3}$ (4)                                                                                                | $\frac{23.8-26.2}{24.9}$ (2)         | $\frac{25.6-26.0}{25.8}$ (3)         | $\frac{25.2-27.8}{26.4}$ (3)        | н. д.   |
| C <sub>орг</sub> , %                                  | $\frac{1.34-2.02}{1.61}$ (9)                                                                                                | $\frac{1.40-1.42}{1.41}$ (2)         | $\frac{0.74-1.32}{1.06}$ (5)         | $\frac{0.64-0.92}{0.82}$ (3)        | н. д.   |
| C <sub>карб</sub> , %                                 | $\frac{0.03-0.11}{0.06}$ (9)                                                                                                | $\frac{0.03-0.04}{0.04}$ (2)         | $\frac{0.01-0.11}{0.04}$ (5)         | $\frac{0.01-0.05}{0.03}$ (3)        | н. д.   |
| CH <sub>4</sub> , см <sup>3</sup> /кг                 | $\frac{0.0012-0.0080}{0.0038}$ (9)                                                                                          | $\frac{0.0061-0.091}{0.0076}$ (2)    | $\frac{0.0071-0.5378}{0.1256}$ (5)   | $\frac{0.0499-0.3486}{0.2082}$ (3)  | н. д.   |
| ΣC <sub>2</sub> –C <sub>5</sub> , см <sup>3</sup> /кг | $\frac{0.00003-0.0004}{0.00029}$ (9)                                                                                        | $\frac{0.0003-0.0004}{0.00034}$ (2)  | $\frac{0.0003-0.00142}{0.00187}$ (5) | $\frac{0.0080-0.0309}{0.02161}$ (3) | н. д.   |
| CO <sub>2</sub> , см <sup>3</sup> /кг                 | $\frac{0.14-13.04}{3.61}$ (9)                                                                                               | $\frac{0.74-3.93}{2.33}$ (2)         | $\frac{1.14-10.07}{4.87}$ (5)        | $\frac{2.82-22.72}{11.39}$ (3)      | н. д.   |

Примечание. \* – Pl, A, Ps – пелит, алевроит, псаммит, Wo и Do – влажность и плотность осадка в естественных условиях, Dс – плотность осадка в сухом состоянии, Ko – открытая пористость; \*\* – минимум–максимум/среднее (\*\*\*) – число случаев определения всех показателей); н. д. – нет данных. Красным цветом выделены аномальные концентрации углекислого газа, метана и суммы его гомологов.



**Рис. 2.** Схематический литологический разрез донных отложений южной (станция LV90-2) и северной (станции LV90-3, LV90-4) частей Новосибирского бассейна (см. рис. 1) с графиками изменчивости значений естественной влажности и плотности, содержания пелитовой фракции и органической насыщенности ( $C_{\text{орг}}$ ) осадков с увеличением глубины моря и их опробования.

увеличением содержания псаммитовой фракции и глубины опробования осадков (см. рис. 2, табл. 2).

Значения естественной и сухой плотности осадков Новосибирского бассейна варьируют в пределах 1.62–1.99 г/см<sup>3</sup> и 0.98–1.52 г/см<sup>3</sup>, Приморского – 1.87–2.02 г/см<sup>3</sup> и 1.30–1.54 г/см<sup>3</sup>, поднятий – 1.58–1.92 и 0.91–1.67, террасы – 1.60–1.98 г/см<sup>3</sup> и 1.00–1.52 г/см<sup>3</sup>. Максимальными средними значениями естественной плотности характеризуются алевроит-пелит-псаммитовые осадки Приморского бассейна, поднятий и террасы с содержанием песков 10–34%, минимальными – алевроитовые осадки Новосибирского бассейна и Благовещенской террасы верхней ча-

сти опробования, промежуточными – алевроит-пелитовые осадки Новосибирского бассейна, террасы и поднятий средней части разреза (см. табл. 2).

Разница значений естественной и сухой плотности, умноженная на переводный процентный коэффициент 100, отражает показатель “пустотности” осадков или их общей пористости. С вычитом значения влажности осадков из этого показателя можно оценить “пустотный” объем, доступный для газа, или эмпирический показатель *открытой пористости* ( $K_o$ ). Максимальными средними значениями  $K_o$  (29–33%) характеризуются пелитовые осадки Новосибирского бассей-

на на глубинах их опробования 2–4 м, минимальными (17–19%) – алеврит-пелит-псаммитовые осадки поднятий, террасы и бассейна верхней части разреза; промежуточными (22–28%) – алевритовые осадки района исследований на глубинах опробования 0.5–2 м (см. табл. 2). Следует отметить, что песчанистые осадки в целом характеризуются межгранулярной пористостью. В алевритовых осадках доминируют макропоры, в пелитовых – микропоры<sup>3, 4</sup>. Данная изменчивость предопределяет различный характер *скорости газотдачи* осадков в процессе их дегазации. Минимальными объемами газа и временем дегазации характеризуются голоценовые алеврит-пелит-псаммитовые осадки южной части района исследований, максимальными – твердые позднеплейстоценовые пелитовые осадки нижних горизонтов опробования северной части с показателями естественной плотности более 1.8 г/см<sup>3</sup> (см. рис. 2).

Содержание  $C_{орг}$  в осадках изменяется от 0.64 до 2.02%. Максимальными значениями  $C_{орг}$  1.5–2.0% характеризуются осадки Медвежинского поднятия, южного крыла Благовещенской террасы и прибрежной части района исследований, минимальными – 0.6–0.8% – северной части Новосибирского бассейна, промежуточными – остальной площади. Содержание  $C_{карб}$  в осадках Приморского и Новосибирского бассейнов варьирует в пределах 0.05–0.16 и 0.01–0.16% (в среднем 0.09 и 0.07%), Барановского и Медвежинского поднятий – 0.02–0.16% (0.06%), Благовещенской террасы – 0.01–0.11% (0.04%).

#### Газогеохимические исследования

В составе УВГ осадков района исследований установлены: метан с содержанием 0.0004–2.3540%, этан и этилен (суммарно) – 0.000001–0.0120%, пропан и пропилен – 0–0.0030, n-бутан и i-бутан – 0–0.0010, n-пентан и i-пентан – 0–0.00014%. Суммарное содержание гомологов метана изменяется от 0.000002 до 0.0170%, углекислого газа – от 0.2 до 11.7%.

Для определения генезиса УВГ использовался комплекс количественных геохимических показателей: молекулярной массы УВ-фракции ( $M_{УВ}$ ), весовых концентраций индивидуальных УВГ, нормированных по отношению к  $M_{УВ}$  УВ-фракции [Велев, 1981] и их отношений – коэффициентов преобразованности УВ-фракции ( $K_{пр}$ ) [Нестеров, 1969], “влажности” ( $K_{вл}$ ) [Abrams, 2005] и “сухости” ( $K_{сух}$ ) [Высоцкий, 1979]. Коэффициенты  $K_{пр}$ ,  $K_{вл}$  и  $K_{сух}$  представлены отношениями:  $(C_2 \times C_4)/C_3$ ,  $\Sigma C_2-C_5/\Sigma C_1-C_5 \times 100\%$  и  $C_1/\Sigma C_2-C_5$ , где  $C_1-C_5$  – весовые концентрации индивидуальных углеводородов в долях на 1000 (грамм на килограмм газа УВ-фракции). Дополнительным газогенетическим критерием явля-

лись показатели изотопного состава углерода  $\delta^{13}C-CH_4$ ,  $C_2H_6$  и  $CO_2$  [Гресов и др., 2016, 2017, 2020; Гресов, Яцук, 2020, 2021].

Установлено, что все изученные ранее литотипы и газоматеринские источники континентального и островного обрамления ВСМ, а также Чаунской, Чаун-Чукотской угленосных площадей и Ленского углефтегазоносного бассейна характеризуются индивидуальными геохимическими показателями [Гресов, 2011, 2012; Гресов, Яцук, 2021].

Интерпретация установленных значений газогеохимических показателей донных осадков района исследований с учетом данных в вышеуказанных работах позволила выделить одиннадцать генетических групп УВГ различных газоматеринских источников (табл. 3).

Анализ полученных данных подтверждает биохимическую природу УВГ первой группы – современных осадков, и ее доминирование в газах второй группы – газогидратов, формирование которых, по-видимому, связано с подстилающими их газовыми залежами. Установлено, что в миграционных УВГ кайнозойских газовых залежей доминирует биохомогенная составляющая, в мезозойских – метаморфогенная. Данная особенность характерна и для УВГ кайнозойских и мезозойских угленосных формаций. Миграционные газы твердых битумов, УВГ газоконденсатного, газонефтяного и нефтяного ряда относятся к метаморфогенным, магматическим образований – к магматогенным.

Доминирование миграционных (эпигенетических) метаморфогенных газов в донных отложениях основной площади района исследований подтверждается ростом концентраций  $CO_2$  и УВГ с увеличением глубины опробования осадков (см. табл. 2) и данными изотопного состава углерода  $CH_4$  и  $CO_2$  (см. табл. 3). Установленные средние значения  $\delta^{13}C-C_2H_6$  газогидратных залежей(?) –  $-28.7\%$ , угленосных формаций и твердых битумов –  $(-27.7$  и  $-25.1\%)$ , а также предполагаемых нефтегазовых и нефтяных залежей –  $(-21.8$  и  $-19.6\%)$ , дополнительно подтверждают вышеуказанные выводы.

Газонасыщенность донных отложений по метану и его гомологам изменяется в пределах 0.0012–5.9340 и 0.00003–0.0312 см<sup>3</sup>/кг с максимумом их распределения в осадках нижнего горизонта опробования бассейнов, поднятий, террасы, и минимумом – верхнего. Аналогичное положение установлено и для  $CO_2$  (см. табл. 2).

Обработка всего массива полученных данных позволила отнести к категории **аномалий** углекислого газа, метана и его гомологов значения их концентраций в донных осадках более 3.0, 0.05 и

Таблица 3. Средние значения геохимических показателей УВГ и CO<sub>2</sub> донных отложений района исследований

| Генетическая группа,<br>газоматеринский источник<br>(донные станции)                  | M <sub>ув</sub> ,<br>г/моль | Геохимические<br>коэффициенты |        |      | δ <sup>13</sup> C, ‰ |                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------|------|----------------------|-----------------|
|                                                                                       |                             | Кпр                           | Квл, % | Ксух | CH <sub>4</sub>      | CO <sub>2</sub> |
| <b>1. Современные осадки</b> (32, 33, 34, 35, 44)                                     | 16.06                       | 0.4                           | 0.4    | 835  | –79.6                | –51.6           |
| <b>2. Газогидраты?</b> (LV77-36, 42, LV90-2)                                          | 16.10                       | 2.3                           | 0.5    | 195  | –61.8                | –28.7           |
| <b>3. Угленосные формации</b> (28, 31, 37, 44, 49, 51, LV77-19, LV83-3, LV90-26)      | 16.26                       | 8.1                           | 2.6    | 41   | –58.9                | –24.4           |
| <b>4. Газовые скопления и залежи</b> (29, 36, LV77-18, LV90-2)                        | 16.32                       | 27.6                          | 3.2    | 45   | –62.4                | –26.6           |
| а. кайнозойского возраста (29, 36)                                                    | 16.15                       | 2.1                           | 2.1    | 82   | –65.2                | –27.6           |
| б. мезозойского возраста (LV77-18, LV90-2)                                            | 16.41                       | 40.3                          | 3.8    | 26   | –59.7                | –25.7           |
| <b>5. Магматические образования?</b> (LV83-2, 39)                                     | 16.74                       | 15.6                          | 8.2    | 24   | н.о.                 | н.о.            |
| <b>6. Твердые битумы</b> (42, 50, LV77-23, LV83-35, 36, 38)                           | 17.59                       | 49.1                          | 15.4   | 5.6  | –50.7                | –21.2           |
| <b>7. Газоконденсатные скопления и залежи*</b> (45, LV77-21, 22, LV90-4, 27)          | 17.14                       | 39.0                          | 11.9   | 8.5  | –54.9                | –22.3           |
| <b>8. Конденсатные скопления и залежи*</b> (30, 39, LV90-3)                           | 18.50                       | 72.3                          | 23.2   | 3.4  | н. о                 | н. о            |
| <b>9. Нефтегазовые скопления и залежи*</b> (38, 43, LV77-20, 34, 40, 41, 43, LV83-37) | 19.27                       | 104.5                         | 28.3   | 2.5  | –43.2                | –20.2           |
| <b>10. Газонефтяные скопления и залежи*</b> (40, 41, LV77-35)                         | 20.60                       | 193.8                         | 37.1   | 1.7  | –39.8                | –19.9           |
| <b>11. Нефтяные скопления и залежи*</b> (LV77-33)                                     | 22.61                       | 235.7                         | 50.8   | 1.0  | –40.2                | –19.6           |

Примечание. \* — предполагаемые скопления и залежи, н. о. — не определялся.

0.001 см<sup>3</sup>/кг [Яшин, Ким, 2007; Гресов и др., 2017, 2020].

Формирование наиболее крупных площадных аномальных газогеохимических полей метана в пелитовых и алевроитопелитовых осадках района исследований связано с процессами его интенсивной миграции из подстилающих газонасыщенных отложений на юго-западном (до 5.93 см<sup>3</sup>/кг, станция LV-42) и юго-восточном (до 2.10 см<sup>3</sup>/кг, LV-19) крыльях Новосибирского бассейна (рис. 3а) в зонах распределения газогидратных(?) газовых залежей и угленосных формаций (см. табл. 3, табл. 4), осложненных системами позднемеловой тектонической нарушенности, сопровождающейся в ряде случаев образованием газовых “факелов” [Thornton et al., 2020] в пределах Главного структурного шва (Новосибирского разлома).

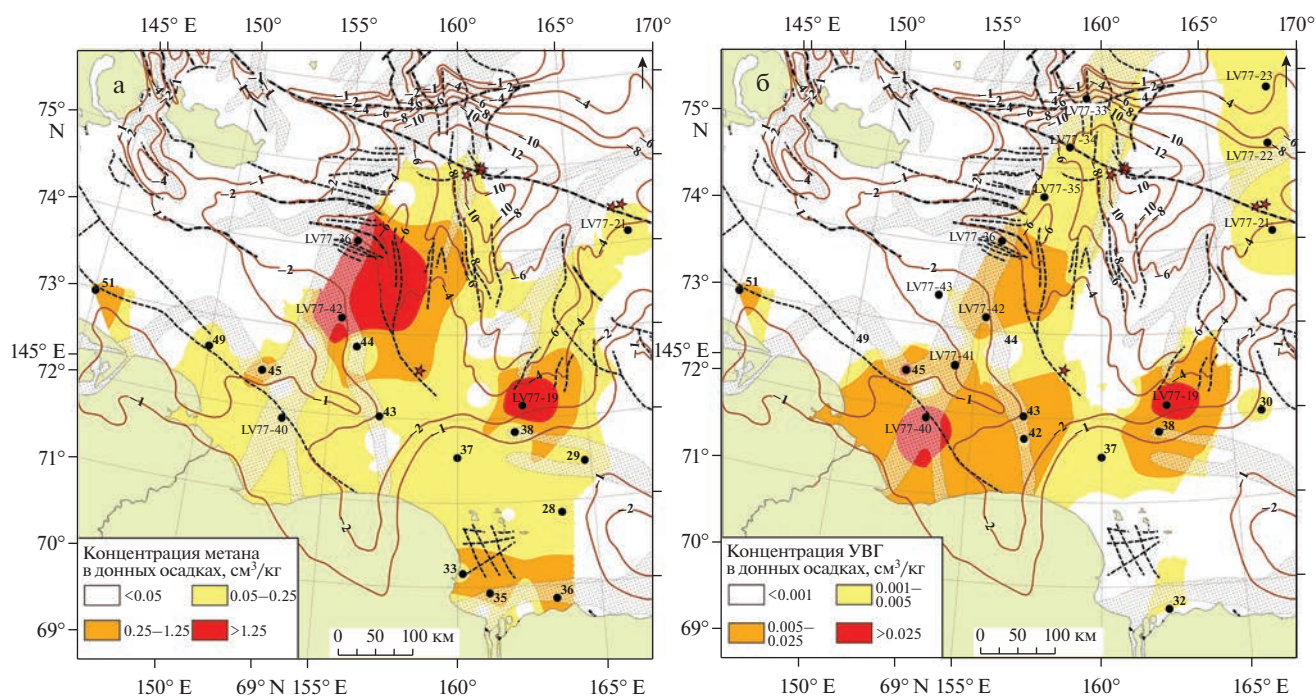
Образование аномалий CH<sub>4</sub> в алевроитопелитовых и алевроит-пелит-псаммитовых осадках Приморского бассейна (до 0.23 см<sup>3</sup>/кг, LV-40) и южной части Благовещенской террасы (до 0.35 см<sup>3</sup>/кг, станция 49) связаны с процессами его миграции из угленосных формаций и предполагаемых газоконденсатных и нефтегазовых залежей (см. табл. 3, 4) в пределах зоны Анюйского разлома.

Формирование аномальных концентраций метана до 0.58 см<sup>3</sup>/кг (станция 35) в алевроит-пелит-псаммитовых осадках южной части Медвежинского поднятия связано с процессами современного седиментогенеза и преобразования ОВ

(δ<sup>13</sup>C–CH<sub>4</sub> = –82.7...–79.6) в палеорусле р. Колымы, в алевроитопелитовых осадках северной части поднятия (до 0.14 см<sup>3</sup>/кг, станция 37) — с процессами его миграции из кайнозойских угленосных формаций и газовых залежей.

Важно отметить, что большинство аномалий метана в донных отложениях Новосибирского, Приморского бассейнов и Благовещенской террасы установлены в пределах палеодолин рек Индигирки (станции LV-36, LV-40, LV-42), Хромы (станция 45), Колымы и ее притока (станции 29, 35, 36, 38), где установлена высокая мощность четвертичных отложений. Не менее важен факт отсутствия аномалий CH<sub>4</sub> на исследованной площади развития каледонской складчатости в северной части района работ (см. рис. 3а).

В результате исследований выделено четыре основных аномальных газогеохимических поля гомологов метана в осадках района работ (см. рис. 3б). Формирование первого поля с суммарными концентрациями гомологов метана до 0.0312 см<sup>3</sup>/кг (станция LV-19) установлено в алевроитопелитовых осадках юго-восточного крыла Новосибирского бассейна в пределах развития газоносных мезозойских каменноугольных формаций, второго — до 0.0309 см<sup>3</sup>/кг (LV-40) — Приморского бассейна и Благовещенской террасы (до 0.0259 см<sup>3</sup>/кг, станция 45) на площадях распространения предполагаемых нефтегазовых залежей, а также залежей и скоплений твердых би-



**Рис. 3.** Распределение аномальных газогеохимических полей метана (а) и его гомологов (б) в донных осадках района исследований.

Условные обозначения см. рис. 1.

тумов и газоконденсата (см. табл. 3, 4) в зоне Анюйского разлома и палеодолин рек Индигирки и Алазеи.

Образование третьего аномального поля связано с процессами интенсивной миграции УВГ из подстилающих газонасыщенных отложений в алевритопелитовые и пелитовые донные осадки юго-западного и северного крыла Новосибирского бассейна (до  $0.0134 \text{ см}^3/\text{кг}$ , станция LV-42 и до  $0.004 \text{ см}^3/\text{кг}$ , LV-33) в зонах развития предполагаемых угленосных формаций, газогидратных, газовых, нефтегазовых, газонефтяных и нефтяных залежей в пределах распространения систем поздне меловой тектонической нарушенности, сопровождающейся в ряде случаев образованием газовых “факелов” (см. рис. 3б).

Формирование четвертого поля аномальных суммарных концентраций гомологов метана в пелитовых осадках на северо-восточном крыле Новосибирского бассейна до  $0.002 \text{ см}^3/\text{кг}$  (станции LV-21, LV-22, LV-23) обусловлено процессами их природной диффузии и миграции в зоне Главного структурного шва (Новосибирского разлома) из предполагаемых залежей твердых битумов и газоконденсата.

В процессе исследований установлены три аномальных локальных зоны УВГ в пределах Котельнического поднятия (до  $0.0065 \text{ см}^3/\text{кг}$ , станция 51), Барановского поднятия (до  $0.0016$ , станция 30) и

Медвежинского поднятия (до  $0.0047 \text{ см}^3/\text{кг}$ , представленные в основном этаном и этиленом, станция 32) на площадях распространения угольных залежей, а также в обогащенных ОВ современных осадках в зонах тектонической нарушенности (см. рис. 3б).

Следует отметить, что аномальные суммарные концентрации гомологов  $\text{CH}_4$  в осадках наблюдаются в пределах среднего и нижнего горизонта их опробования (см. табл. 2), и в зонах максимальной мощности четвертичных отложений палеодолин рек района исследований.

Установленные средние значения концентраций  $\text{CO}_2$  более  $3 \text{ см}^3/\text{кг}$  в донных отложениях осадочных бассейнов, поднятий и террасы (см. табл. 2) указывают на аномальный характер его распределения на основной площади района исследований.

Исходя из вышеизложенного, основными геологическими факторами формирования аномалий углекислого газа, метана и его гомологов в донных отложениях западной части ВСМ являются: газонасыщенность подстилающих отложений и разновидность газоматеринского источника, разрывная и пликвативная тектоника, геоструктурное положение и мощность четвертичных отложений, органическая насыщенность осадков и подстилающих отложений, углефтегазоносность и возраст складчатого основания.

**Таблица 4.** Средние литолого-газгеохимические показатели на участках развития УВГ различных газоматеринских источников и аномальных газгеохимических полей

| Газоматеринский источник               | Концентрация газов, см <sup>3</sup> /кг |                                 | Wo, % | Гранулометрический состав, % |      |      | Do, г/см <sup>3</sup> | C <sub>орг</sub> , % |
|----------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------|-------|------------------------------|------|------|-----------------------|----------------------|
|                                        | CH <sub>4</sub>                         | ΣC <sub>2</sub> –C <sub>5</sub> |       | Pl                           | A    | Ps   |                       |                      |
| Современные осадки*                    | <b>0.1458</b>                           | 0.0001                          | 30.6  | 26.6                         | 47.1 | 24.8 | 1.99                  | 1.62                 |
| Газогидраты?                           | <b>2.9861</b>                           | <b>0.0064</b>                   | 35.8  | 52.4                         | 47.4 | 0.2  | 1.76                  | 1.12                 |
| Угленосные формации                    | <b>0.4357</b>                           | <b>0.0061</b>                   | 25.6  | 40.6                         | 57.8 | 0.6  | 1.84                  | 1.19                 |
| Газовые скопления и залежи             | <b>0.1542</b>                           | 0.0004                          | 26.5  | 42.5                         | 55.9 | 1.6  | 1.83                  | 1.40                 |
| Магматические образования              | 0.0068                                  | 0.0003                          | 33.0  | 44.8                         | 55.2 | 0    | 1.74                  | 1.37                 |
| Твердые битумы                         | 0.0119                                  | <b>0.0012</b>                   | 31.6  | 50.4                         | 49.6 | 0.03 | 1.76                  | 1.08                 |
| Конденсатно-газовые скопления и залежи | <b>0.0744</b>                           | <b>0.0052</b>                   | 32.0  | 52.3                         | 46.7 | 1.0  | 1.83                  | 0.92                 |
| Конденсатные скопления и залежи        | 0.0065                                  | 0.0009                          | 32.5  | 43.4                         | 56.0 | 0.6  | 1.75                  | 1.03                 |
| Нефтегазовые скопления и залежи        | <b>0.0592</b>                           | <b>0.0085</b>                   | 27.4  | 41.0                         | 56.5 | 2.5  | 1.83                  | 0.91                 |
| Газонефтяные скопления и залежи        | 0.0073                                  | <b>0.0016</b>                   | 29.2  | 45.4                         | 53.6 | 0.8  | 1.80                  | 0.88                 |
| Нефтяные скопления и залежи            | 0.0080                                  | <b>0.0036</b>                   | 27.6  | 58.5                         | 41.5 | 0.01 | 1.90                  | 0.92                 |

Примечание. \* – номера донных станций и условные обозначения см. табл. 2, 3.

#### Корреляционные исследования

В процессе корреляционных исследований установлено, что содержание пелитовой фракции связано прямой связью ( $r = 0.80$ ) с глубинами моря, естественной плотностью (0.58), влажности осадков (0.32) и обратной – с показателями алевритовой и псаммитовой фракций (–0.99 и –0.85). Содержание алевритовой фракции связано прямой связью с показателями псаммитовой фракции (0.89) и обратной – с глубинами моря (–0.82) и естественной плотностью осадков (–0.57). Содержание псаммитовой фракции связано обратными корреляционными связями с показателями естественной плотности (–0.61), глубиной моря и глубинами опробования осадков (–0.58 и –0.36).

Показатели влажности осадков характеризуются прямой связью с глубинами моря (0.52) и обратными – с показателями открытой пористости (–0.88), глубинами опробования осадков и содержанием C<sub>орг</sub> (–0.92); естественной плотности – со значениями сухой плотности (0.91), содержанием пелитовой фракции и глубинами моря (0.58 и 0.46), обратной связью – с содержанием псаммитовой и алевритовой фракции (–0.61 и –0.49). Показатели открытой пористости связаны высокой степенью связи с глубинами

опробования осадков (0.93), содержанием C<sub>орг</sub> (0.91) и слабой обратной – с содержанием псаммитовой фракции (–0.29).

Концентрации метана в донных отложениях связаны прямыми корреляционными связями с содержанием C<sub>орг</sub> ( $r = 0.97$ ), глубиной опробования осадков и показателями их открытой пористости (0.84 и 0.91), концентрациями его гомологов и CO<sub>2</sub> (0.96 и 0.75), коэффициентом “сухости” (0.86) и слабой связью с содержанием алевритовой фракции (0.29); а также высокой обратной связью со значениями влажности осадков (–0.90), показателями M<sub>ув</sub> (–0.71), K<sub>пр</sub> и K<sub>вл</sub> (–0.73 и –0.75) и слабой – с содержанием пелитовой фракции и глубиной моря (–0.26 и –0.24). Корреляционные связи концентраций CH<sub>4</sub> с показателями псаммитовой фракции и плотности осадков характеризуются практически нулевыми значениями.

Суммарные концентрации гомологов метана характеризуются высокой прямой связью с содержанием C<sub>орг</sub> (0.97), концентрациями CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> (0.96 и 0.84), показателями открытой пористости осадков и глубинами их опробования (0.81 и 0.85), слабой связью с содержанием алевритовой фракции (0.24), естественной плотности (0.23), а также обратной связью с влажностью

осадков ( $-0.82$ ). показателями  $M_{ув}$ ,  $K_{пр}$  и  $K_{вл}$  ( $-0.71$ ,  $-0.73$  и  $-0.75$ ) и слабой — с содержанием пелитовой фракции ( $-0.23$ ). Корреляционная связь концентраций гомологов метана с содержанием псаммитовой фракции характеризуется нулевыми значениями.

Концентрации углекислого газа в донных осадках связаны прямыми корреляционными связями с содержанием  $C_{орг}$  ( $r = 0.86$ ), глубиной опробования осадков и показателями их открытой пористости ( $0.87$  и  $0.75$ ), концентрациями  $CH_4$  его гомологов ( $0.75$  и  $0.84$ ), коэффициентом “сухости” ( $0.65$ ) и естественной плотности ( $0.45$ ), а также обратной связью со значениями влажности осадков ( $-0.79$ ), глубинами моря ( $-0.27$ ) и содержанием псаммитовой фракции ( $-0.21$ ). Корреляционные связи концентраций  $CO_2$  с показателями пелитовой и алевроитовой фракций в осадках характеризуются практически нулевыми значениями.

Таким образом, формирование газовых аномалий в районе исследований обусловлено в значительной мере органической насыщенностью, открытой пористостью и влажностью осадков, в меньшей — естественной плотностью, и в незначительной — литологическим составом донных отложений.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Акватория района исследований является частью мелководного Восточно-Сибирского моря, расположенного в области полярного седиментогенеза, главными особенностями которого являются преобладание физического выветривания в областях питания и стабилизации осадочного материала, весьма замедленный темп химических процессов в водной среде и терригенный генезис донных осадков [Государственная ..., 20066].

В процессе исследований установлено, что значительная часть терригенных частиц первоначально оседает в заливах или вблизи берегов, где по мере возрастания глубин моря формируются осадки алевроит-псаммит-пелитового и алевроит-пелит-псаммитового состава. Дальнейшее увеличение глубин моря и наличие ледового покрова уменьшает волновое воздействие на дно, и создаются благоприятные условия для оседания тонкозернистого материала и формирования осадков пелит-алевритового и пелитового состава, иногда с примесью песков ( $A - 36-65\%$ ,  $P_1 - 37-64$  и  $P_s - 0-7\%$ ) [Геология ..., 2003, 2004]. Наличие песчаных осадков с содержанием  $9-10\%$  в интервале опробования  $1.5-2.5$  м (см. табл. 2), по-видимому, связано с процессами трансгрессии моря в период формирования донных отложений этого интервала. На побережье ВСМ фиксируют-

ся средне-позднеплейстоценовая и голоценовая трансгрессии моря и разделяющие их регрессии [Дегтяренко и др., 1982]. В регрессивные этапы, когда береговая линия располагалась ближе к бровке шельфа, возрастал объем осадочного материала, вовлеченного в мутьевые потоки, увеличивалась и их эродирующая способность. Важно отметить, что при существующем объеме геологических данных не удастся уверенно выявить соотношение денудационных и аккумулятивных составляющих гравитационных процессов. В ходе их развития это соотношение менялось в зависимости от исторического положения береговой линии. Процессы устойчивой аккумуляции в условиях стабильной слабой гидродинамики локализуются в центральной и северной части Новосибирского бассейна, в том числе в наиболее глубоких участках днища палеодолины Пра-Индигирки. Скорости накопления осадков в этой части бассейна значительно увеличиваются. Исходя из данных [Astakhov et al., 2019], скорости накопления голоценовых осадков по разрезу изменяются от  $12$  см/1000 лет в верхней его части до  $42$  см/1000 лет — в нижней. В северо-восточной части бассейна по данным [Stein et al., 2017] аналогичные показатели изменяются от  $12$  до  $20$  см/1000 лет. Скорость накопления плейстоценовых осадков северной части Новосибирского бассейна [Гусев и др., 2013] не превышает  $3$  см/1000 лет и возрастает в направлении бровки шельфа от  $16$  до  $20$  см/1000 лет [O'Regan et al., 2017].

По данным [Гусев и др., 2021] и датировок возраста осадков в западной части ВСМ, выделяется верхняя сейсмостратиграфическая толща ССТ-I, которая соотносится с голоценом и четвертой ступенью позднего неоплейстоцена и соответствует морским изотопным стадиям МИС-1 и МИС-2. Ниже выделяется ССТ-II, соответствующая третьей ступени позднего неоплейстоцена и МИС-3. Последняя сеймотолща ССТ-III относится ко второй ступени позднего неоплейстоцена  $III_2$  и коррелируется с МИС-4.

Установлено, что влажность осадков возрастает с увеличением глубины моря, а возрастание значений  $C_{карб}$  и плотности осадков, как правило, сопровождается уменьшением их влажности. Плотность осадков увеличивается с содержанием псаммитовой фракции и уменьшается с глубиной моря и показателями их открытой пористости. Распределение  $C_{орг}$  и  $C_{карб}$  характеризуется тенденцией уменьшения их содержаний в осадках в мористом направлении, а также с возрастанием глубины их опробования. Данный факт соответствует общей геохимической закономерности распределения углерода в осадках, характерной для акваторий Арктического региона [Данюшевская и др., 1990; Романкевич, Ветров, 2001; Bröder et al., 2019].

Исходя из установленных значений  $M_{УВ}$ , Квл,  $\delta^{13}C-CH_4$ ,  $C_2H_6$  и  $CO_2$ , в изученных голоцен-плейстоценовых отложениях западной части ВСМ доминируют *эпигенетические* УВГ, поступающие в осадки в процессе природной диффузии и миграции по зонам тектонических нарушений из подстилающих газоматеринских источников. Аналогичное положение наблюдается в донных отложениях центральной и восточной части ВСМ [Шакиров и др., 2013; Гресов, Яцук, 2020, 2021]. При этом, УВГ современных осадков прибрежной части Благовещенской террасы и Медвежинского поднятия характеризуются *сингенетическим* характером образования [Яшин, Ким, 2007], что подтверждается значениями их газогеохимических показателей (см. табл. 3). Данное положение характерно и для газов подстилающих донные осадки торфяников [Гресов, Яцук, 2020, 2021]. УВГ лигнитов, бурых углей и газогидратов(?), представлены полигенетическим составом [Гресов, Яцук, 2021].

В донных осадках района исследований установлены одиннадцать генетических групп УВГ, представленных биогенными газами современных осадков, метаморфогенными — угленосных формаций, газовых залежей, твердых битумов, предполагаемых газогидратных, конденсатногазовых, газоконденсатных, нефтегазовых, газонефтяных и нефтяных залежей, а также магматогенных — магматических образований. Газогеохимические показатели установленных групп достаточно близки или соответствуют их аналогам Анадырского, Ленского, Камчатского, Охотоморского и Сахалинского углефтегазоносных бассейнов Востока и Северо-Востока России [Алексеев и др., 1981; Гресов, 2011, 2012].

Установлено, что формирование состава и концентраций газов в осадках района исследований подчиняется правилам аддитивности, т.е. последовательного накопления газов различного генезиса с преобладанием газовой фазы и газогеохимических показателей более газонасыщенного газоматеринского источника [Велев, 1981], что повсеместно наблюдается во всех геоструктурах ВСМ и прилегающего сектора Северного Ледовитого океана [Гресов и др., 2020, 2021; Гресов, Яцук, 2020, 2021].

Установленные аномальные газогеохимические поля в осадках западной части ВСМ с концентрациями метана и его гомологов до  $5.934 \text{ см}^3/\text{кг}$  и  $0.0312 \text{ см}^3/\text{кг}$ , зафиксированы и в его восточной части (до 12.15 и 0.02) [Шакиров и др., 2013; Гресов и др., 2017], а также в море Лаптевых (до 2.29 и 0.169) и Чукотском (до  $57.0 \text{ см}^3/\text{кг}$  и  $0.02 \text{ см}^3/\text{кг}$ ) [Геология ..., 2003, 2004; Яшин, Ким, 2007].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование УВ-аномалий в донных осадках района исследований связаны главным образом с высокими значениями открытой пористости, содержаниями  $C_{орг}$  и глубинами опробования, в незначительной мере — с литологическим составом и плотностными показателями. На площадях с высокими содержаниями влажности осадков аномалии УВГ практически отсутствуют.

Основными геологическими факторами формирования углеводородных аномалий в донных отложениях являются: газоносность подстилающих отложений и разновидность газоматеринского источника, разрывная и пликвативная тектоника, геоструктурное положение и мощность четвертичных отложений, органическая насыщенность осадков и подстилающих отложений, углефтегазоносность и возраст складчатого основания.

Результаты настоящих газогеохимических исследований подтверждают, что показатели молекулярной массы и газогенетических коэффициентов являются достаточно характерными индикаторами разнотипных УВГ донных осадков. Применение данных показателей в комплексе с изотопными исследованиями позволяет не только выделять основные газоматеринские источники в теоретическом плане, но и использовать в прикладном отношении — при прямых поисках нефти и газа, и других источников углеводородного сырья.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.С. Астахову, Р.Б. Шакирову, А.А. Босину и Ю.П. Василенко за поддержку в проведении экспедиционных морских исследований, В.В. Калинин и Д.А. Швалову за помощь в отборе проб донных осадков, а также А.В. Алаторцеву за подготовку проб для проведения аналитических работ.

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Газогеохимические и аналитические исследования выполнены в рамках Гостемы ТОИ ДВО РАН № 0211-2021-0006 “Газогеохимические поля Мирового океана, геодинамические процессы и потоки природных газов, влияющие на формирование геологических структур с залежами углеводородов и аутигенной минерализации” (№ 121021500055-0).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев А.Ф., Бодунов Е.И., Лебедев В.С., Захарова С.С., Томская Е.С., Безменова П.Н., Трущелева Г.С., Лебедев Вал.С. Изотопно-геохимическая характеристика нефтей и газов восточной части Сибирской платформы // Органическая геохимия нефтей, газов и

органического вещества докембрия / Под ред. А.А. Алексеева. М.: Наука, 1981. С. 164–175.

*Велев В.Х.* Молекулярная масса углеводородной фракции и весовое распределение компонентов  $C_1$ – $C_5$  в природных газах разных генетических типов // Органическая геохимия нефтей, газов и органического вещества докембрия / Под ред. А.А. Алексеева. М.: Наука, 1981. С. 22–28.

Геология и полезные ископаемые шельфов России. Арктические моря России. Атлас. Лист 3–14. М.: Научный мир, 2003. 278 с.

Геология и полезные ископаемые России. Т. 5. Кн. 1. Арктические моря / Под ред. И.С. Грамберга, В.Л. Иванова, Ю.Е. Погребницкого. СПб.: ВСЕГЕИ, 2004. 468 с.

Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000. Лист S 53–55 (Новосибирские острова). Объяснительная записка. СПб.: ВСЕГЕИ, 1999. 208 с.

Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000. Лист S 53–55 (Новосибирские острова). Объяснительная записка. СПб.: ВСЕГЕИ, 2006а. 208 с.

Государственная геологическая карта России. Масштаб 1 : 1 000 000. Лист 57–58 (Восточно-Сибирское море). Объяснительная записка. СПб.: ВСЕГЕИ, 2006б. 51 с.

Государственная геологическая карта России. Масштаб 1 : 1 000 000. Лист 59–60 (Восточно-Сибирское море). Объяснительная записка. СПб.: ВСЕГЕИ, 2006в. 47 с.

Государственная геологическая карта России и прилегающих акваторий. Масштаб 1 : 2 500 000. СПб.: ВСЕГЕИ, 2016.

*Гресов А.И.* Геохимическая классификация углеводородных газов углеводородногазовых бассейнов Востока России // Тихоокеанская геология. 2011. № 2. С. 87–103.

*Гресов А.И.* Метаноресурсная база угольных бассейнов Дальнего Востока и перспективы ее промышленного освоения. Т. 2. Углеметановые бассейны Республики Саха (Якутия) и Северо-Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2012. 468 с.

*Гресов А.И., Шахова Н.Е., Сергиенко В.И., Семилетов И.П., Яцук А.В.* Изотопно-геохимические показатели углеводородных газов донных осадков шельфа Восточно-Сибирского моря // ДАН. 2016. № 6. С. 711–713.

*Гресов А.И., Обжиров А.И., Яцук А.В., Мазуров А.К., Рубан А.С.* Газоносность донных осадков и геохимические признаки нефтегазоносности шельфа Восточно-Сибирского моря // Тихоокеанская геология. 2017. № 4. С. 78–84.

*Гресов А.И., Сергиенко В.И., Яцук А.В., Зарубина Н.В., Калинин В.В.* Газогеохимические показатели донных отложений северной части Восточно-Сибирского моря и котловины Подводников Северно-Ледовитого океана // ДАН. 2020. № 1. С. 113–117.

*Гресов А.И., Яцук А.В.* Газогеохимические признаки нефтегазоносности юго-восточной части Восточно-Сибирского моря // Геология нефти и газа. 2020. № 4. С. 83–95.

*Гресов А.И., Яцук А.В.* Геологические условия формирования газонасыщенности донных отложений осадочных бассейнов юго-восточного сектора Восточно-Сибирского моря // Геология и геофизика. 2021. № 2. С. 197–215.

*Гресов А.И., Яцук А.В., Сырбу Н.С., Окулов А.К.* Газогеохимическое районирование донных отложений осадочных бассейнов и геоструктур внешнего шельфа Восточно-Сибирского моря и Северного Ледовитого океана // Геология нефти и газа. 2021. № 5. С. 107–122.

*Гусев Е.А., Рекант П.В., Большиханов Д.Ю., Лукашенко Р.В., Попко А.О.* Псевдогляциальные структуры подводных гор поднятия Менделеева и континентальной окраины Восточно-Сибирского моря // Проблемы Арктики и Антарктики. 2013. № 4. С. 43–55.

*Гусев Е.А., Крылов А.А., Маев П.А., Понимаскин А.И., Озеров И.С., Пронин И.С., Бирюков Е.А., Рыбницкий Е.Е., Задорожный Т.Н., Покровская С.О.* Результаты сейсмоакустического профилирования в западной части Восточно-Сибирского моря // Рельеф и четвертичные образования Арктики, Субарктики и Северо-Запада России. 2021. Вып. 8. С. 58–61.

*Данюшевская А.И., Петрова В.И., Яшин Д.С., Батова Г.И., Артемьев В.Е.* Органическое вещество донных осадков полярных зон Мирового океана. Л.: Недра, 1990. 280 с.

*Дегтяренко Ю.П., Пуминов А.П., Благовещенский М.Г.* Береговые линии восточно-арктических морей в позднем плейстоцене и голоцене. Колебания уровня морей и океанов за 15 000 лет. М.: Наука, 1982. С. 179–185.

*Клубов Б.А.* Природные битумы Севера. М., Наука, 1983. 205 с.

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

Руководство по определению и прогнозу газоносности вмещающих пород при геологоразведочных работах. Ростов-на-Дону: ВНИИГРИУголь, 1985. 96 с.

*Рябчук Д.В., Прищепенко Д.В., Ковалева О.А., Жамойда В.А., Григорьев А.Г., Сергеев А.Ю., Буданов Л.М., Нестерова Е.Н., Дронь О.В.* Литология поверхностных отложений Восточно-Сибирского моря по результатам геологического картирования акваториальной части листов R-56–60 // Рельеф и четвертичные образования Арктики, Субарктики и Северо-Запада России. 2020. Вып. 7. С. 188–197.

*Соколов С.Ю., Чамов Н.П., Курносое В.Б.* Структура и состав голоцен-плейстоценовых осадков северной части Баренцева моря // Литология и полез. ископаемые. 2020. № 6. С. 487–500.

*Старобинец И.С., Петухов А.В., Зубайраев С.Л. и др.* Основы теории геохимических полей углеводородных скоплений. М.: Недра, 1993. 332 с.

*Ступакова А.В., Суслова А.А., Большакова М.А., Сауткин Р.С., Санникова И.А.* Бассейновый анализ для поиска крупных и уникальных месторождений в Арктике // Георесурсы. Специальный выпуск. 2017. Часть 1. С. 19–35.

Флюидогеодинамика и нефтегазоносность северо-восточной окраины Азии. Карта масштаба 1 : 2 500 000. Объяснительная записка / Гл. ред. Ю.А. Косыгин. Хабаровск: ИТиГ, ГУГК, 1989. 96 с.

- Шакиров Р.Б., Сорочинская А.В., Обжиров А.И. Газо-геохимические аномалии в осадках Восточно-Сибирского моря // Вестник КРАУНЦ. 2013. № 1. С. 98–110.
- Яшин Д.С., Ким Б.И. Геохимические признаки нефтегазоносности Восточно-Арктического шельфа России // Геология нефти и газа. 2007. № 4. С. 24–35.
- Abrams M.A. Significance of hydrocarbon seepage to petroleum generation and entrapment // Mar. Pet. Geol. 2005. V. 22. P. 457–477.
- Abrams M.A. Evaluation of Near-Surface Gases in Marine Sediments to Assess Subsurface Petroleum Gas Generation and Entrapment // Geosciences. 2017. V. 7. P. 29–35.
- Astakhov A.S., Sattarova V.V., Shi Xuefa, Hu Limin, Ak-sentov K.I., Alatorsev A.V., Kolesnik O.N., Mariash A.A. Distribution and sources of rare earth elements in sediments of the Chukchi and East Siberian Seas // Polar Sci. 2019. V. 20. P. 148–159.
- Bröder L., Andersson A., Tesi T., Semiletov I., Gustafsson Ö. Quantifying degradative loss of terrigenous organic carbon in surface sediments across the Laptev and East Siberian Sea // Global Biogeochemical Cycles. 2019. V. 33. P. 85–99.
- O'Regan M., Backman J., Barrientos N., Cronin T.M., Gemery L., Kirchner N., Mayer L.A., Nilsson J., Noormets R., Pearce C., Semiletov I., Stranne C., Jakobsson M. The De Long Trough: a newly discovered glacial trough on the East Siberian continental margin // Clim. Past. 2017. V. 13. P. 1269–1284.
- Jakobsson M., Mayer L., Coakley B., Dowdeswell J.A., Forbes S., Fridman B., Hodnesdal H., Noormets R., Pedersen R., Rebesco M., Schenke H.W., Zarayskaya Yu., Accettella D., Armstrong A., Anderson R.M., Bienhoff P., Camerlenghi A., Church I., Edwards M., Gardner J.V., Hall J.K., Hell B., Hestvik O., Kristoffersen Y., Marcussen C., Moham-mad R., Mosher D., Nghiem S.V., Pedrosa M.T., Travaglini P.G., Weatherall P. The International Bathymetric Chart of the Arctic Ocean (IBCAO) Version 3.0 // Geophys. Res. Lett. 2012. V. 39. L12609.
- Stein R., Fahl K., Schade I., Manerung A., Wassmuth S., Niessen F., Nam S.-H. Holocene variability in sea ice cover, primary production, and Pacific-Water inflow and climate change in the Chukchi and East Siberian Seas (Arctic Ocean) // J. Quaternary Sci. 2017. V. 32(3). P. 362–379.
- Thornton B.F., Prytherch J., Andersson K., Brooks I.M., Salisbury D., Tjernström M., Crill P.M. Shipborne eddy covariance observations of methane fluxes constrain Arctic Sea emissions // Sci. Adv. 2020. V. 6. eaay7934.
- Velivetskaya T.A., Ignatev A., Kiyashko S. Universal method for preparation of liquid, solid and gaseous samples for determining the isotopic composition of carbon / Ed. V.S. Sevastyanov // Isotope Ratio Mass Spectrometry of Light Gas-Forming Elements. UK: CRC Press, 2015. P. 119–134.

## Lithological Composition and Hydrocarbon Anomalies of Bottom Sediments of the Western Part of the East Siberian Sea

A. I. Gresov<sup>1, \*</sup>, A. V. Yatsuk<sup>1, \*\*</sup>, K. I. Aksentov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Il'ichev Pacific Institute of Oceanology, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Baltiyskaya str., 43, Vladivostok, 690041 Russia*

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

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

On the basis of lithological and gas geochemical studies and a comprehensive interpretation of the available materials, the main factors of the formation and distribution of grain size distribution, water-physical properties, organic saturation, concentrations and geochemical parameters of hydrocarbon gases in seafloor sediments of geostructures of the western part of the East Siberian Sea are summarized and analyzed. It has been established that the sediments of the northern and central parts of the study area are represented by aleurite-pelites, the southern – by aleurite-pelite-psamites with variations in  $C_{org}$  values – 0.6–2.0%, natural humidity and density – 18–43% and 1.5–2.0 g/cm<sup>3</sup>, open porosity – 17–33%, the concentrations of methane and its homologues are 0.001–5.934 and 0.00003–0.0312 cm<sup>3</sup>/kg, the molecular mass of the hydrocarbons fraction, the “wetness”, “dryness” coefficients, and the coefficients of the transformation are 16.05–22.6 g/mol, 0.2–51%, 1–1999, 0.2–50.8 and  $\delta^{13}C-CH_4$  (–82.7...–38.4‰). Based on the values of gas geochemical parameters, eleven types of gas sources were identified in bottom sediments. In the process of research, it was found that the formation of hydrocarbon anomalies in sediments is mainly associated with their reservoir properties,  $C_{org}$  content and depths of their sampling, as well as with the complex influence of geological factors, the main of which are the gas saturation of the underlying sediments and the type of gas sources, discontinuous and plicative tectonics, geostructures position, thickness of Quaternary deposits, coal and gas content and age of the folded base. To a lesser extent, anomalies of hydrocarbon gases are associated with the lithological composition and density parameters of sediments.

**Keywords:** seafloor sediments, lithological and gas geochemical studies, hydrocarbon gases, East Arctic shelf.

УДК 549.32

## АДСОРБЦИЯ КАТИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СУЛЬФИДАМИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ БРОКЕН СПУР И ТАГ АТЛАНТИЧЕСКОГО ОКЕАНА

© 2023 г. Г. В. Новиков<sup>а</sup>, \*, Н. В. Лобус<sup>а</sup>, Н. А. Шульга<sup>а</sup>, О. Ю. Богданова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт океанологии им. П.П. Шишова РАН,  
Нахимовский просп., 36, Москва, 117997 Россия

\*e-mail: gvnovikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.04.2022 г.

После доработки 02.06.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

В статье приводятся результаты сорбции катионов редкоземельных металлов на образцах глубоко-водных полиметаллических сульфидов гидротермальных полей Брокен Спур и ТАГ Срединно-Атлантического хребта. Основными минералами этих образцов являлись соответственно марказит, пирротин, пирит, сфалерит и халькопирит, пирит, марказит. Установлено, что данные сульфидные минералы железа, меди и цинка являются природными адсорбентами. Обменная емкость сульфидных минералов по катионам редкоземельных металлов находится в диапазоне 0.006–0.061 мг-экв/г. Обменный комплекс сульфидных минералов состоит из катионов щелочных, щелочноземельных металлов и основных катионов металлов кристаллической решетки – Fe, Zn, Cu (в очень ограниченном количестве). Механизм поглощения катионов редкоземельных металлов – ионообменный, эквивалентный относительно обменных катионов сульфидных минералов. Установлено, что в составе сульфидных минералов катионы редкоземельных металлов находятся практически полностью в сорбированной форме (более 90% от общего количества); химически связанная форма может быть, по-видимому, только для катионов Lu и Dy. В продуктах обменных реакций сохраняется минеральный состав сульфидных отложений, новые минеральные фазы не появляются.

**Ключевые слова:** сульфидные отложения, гидротермальные поля, адсорбция, катионы редкоземельных металлов.

**DOI:** 10.31857/S0024497X23010068, **EDN:** GUIMDW

Начиная с середины 1970-х годов в пределах Восточно-Тихоокеанского поднятия и Срединно-Атлантического хребта обнаружены и исследованы многочисленные гидротермальные поля, в пределах которых залегают глубокоководные полиметаллические сульфиды (ГПС). Эти отложения состоят в основном из сульфидов железа – пирита, марказита, пирротина; меди – халькопирита, ковеллина; цинка – сфалерита, вюртцита. Их состав и происхождение является предметом пристального внимания геологического сообщества [Богданов, 1997; Гидротермальные ..., 1992; Богданов и др., 1999; Викентьев и др., 2000; Hannington et al., 2005; Бортников, Викентьев, 2005; Monecke et al., 2016; Melekestseva et al., 2017]. Безусловно, что ГПС представляют экономическую ценность, которая определяется присутствием большого количества металлов, но, прежде всего, медью, цинком и железом. Кроме них в сульфидных отложениях в значительно меньших количествах присутствуют золото, свинец, серебро, кобальт, никель, кадмий, которые могут рассматриваться как по-

путные при переработке этих руд; в качестве элементов-примесей содержатся барий, селен, молибден, вольфрам, висмут и другие (всего более 25–30).

Вместе с тем, в подавляющем большинстве статей и монографий, в которых приводятся результаты исследования химического состава глубокоководных сульфидных отложений, данные по редкоземельным металлам отсутствуют. Известно небольшое количество публикаций, в которых сообщается, что глубокоководные сульфидные отложения содержат редкоземельные металлы в очень незначительном количестве – от тысячных долей до первых г/т [Bischoff et al., 1983; Батулин и др., 1986, 1987; Fouquet et al., 1988; Naumon, Kosky, 1988; Гидротермальные сульфидные ..., 1992; Humphris, 1998; Римская-Корсакова, Дубинин, 2003; Бабаева и др., 2014; Леин и др., 2018]. При обобщении имеющихся литературных данных, вырисовывается следующая картина. Состав и содержание катионов редкоземельных металлов в сульфидных отложениях отражает состав

гидротермального флюида, который являлся их источником. Установлены: существенная положительная европиевая аномалия при отрицательной цериевой аномалии, значительное различие в содержании катионов РЗМ в отложениях разных гидротермальных полей и отсутствие зависимости от минерального состава сульфидных залежей. Теоретически возможно накопление катионов РЗМ в сульфидных отложениях по двум химическим механизмам — соосаждения и сорбции, однако экспериментальных исследований проведено не было.

Одним из основных аспектов изучения геохимии сульфидных отложений является установление механизма накопления в них катионов редкоземельных металлов. Исходя из условий гидротермального сульфидообразования, основной и практически достижимый механизм — это соосаждение катионов редкоземельных металлов с одновременным выпадением в осадок сульфидных минералов из гидротермального ( $\geq 300^\circ\text{C}$ ) раствора при его смешении с океанской водой. Именно гидротермальные системы являются источником вещества для формирования залежей массивных полиметаллических сульфидных руд [Богданов, Сагалевиц, 2002]. Вместе с тем, следует учитывать, что данный процесс имеет временные ограничения — он может протекать только при постоянном нахождении катионов металлов в системе “гидротермальный раствор + океанская вода” при выпадении в осадок сульфидных минералов.

Сорбционный механизм концентрирования катионов редкоземельных металлов по сравнению с соосадительным механизмом имеет два преимущества — он не связан непосредственно с процессом осаждения сульфидных минералов и может протекать в течение всего времени их нахождения в океанской воде, при наличии в ней катионов РЗМ.

Ранее [Новиков и др., 2020] на этих же образцах сульфидных отложений из гидротермальных полей Брокен Спур и ТАГ Срединно-Атлантического хребта была изучена сорбция катионов тяжелых металлов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . Установлено, что сульфидные отложения являются природными ионообменниками и относятся к классу адсорбентов. Обменная емкость по изученным катионам металлов низкая, и находится в диапазоне 0.022–0.32 мг-экв/г. Таким образом, принципиально доказано, что сульфидные отложения могут поглощать катионы тяжелых металлов из растворов различного состава.

Целью настоящей работы являлось изучение сорбции катионов редкоземельных металлов на глубоководных полиметаллических сульфидных отложениях гидротермальных полей Брокен Спур и ТАГ Атлантического океана.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом для исследований являлись два ранее исследованных образца сульфидных отложений, отобранных в 2002 году в 47-м рейсе НИС “Академик Мстислав Келдыш” при помощи глубоководных обитаемых аппаратов “Мир-1” и “Мир-2” на гидротермальных полях Брокен Спур (обр. 4354-5) и ТАГ (обр. 4324-4) Срединно-Атлантического хребта.

Минеральный состав сульфидных отложений в исходном состоянии (до экспериментов по сорбции [Новиков и др., 2020]) и в их соответствующих катионных формах — Y-ф, La-ф, Ce-ф и др. — (настоящая работа) изучен в сертифицированном отделе минералогии ВИМС (г. Москва) методом порошковой рентгеновской дифрактометрии на приборе X'Pert Panalytical, Нидерланды; условия съемки: излучение  $\text{CuK}\alpha$ , напряжение 50 kV, сила тока 40 А. Проведенные исследования выявили практически идентичный набор основных рудных минералов в сульфидных отложениях — пирит, марказит, халькопирит, но присутствующими в разных соотношениях (табл. 1). В образце 4354-5 поля Брокен Спур к основным минералам относится также пирротин (18%) двух модификаций — моноклинной и гексагональной, и сфалерит (10%). В виде примеси в данном образце присутствуют вюртцит (5%), свободная сера (3%), а также гетит (гидроксид железа) — 6%, который был обнаружен на внешней поверхности скоплений сульфидов. В образце 4324-4 поля ТАГ среди основных минералов резко преобладает халькопирит (53%), содержание пирита и марказита соответственно 23 и 16%, в качестве примесей присутствуют ковеллин (2%) и сфалерит (2.5%).

Определение содержаний катионов металлов в исходных образцах, после сорбции и десорбции выполнялось методами ИСП-МС и ИСП-АЭС с использованием спектрометров iCAP-6500 и X-7 соответственно (Thermo Scientific, USA) в Аналитическом сертифицированном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (г. Черноголовка).

Анализ химического состава исходных сульфидных отложений [Новиков и др., 2020] показал, что, несмотря на заметные отличия в минеральном составе образцов 4354-5 поля Брокен Спур и 4324-4 поля ТАГ, величины содержания главного компонента — Fe близки и составляют 42.63 и 40.38 мас. % соответственно (табл. 2). В то же время, содержание других основных элементов Cu и Zn различно: образец поля Брокен Спур обогащен Zn — 9.95 и обеднен Cu — 1.51 мас. %, в образце из поля ТАГ наблюдается противоположная картина — здесь медь резко преобладает, а содержания Zn и Cu составляют соответственно 1.90 и 11.81 мас. % (см. табл. 2). Содержание лито-

**Таблица 1.** Минеральный состав сульфидных отложений гидротермальных полей Брокен Спур и ТАГ в исходном образце и после сорбции катионов редкоземельных металлов

| Название минерала              | Формула минерала    | Содержание минералов в исходном образце и в продуктах сорбции катионами РЗМ, % |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                                |                     | исходный                                                                       | Y    | La   | Ce   | Nd   | Sm   | Eu   | Gd   | Dy   | Lu   |
| Поле Брокен Спур (обр. 4354-5) |                     |                                                                                |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Марказит                       | FeS <sub>2</sub>    | 23                                                                             | 23.5 | 25   | 27   | 30   | 14   | 12   | 30.5 | 29   | 12   |
| Пирротин                       | Fe <sub>1-x</sub> S | 18                                                                             | 18.5 | 15   | 4    | 18   | 18   | 16.5 | 15.5 | 15   | 21   |
| Пирит                          | FeS <sub>2</sub>    | 16                                                                             | 20   | 16.5 | 18   | 20   | 14.5 | 15   | 16.5 | 18   | 10.5 |
| Сфалерит                       | ZnS                 | 10                                                                             | 10   | 11   | 14   | 14   | 21   | 23.5 | 18   | 16.5 | 25   |
| Вюртцит                        | ZnS                 | 5                                                                              | 4.5  | 4    | 4    | 4    | 2.5  | 2.5  | 2    | 3    | 3    |
| Халькопирит                    | CuFeS <sub>2</sub>  | 9                                                                              | 9.5  | 10   | 10   | 4    | 3    | 3    | 9    | 4    | 5.5  |
| Гетит                          | FeOOH               | 6                                                                              | 4.5  | —    | 6.5  | 4    | 8    | 12   | 4.5  | 5    | 9    |
| Лепидокрокит                   | γ-FeOOH             | —                                                                              | —    | —    | 6.5  | 1.5  | —    | —    | —    | 1.5  | —    |
| Сера                           | S                   | 3                                                                              | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 5.5  | 3.5  | 3    | 4    |
| Σ кристалл. фаз                |                     | 90.0                                                                           | 96.0 | 88.5 | 97.5 | 99.5 | 85.0 | 90.0 | 91.5 | 95.0 | 90.0 |
| Поле ТАГ (обр. 4342-4)         |                     |                                                                                |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Халькопирит                    | CuFeS <sub>2</sub>  | 53                                                                             | 45   | 40   | 41   | 23   | 31   | 30   | 31.5 | 36   | 39   |
| Пирит                          | FeS <sub>2</sub>    | 23                                                                             | 31   | 31   | 32.5 | 42   | 39   | 38   | 34   | 34   | 33   |
| Марказит                       | FeS <sub>2</sub>    | 16                                                                             | 18   | 24   | 20   | 29   | 28   | 26   | 26   | 25   | 28   |
| Ковеллин                       | CuS                 | 2                                                                              | 0.5  | —    | 0.5  | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
| Сфалерит                       | ZnS                 | 2.5                                                                            | 1    | 3    | 3    | 4    | 2    | 3    | 4.5  | 4.5  | 2    |
| Σ кристалл. фаз                |                     | 96.5                                                                           | 95.5 | 98.0 | 97.0 | 98.0 | 100  | 97.0 | 96.0 | 99.5 | 97.0 |

генных элементов в образцах также различно. Содержание Ca, Na и K в образце 4324-4 поля ТАГ в два раза выше содержания этих же элементов в образце 4354-5 поля Брокен Спур, а Mg — напротив, больше в образце поля Брокен Спур, чем в образце поля ТАГ (см. табл. 2).

Перед проведением экспериментов по сорбции катионов редкоземельных металлов образцы растапливались в агатовой ступке до однородной мелкодисперсной массы. Условия проведения экспериментов были следующие. Использовались растворы солей трехвалентных редкоземельных металлов: 0.5 М раствор Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 0.5 М хлоридные растворы солей La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Lu и 0.075 М раствор Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 8H<sub>2</sub>O. Эксперименты проводились в статическом режиме при T = 22 ± 2°C, соотношении фаз Ж : Т = 100, интенсивном их перемешивании, длительность эксперимента составила 10 суток. Десорбция катионов редкоземельных металлов из насыщенных ими сульфидных минералов проводилась 1 М раствором HCl при Ж : Т = 100 в течение 4 часов. С целью уменьшения влияния компонентов, содержащихся в полиминеральной матрице сульфидов, на процесс сорбции катионов редкоземельных металлов, предварительно из образцов были выделены

липиды, и удалена кристаллическая сера экстракцией хлористым метиленом по методике, описанной в работе [Шульга и др., 2010].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты химического анализа свидетельствуют о низком содержании катионов редкоземельных металлов в исходных, существенно сульфидных образцах, которое в образце 4354-5 поля Брокен Спур и образце 4324-4 поля ТАГ составляет от 0.01 до 0.05 г/т (см. табл. 2). Исключением является содержание Y в обоих образцах, которое составляет соответственно 0.1 и 0.86 г/т, а также содержание Ce в образце поля ТАГ — 0.16 г/т (см. табл. 2).

Взаимодействие между фазами сопровождается *обменными реакциями* между катионами сульфидных минералов и катионами редкоземельных металлов растворов, в результате которых содержание последних в образцах 4354-5 и 4324-4 возрастает в сотни и тысячи раз (см. табл. 2). При этом наблюдается дифференцированное поглощение катионов редкоземельных металлов, что, по-видимому, объясняется несколько различным соотношением сульфидных минералов в образцах. В результате для каждого образца по коли-

**Таблица 2.** Содержание катионов металлов в сульфидных отложениях полей Брокен Спур и ТАГ в исходном состоянии, после сорбции и десорбции

| Элемент                        | Ионный радиус, нм [Лурье, 1979] | Содержание в образце |               |                 | Коэффициент обогащения | Степень извлечения катионов РЗМ из катионных форм сульфидов, % |
|--------------------------------|---------------------------------|----------------------|---------------|-----------------|------------------------|----------------------------------------------------------------|
|                                |                                 | исходном             | после сорбции | после десорбции |                        |                                                                |
| Поле Брокен Спур (обр. 4354-5) |                                 |                      |               |                 |                        |                                                                |
| Fe, мас. %                     | 0.080                           | 42.63                | 37.5          | 37.0            | —                      | —                                                              |
| Cu                             | 0.080                           | 1.51                 | 1.20          | 1.14            | —                      | —                                                              |
| Zn                             | 0.083                           | 9.95                 | 7.36          | 7.05            | —                      | —                                                              |
| S                              | 0.182                           | 23.80                | 23.6          | 20.6            | —                      | —                                                              |
| Y, г/т                         | 0.097                           | 0.1                  | 758           | 14.6            | 7580                   | 98.1                                                           |
| La                             | 0.104                           | 0.03                 | 890           | 27.2            | 29666                  | 96.9                                                           |
| Ce                             | 0.102                           | 0.05                 | 606           | 20.4            | 12 120                 | 96.6                                                           |
| Nd                             | 0.099                           | 0.03                 | 798           | 75.6            | 26600                  | 90.5                                                           |
| Sm                             | 0.097                           | 0.01                 | 793           | 87.3            | 79300                  | 89.0                                                           |
| Eu                             | 0.097                           | 0.02                 | 950           | 96.3            | 47 500                 | 88.9                                                           |
| Gd                             | 0.094                           | 0.02                 | 1174          | 103             | 58 700                 | 91.2                                                           |
| Dy                             | 0.088                           | 0.01                 | 1540          | 145             | 154 000                | 90.6                                                           |
| Lu                             | 0.080                           | 0.01                 | 3198          | 262             | 319 800                | 91.8                                                           |
| Ca, мг/г                       | 0.104                           | 80.5                 | 50.9*         | 6.14*           | —                      | —                                                              |
| Mg                             | 0.074                           | 130                  | 5*            | 4*              | —                      | —                                                              |
| Na                             | 0.098                           | 975                  | 122*          | 4.82*           | —                      | —                                                              |
| K                              | 0.133                           | 88.4                 | 77*           | 6.55*           | —                      | —                                                              |
| Поле ТАГ (обр. 4324-4)         |                                 |                      |               |                 |                        |                                                                |
| Fe, мас. %                     | 0.067                           | 40.38                | —             | 39.4            | —                      | —                                                              |
| Cu                             | 0.080                           | 11.80                | —             | 6.87            | —                      | —                                                              |
| Zn                             | 0.083                           | 1.90                 | —             | 1.02            | —                      | —                                                              |
| S                              | 0.182                           | 31.74                | —             | 30.1            | —                      | —                                                              |
| Y, г/т                         | 0.097                           | 0.86                 | 570           | 55.5            | 663                    | 90.2                                                           |
| La                             | 0.104                           | 0.05                 | 490           | 47.3            | 9800                   | 90.3                                                           |
| Ce                             | 0.102                           | 0.16                 | 601           | 52.1            | 3756                   | 91.3                                                           |
| Nd                             | 0.099                           | 0.05                 | 496           | 7.9             | 9920                   | 98.4                                                           |
| Sm                             | 0.097                           | 0.01                 | 1657          | 18.3            | 165 700                | 98.9                                                           |
| Eu                             | 1.19                            | 0.02                 | 2193          | 16.5            | 109 650                | 99.2                                                           |
| Gd                             | 0.094                           | 0.02                 | 1626          | 16.0            | 81 300                 | 99.0                                                           |
| Dy                             | 0.088                           | 0.01                 | 1032          | 9.3             | 103 200                | 99.1                                                           |
| Lu                             | 0.080                           | 0.01                 | 3554          | 208             | 355 400                | 94.1                                                           |
| Ca, мг/г                       | 0.104                           | 220                  | 50.8*         | 6.83*           | —                      | —                                                              |
| Mg                             | 0.074                           | 205                  | 5*            | 4*              | —                      | —                                                              |
| Na                             | 0.098                           | 2413                 | 131*          | 5.26*           | —                      | —                                                              |
| K                              | 0.133                           | 196                  | 84*           | 7.22*           | —                      | —                                                              |

Примечание. \* — содержание по Ca, Na и K после адсорбции и десорбции катионов РЗМ являются средними, по Mg после реакций со всеми катионами РЗМ одинаковые.

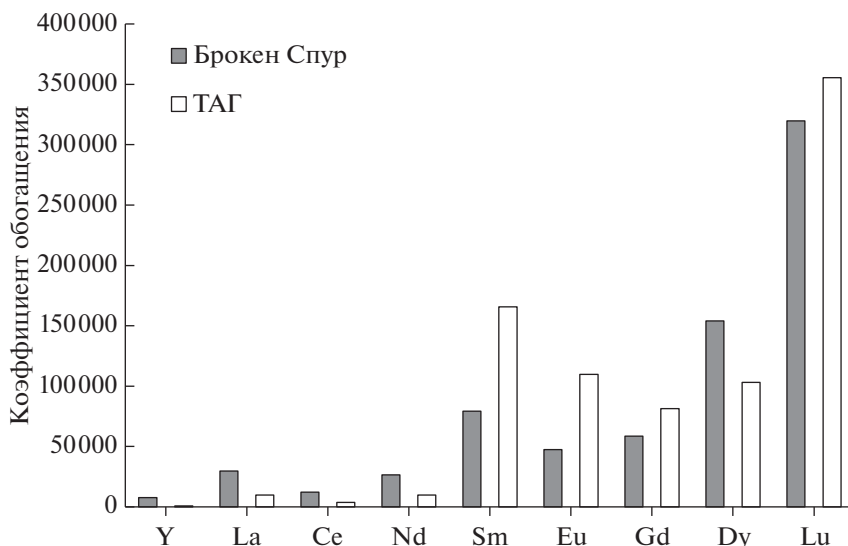


Рис. 1. Коэффициенты обогащения сульфидных отложений катионами редкоземельных металлов после сорбции.

честву поглощенных катионов металлов наметились две группы. В образце 4354-5 поля Брокен Спур содержание (г/т) катионов Y, La, Ce, Nd, Sm и Eu (первая группа) составляет сотни г/т – от 606 для Ce до 950 г/т для Eu (см. табл. 2). Содержание катионов Gd, Dy и Lu, которые образуют вторую группу, возросло в тысячи раз и составляет соответственно 1174, 1265 и 3198 г/т (см. табл. 2).

Для образца 4324-4 поля ТАГ эти группы выглядит несколько иначе. Первую группу образуют катионы Y, La, Ce и Nd, содержание (г/т) которых составляет от 490 для La до 601 для Ce (см. табл. 2). Ко второй группе относятся катионы Sm, Eu, Gd, Dy и Lu, содержание которых возрастает от 1032 для Dy до 3554 г/т для Lu (см. табл. 2).

Сравнительный анализ величин содержания каждого элемента в обоих образцах показал, что образец 4354-5 поля Брокен Спур более заметно поглощает катионы Y, La, Nd и Dy, тогда как в образце 4324-4 поля ТАГ больше концентрируются катионы Sm, Eu, Gd и Lu (см. табл. 2). Среди всех изученных катионов РЗМ только катионы Ce одинаково поглощаются сульфидными минералами полей Брокен Спур и ТАГ – 606 и 601 г/т соответственно (см. табл. 2). В данном случае наблюдается полная аналогия с обменными реакциями катионов  $\text{Co}^{2+}$  на этих же сульфидных отложениях [Новиков и др., 2020].

Рассчитанные коэффициенты обогащения также свидетельствуют, что сульфидный комплекс поля Брокен Спур больше накапливает легкие катионы РЗМ – Y, La, Ce, Nd, а также Dy, тогда как сульфидное отложение поля ТАГ – катионы Sm, Eu, Gd и Lu (рис. 1). При этом, как было отмечено ранее [Новиков и др., 2020], необходимо помнить, что коэффициенты обогащения катионов

редкоземельных металлов являются относительными величинами, зависящими от содержания каждого из них в исходном образце.

Обменные реакции на сульфидных минералах образцов 4354-5 и 4324-4 сопровождаются значительным уменьшением содержания и дифференцированным извлечением из них катионов щелочных и щелочноземельных металлов (табл. 3). Характерной особенностью данных реакций является практически полное извлечение катионов  $\text{Mg}^{2+}$  из обоих образцов, степень извлечения которых составляет 97.1–98.0% независимо от сорбируемого катиона редкоземельного металла.

В отличие от катионов  $\text{Mg}^{2+}$  извлечение катионов  $\text{Ca}^{2+}$  из сульфидных минералов зависит от сорбируемого катиона металла. Наибольшее их извлечение наблюдается из образца поля ТАГ при сорбции катионов Ce, La, Y, Eu и Dy – степень извлечения составляет 86.9–90.9%, минимальная степень извлечения отмечается при поглощении катионов Gd и Lu – 52.7 и 57.7% соответственно; сорбция катионов Sm и Nd сопровождается извлечением  $\text{Ca}^{2+}$  66.7 и 69.0% соответственно. По сравнению с образцом поля ТАГ извлечение катионов  $\text{Ca}^{2+}$  из образца поля Брокен Спур существенно меньше. Максимальная степень извлечения катионов  $\text{Ca}^{2+}$  характерна при сорбции катионов Nd, Y, Ce и La – 62.7–70.2%, минимальная – при поглощении катионов Lu и Gd – 4.00 и 13.4%, соответственно; промежуточное извлечение катионов  $\text{Ca}^{2+}$  наблюдается при сорбции катионов Eu, Sm и Dy – 35.8–39.6%.

Характер извлечения катионов  $\text{Na}^{+}$  из исследуемых образцов аналогичен извлечению катионов  $\text{Mg}^{2+}$ . Почти такое же высокое извлечение на-

**Таблица 3.** Содержание катионов металлов в сульфидных отложениях до и после сорбции катионов редкоземельных металлов

| Элемент                               | Исходный образец | Катионные формы, М-ф |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------------------|------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                       |                  | Y                    | La    | Ce    | Nd    | Sm    | Eu    | Gd    | Dy    | Lu    |
| Поле <b>Брокен Спур</b> (обр. 4354-5) |                  |                      |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Fe                                    | 42.63            | 42.44                | 42.26 | 42.38 | 41.86 | 37.88 | 38.35 | 39.73 | 41.60 | 37.34 |
| Zn                                    | 9.95             | 9.70                 | 9.60  | 9.65  | 8.60  | 8.93  | 9.58  | 9.50  | 9.08  | 7.36  |
| Cu                                    | 1.51             | 1.11                 | 1.10  | 1.13  | 1.11  | 1.19  | 1.35  | 1.36  | 1.31  | 1.19  |
| Na                                    | 975              | 120                  | 130   | 180   | 98.4  | 97.1  | 113   | 91.6  | 103   | 170   |
| K                                     | 88.4             | 68.6                 | 86.3  | 87.6  | 88.0  | 87.3  | 87.8  | 64.2  | 68.1  | 70.5  |
| Ca                                    | 80.5             | 29.0                 | 24.0  | 27.8  | 30.0  | 50.5  | 51.7  | 69.7  | 48.6  | 77.2  |
| Mg                                    | 130              | 5                    | 5     | 4     | 7     | 6     | 6     | 5     | 5     | 7     |
| Поле <b>ТАГ</b> (4324-4)              |                  |                      |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Fe                                    | 40.38            | 40.12                | 40.26 | 39.00 | 40.98 | 35.77 | 37.60 | 40.17 | 40.53 | 36.00 |
| Zn                                    | 1.91             | 1.37                 | 1.21  | 1.35  | 0.43  | 0.53  | 0.56  | 0.48  | 0.45  | 0.43  |
| Cu                                    | 11.81            | 9.61                 | 9.74  | 11.47 | 6.72  | 9.57  | 10.55 | 9.83  | 6.93  | 7.75  |
| Na                                    | 2413             | 61.8                 | 72.0  | 164   | 132   | 140   | 156   | 154   | 126   | 177   |
| K                                     | 196              | 33.4                 | 55.4  | 61.5  | 118   | 86.4  | 127   | 114   | 77.4  | 83.0  |
| Ca                                    | 220              | 24.0                 | 26.3  | 28.8  | 68.2  | 73.3  | 20.0  | 104   | 20.0  | 93.0  |
| Mg                                    | 205              | 5                    | 5     | 6     | 5     | 5     | 4     | 6     | 4     | 5     |

Примечание. Содержание Fe, Zn, Cu – мас. %, Na, K, Ca, Mg – г/т.

блюдается для катионов  $\text{Na}^+$  из образца поля ТАГ – 92.6–97.4%, для образца поля Брокен Спур их извлечение несколько меньше – 81.5–90.6%. Извлечение катионов  $\text{Na}^+$  из обоих типов сульфидных отложений также не зависит от поглощаемого катиона редкоземельного металла.

Поведение катионов  $\text{K}^+$  в обменных реакциях с катионами РЗМ подобно поведению катионов  $\text{Ca}^{2+}$ , при этом их извлечение носит еще более дифференцированный характер относительно других выше рассмотренных катионов металлов. Максимальное извлечение  $\text{K}^+$  из образца поля Брокен Спур установлено при сорбции катионов Lu, Y, Dy и Gd – 20.2–27.4%, тогда как при поглощении катионов Nd, Eu, Ce, Sm и La извлечение  $\text{K}^+$  составляет всего 0.45–2.4%. Извлечение катионов  $\text{K}^+$  из образца поля ТАГ протекает значительно интенсивнее: максимальное их извлечение наблюдается при сорбции катионов Y – 83.0%, а при насыщении катионами Ce и La составляет 68.6 и 71.7% соответственно, при поглощении остальных катионов РЗМ извлечение  $\text{K}^+$  изменяется в пределах 35.2 (Eu)–60.5 (Dy)%.

Таким образом, полученные данные позволяют считать катионы щелочных и щелочноземельных металлов типичными обменными катионами, которые составляют обменный комплекс исследуемых сульфидных отложений.

Вместе с тем, результаты химического состава катионных форм сульфидных отложений свидетельствуют об уменьшении в их составе содержания основных катионов минералов – Fe, Cu, Zn (см. табл. 3). При этом, извлечение каждого основного катиона кристаллической решетки сульфидного минерала при реакциях ионного обмена носит дифференцированный характер. Из образца 4354-5 поля Брокен Спур в наименьшей степени переходят в растворы катионы Cu – до 0.4 мас. %, в наибольшей степени катионы Fe и Zn – до 5 и 2.6 мас. % соответственно. Для образца 4324-4 поля ТАГ наблюдается другая картина. Меньше всего извлекаются катионы Zn – до 1.5 мас. %, тогда как извлечение катионов Cu и Fe максимально и составляет соответственно 5.1 и 4.6 мас. %. Следовательно, катионы Fe, Cu, Zn также принимают участие в обменных реакциях.

Суммируя все вышеприведенные данные по обменным реакциям, следует считать, что обменный комплекс сульфидных отложений состоит из катионов щелочных, щелочноземельных металлов и основных катионов кристаллической решетки минералов – железа, меди, цинка.

Несмотря на значительное увеличение содержания каждого катиона редкоземельного металла, обменная емкость сульфидных минералов является низкой величиной (табл. 4). В целом для образцов полей Брокен Спур и ТАГ она изменяется в диапазоне 0.006–0.061 мг-экв/г (рис. 2).

**Таблица 4.** Обменная емкость (мг-экв/г) сульфидных отложений гидротермальных полей Брокен Спур и ТАГ по катионам редкоземельных металлов

| Основные минералы                     | Y     | La    | Ce    | Nd    | Sm    | Eu    | Gd    | Dy    | Lu    |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Поле Брокен Спур (обр. 4354-5)</b> |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Марказит, пирротин, пирит, сфалерит   | 0.026 | 0.019 | 0.013 | 0.017 | 0.016 | 0.019 | 0.022 | 0.028 | 0.055 |
| <b>Поле ТАГ (обр. 4324-4)</b>         |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Халькопирит, пирит, марказит          | 0.019 | 0.011 | 0.013 | 0.006 | 0.033 | 0.043 | 0.031 | 0.019 | 0.061 |

При этом, отмечаются три особенности протекающих реакций. Первая характерна для обоих образцов и заключается в том, что по значениям обменной емкости катионы РЗМ разбились на две группы – к первой относятся катионы Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd и Dy, вторую образуют катионы Lu, емкость сульфидных минералов по которым в 3–5 раз больше, чем по остальным катионам РЗМ. Вторая особенность – обменная емкость сульфидных минералов полей Брокен Спур и ТАГ по катионам Ce одинакова – 0.013 мг-экв/г (рис. 3), и их поглощение, скорее всего, не зависит от минерального состава сульфидных отложений. Полученные данные по емкости сульфидных минералов по катионам Ce аналогичны рассмотренным выше коэффициентам обогащения. Третья особенность заключается в явно выраженной зависимости поглощения катионов Nd, Sm и Eu от минерального состава сульфидных отложений – емкость образца поля Брокен Спур по Nd в три раза больше емкости образца поля ТАГ, а емкость образца поля ТАГ по катионам Sm и Eu в два и более раз превышает емкость образца поля

Брокен Спур (см. табл. 4, рис. 3). В целом обменная емкость сульфидных отложений в зависимости от их минерального состава возрастает в следующей последовательности:

марказит, пирротин, пирит (поле Брокен Спур):

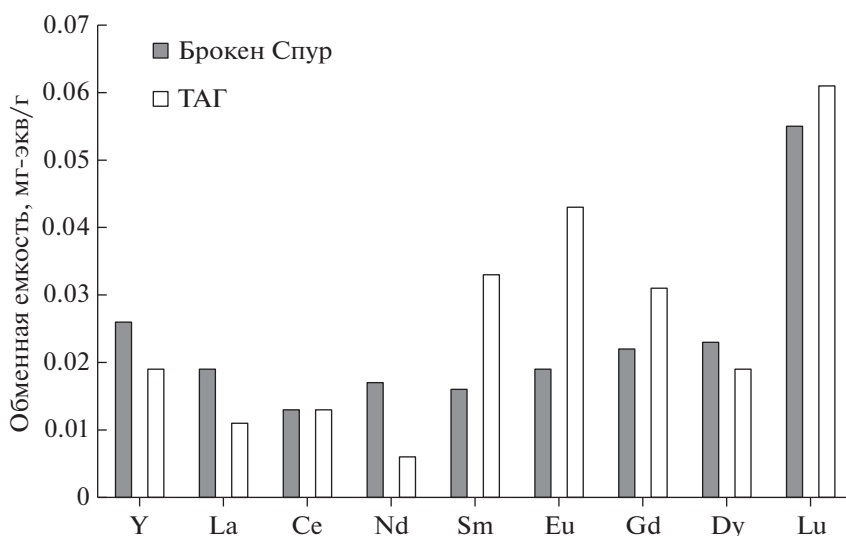
$Ce < Sm, Nd < La, Eu < Gd < Y < Dy < Lu,$

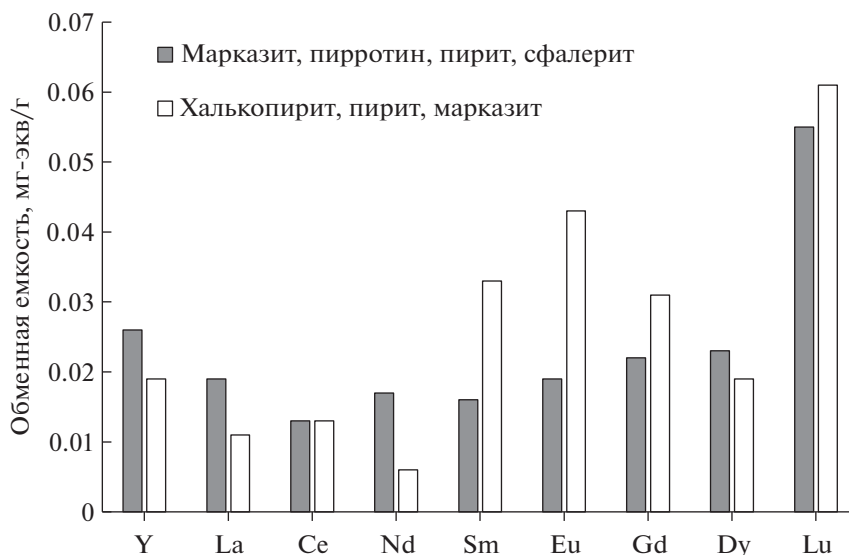
халькопирит, пирит, марказит (поле ТАГ):

$Nd < La < Ce < Y, Dy < Gd < Sm < Eu < Lu.$

Таким образом, установленные низкие значения обменной емкости глубоководных сульфидных отложений полей Брокен Спур и ТАГ по катионам редкоземельных металлов позволяют отнести их к природным ионообменникам – адсорбентам. Механизм поглощения катионов редкоземельных металлов ионообменный, поверхностный и эквивалентный относительно обменных катионов сульфидных минералов.

Полученные значения обменной емкости сульфидных минералов по катионам РЗМ находятся в том же диапазоне значений, что и для ранее установленных значений по катионам Ni,

**Рис. 2.** Обменная емкость сульфидных отложений гидротермальных полей Брокен Спур и ТАГ по катионам редкоземельных металлов.



**Рис. 3.** Обменная емкость сульфидных отложений по катионам редкоземельных металлов в зависимости от их минерального состава.

Со и Cd (для образца поля ТАГ) — 0.011–0.043 мг-экв/г [Новиков и др., 2020]. Исключения составляют катионы Lu, емкость сульфидных минералов по которым несколько больше и составляет 0.055–0.061 мг-экв/г (см. табл. 4).

Важной частью исследований был анализ минерального состава отложений после процесса адсорбции катионов редкоземельных металлов. Характерной особенностью данного процесса является сохранение минерального состава сульфидных отложений из обоих гидротермальных полей Срединно-Атлантического хребта при изменении содержаний основных минералов (см. табл. 1). Новых минералов в продуктах ионообменных реакций обнаружено не было. В образце 4354-5 поля Брокен Спур содержание *марказита* с 23% в исходном образце возрастает до 30.5% после адсорбции катионов La, Ce, Nd, Gd и Dy, после поглощения катионов Sm, Eu и Lu оно уменьшается до 12–14%, после адсорбции катионов Y его содержание осталось неизменным. Адсорбция практически всех катионов РЗМ незначительно влияет на содержание *пирротина*, которое меняется в пределах 2–3% относительно исходного значения (18%). Исключение составляет адсорбция катионов Ce, после поглощения которых содержание минерала уменьшилось до 4%. Также незначительно (в пределах  $\pm 0.5$ –4%) изменяется содержание *пирита*, и только после адсорбции катионов Lu его содержание составляет 10.5%. Содержание *сфалерита* остается практически неизменным после адсорбции катионов Y и La, тогда как поглощение остальных катионов РЗМ приводит к его увеличению на 4–15% — наиболь-

шее содержание минерала фиксируется в Lu-, Eu- и Sm-формах — 25, 23.5 и 21% соответственно.

После адсорбции всех катионов редкоземельных металлов на образце 4324-4 поля ТАГ содержание халькопирита уменьшается, а пирита и марказита, наоборот, увеличивается, при чем эти изменения также несут дифференцированный характер (см. табл. 1). Поглощение катионов Y, La и Ce сопровождается уменьшением содержания *халькопирита* на 8–13% относительно исходного значения (53%), которое составляет 40–45%, после адсорбции катионов Sm, Eu, Gd, Dy и Lu его содержание находится в пределах 30–39%, минимальное содержание минерала установлено в Nd-форме — 23%. Содержание *пирита* в исходном образце составляет 23%, тогда как поглощение катионов редкоземельных металлов приводит к его увеличению на 8 (Y, La)–19 (Nd)%. Аналогичная с пиритом тенденция наблюдается и для *марказита*, содержание которого относительно исходного значения (16%) возрастает на 2 (Y)–13 (Nd)%.

Поскольку исследуемые сульфидные отложения являются полиминеральными соединениями, то однозначно ответить на вопрос, какой из сульфидных минералов обладает наибольшей поглощательной способностью по отношению к катионам РЗМ не представляется возможным. Тем не менее, результаты исследований позволяют предположить, что, скорее всего, различие в содержании данных минералов связано с плотностью адсорбированного катиона редкоземельного металла.

Важным этапом исследований было изучение прочности связи адсорбированных катионов ред-

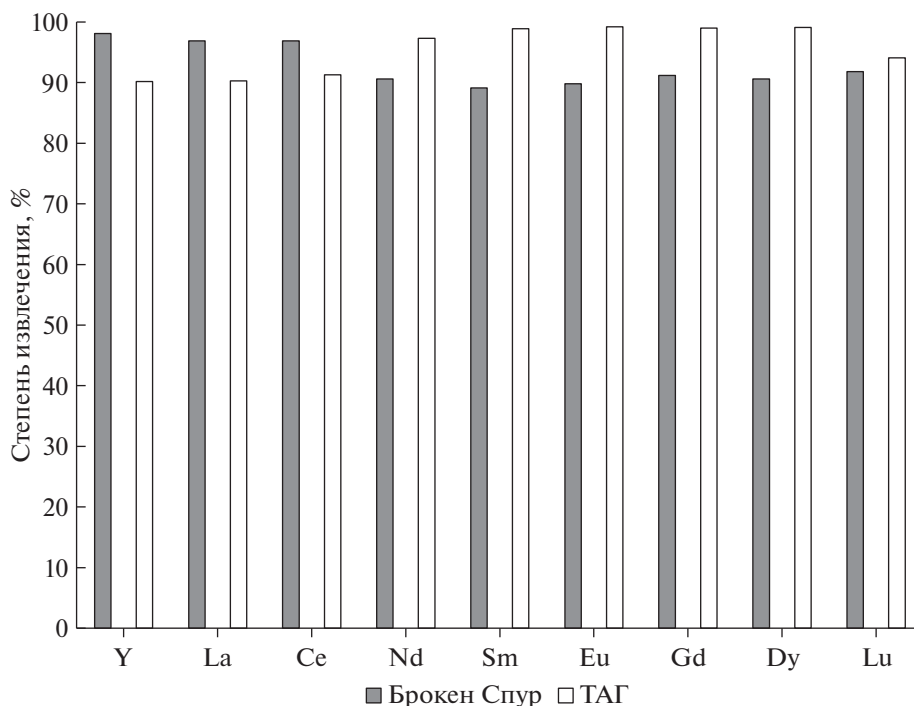


Рис. 4. Степень извлечения сорбированных катионов редкоземельных металлов из сульфидных отложений.

редкоземельных металлов с основными элементами кристаллической структуры сульфидных минералов, что, в свою очередь, позволяет оценить химическую форму их нахождения в этих минералах. Десорбция адсорбированных катионов редкоземельных металлов приводит практически к полному их извлечению из сульфидных минералов (рис. 4). Степень извлечения катионов РЗМ из образца 4354-5 поля Брокен Спур составляет 88.9–98.1%, наименьшая степень извлечения отмечается для катионов Sm и Eu – ~89%, максимальная для катионов Y – 98.1%. Степень извлечения катионов РЗМ из образца 4324-4 поля ТАГ также высокая и находится в диапазоне 90.2–99.2%, минимальная степень извлечения наблюдается для катионов Y, La – 90.2 и 90.3% соответственно, максимальная для катионов Sm – 99.2%. Исходя из полученных данных, извлечение катионов редкоземельных металлов из образцов возрастает в ряду:

поля Брокен Спур: Eu, Sm < Nd, Dy < Lu < Ce < La < Y,

поля ТАГ: Y < La < Ce < Lu < Nd < Sm, Gd < Dy, Eu.

Из составленных рядов видно, что из сульфидного отложения поля Брокен Спур, сложенного в основном марказитом, пирротинном, пиритом и сфалеритом, в наибольшей степени извлекаются катионы Y, La, Ce, тогда как из сульфидного отложения поля ТАГ эти же катионы металлов извлекаются в наименьшей степени по сравнению с

другими катионами РЗМ. Вместе с тем, учитывая высокую степень извлечения всех катионов редкоземельных металлов из сульфидных отложений, можно сделать вывод о практическом отсутствии зависимости их извлечения от минерального состава сульфидного отложения. Полученные данные по адсорбции и десорбции катионов редкоземельных металлов находятся в хорошем соответствии с ранее опубликованными аналогичными исследованиями с участием катионов тяжелых металлов – Ni, Co, Cd – на этих же образцах сульфидных отложений [Новиков и др., 2020].

Результаты адсорбции–десорбции катионов редкоземельных металлов на/из сульфидных отложений(-ий) ставят вопрос о вхождении их в кристаллическую структуру минералов. Однако получить однозначный ответ на данный вопрос не представляется возможным из-за полиминеральности сульфидных отложений. Тем не менее, исходя из полученных экспериментальных и имеющихся литературных данных, выскажем следующие предположения об ионообменных процессах, протекающих в исследуемых сульфидных минералах.

Несмотря на различия в структурах сульфидов железа, меди и цинка, общим свойством данных минералов является плотная упаковка атомов, а, следовательно, ограниченное количество позиций, в которые могут заселяться адсорбированные катионы редкоземельных металлов. R.A. Mills, H. Elderfield [1995], J.W. Morgan, G.A. Wandless

[1980] считают, что катионы редкоземельных металлов могут замещать основные катионы кристаллической решетки сульфидных минералов, но определяющую роль при этом будет играть ионный радиус замещающего катиона металла. Обычно предполагается наличие трех позиций в структуре пирита, пирротина, халькопирита и сфалерита, в которые могут заселяться примесные катионы металлов: изоморфное замещение ими основного катиона (Fe, Cu, Zn), вакантные катионные и межузловые дефектные позиции (см., например, [Tauson, 1999; Онуфриенко, 2013]). Кристаллохимические основы форм нахождения примесных металлов в сульфидах описаны в обзоре [Vikentyev et al., 2021].

В принципиальном плане замещение основного катиона кристаллической решетки сульфидных минералов Fe, Cu и Zn катионом редкоземельного металла возможно, но определяющую роль играет ионный радиус катиона РЗМ. Результаты проведенных ионообменных реакций свидетельствуют, что изоморфное замещение может быть реализовано только в случае с катионами Lu и Dy, ионные радиусы которых практически совпадают с ионными радиусами основных катионов решетки сульфидных минералов (см. табл. 2). Ионные радиусы остальных катионов РЗМ, особенно катионов Eu, La, Ce, больше ионных радиусов катионов Fe, Zn, Cu, что не приводит к изоморфному замещению последних. Вместе с тем, результаты реакций протонизации (взаимодействие сульфидов с растворами кислоты) указывают, что даже для упомянутых выше двух катионов РЗМ такое изоморфное замещение Lu, Dy  $\rightarrow$  Fe, Zn, Cu является крайне ограниченным из-за высокого извлечения катионов РЗМ раствором кислоты (см. табл. 2).

С другой стороны, высокое извлечение всех адсорбированных катионов РЗМ (90.2–99.1% от общего количества) из обоих образцов свидетельствует, по-видимому, о равноценности двух других позиций — вакантных катионных и межузловых дефектных, в которых наблюдается слабая взаимосвязь между адсорбированными катионами металлов и основными элементами структуры минералов. Следовательно, можно считать, что все катионы редкоземельных металлов в сульфидных минералах находятся практически полностью (>90%) в сорбированной форме. В зависимости от минерального состава сульфидных отложений отдельные катионы РЗМ (Lu, Dy), кроме их сорбированной формы, могут находиться и в химически связанной форме, но в очень ограниченном количестве.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования ионообменных свойств глубоководных полиметаллических суль-

фидных залежей различного минерального состава из гидротермальных полей Брокен Спур и ТАГ Срединно-Атлантического хребта позволяют сделать определенные выводы. Установлено, что сульфидные минералы железа, меди, цинка — марказит, пирит, пирротин, халькопирит и сфалерит — характеризуются низкой обменной емкостью по катионам редкоземельных металлов — 0.006–0.061 мг-экв/г и относятся к классу адсорбентов. Обменный комплекс сульфидных минералов состоит из катионов щелочных, щелочноземельных металлов и основных катионов металлов кристаллической решетки — Fe, Zn, Cu (в очень ограниченном количестве). Механизм поглощения катионов редкоземельных металлов ионообменный, эквивалентный относительно обменных катионов сульфидных минералов, протекающий на их поверхности. Несмотря на низкие значения обменной емкости по катионам РЗМ, отмечается дифференцированный характер зависимости между данным параметром и минеральным составом сульфидных отложений. Для катионов Y, La, Ce, Gd, Dy и Lu выявленная зависимость практически отсутствует, тогда как для катионов Nd, Sm и Eu она явно прослеживается. Результаты экспериментов по десорбции позволяют считать, что в составе сульфидных минералов катионы редкоземельных металлов находятся практически полностью в сорбированной форме (более 90% от общего количества); химически связанная форма может быть, по-видимому, только для катионов Lu и Dy. Таким образом, результаты экспериментальных исследований свидетельствуют о принципиальной возможности извлечения катионов редкоземельных металлов сульфидными минералами из растворов различного состава, в том числе из океанской воды, тем самым оказывая влияние на эволюцию химического состава сульфидных залежей в течение всего геологического времени их образования.

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Часть работы, связанная с обработкой, анализом и обобщением полученных данных, выполнена по базовой теме № FMWE-2021-0004, часть работы, связанная с проведением химико-аналитических, минералогических и экспериментальных исследований, выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 14-50-00095.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Батурин Г.Н., Дмитриев Л.А., Дубинчук В.Т. и др. О составе сульфидных руд Восточно-Тихоокеанского поднятия (12°50' с.ш.) // Геохимия. 1986. № 12. С. 1696–1705.

- Батури́н Г.Н., Дми́триев Л.А., Гу́рвич Е.Г. и др. Европийская аномалия в сульфидных рудах океана // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 1. С. 207–210.
- Бабаева С.Ф., Суханова А.А., Степанова Т.В. Редкоземельные элементы в массивных сульфидных рудах Срединно-Атлантического хребта (САХ) // Минералогия во всем пространстве сего слова // Материалы Годичного собрания Российского минералогического общества. СПб., 2014. С. 9–11.
- Богданов Ю.А. Гидротермальные рудопоявления рифтов Срединно-Атлантического хребта. М.: Научный мир, 1997. 164 с.
- Богданов Ю.А., Сагалеви́ч А.М., Гу́рвич Е.Г., Ви́кентьев И.В., Ле́ин А.Ю., Пи́менов Н.В., Пе́ресыпкин В.И., Го́рдеев В.Ю., Во́йтов Д.В. Подводные геологические исследования гидротермального поля Рейнбоу (Срединно-Атлантический хребет) // Докл. РАН. 1999. Т. 365. № 5. С. 657–662.
- Богданов Ю.А., Сагалеви́ч А.М. Геологические исследования с глубоководных обитаемых аппаратов “Мир”. М.: Научный мир, 2002. 304 с.
- Бортников Н.С., Ви́кентьев И.В. Современное сульфидное полиметаллическое минералообразование в Мировом океане // Геология рудных месторождений. 2005. № 1. С. 16–50. (Bortnikov N.S., Vikent'ev I.V. Modern base metal sulfide mineral formation in the world ocean // Geology of Ore Deposits. 2005. V. 47(1). P. 13–44)
- Ви́кентьев И.В., Бо́натти Э., Пе́йве А.А. Рудная минерализация в нормальном разрезе океанической коры (разломная зона Вима, 10°45' с. ш. САХ) // Доклады Академии наук. 2000. Т. 375. № 4. С. 500–503. (Vikent'ev I.V., Bonatti E., Peive A.A. Ore mineralization in the typical section of the oceanic crust, Vema Fracture Zone, 10°45' N MAR // Doklady Earth Sciences. 2000. V. 375A. P. 1350–1353)
- Гидротермальные сульфидные руды и металлоносные осадки океана. СПб.: Недра, 1992. 278 с.
- Ле́ин А.Ю., Да́ра О.М., Бо́гданова О.Ю., Но́виков Г.В., У́льянова Н.В., Ли́сицын А.П. Источники микро- и редкоземельных элементов в гидротермальных постройках приконтинентальных рифтов с осадочным покровом (на примере впадины Гуаймас, Южный трог) // Океанология. 2018. Т. 58. № 2. С. 269–284.
- Лу́рье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
- Но́виков Г.В., Шу́льга Н.А., Ло́бус Н.В., Бо́гданова О.Ю. Адсорбция катионов тяжелых металлов полиметаллическими сульфидами гидротермальных полей Брокен Спур и ТАГ Атлантического океана // Литология и полезные ископаемые. 2020. Т. 55. № 1. С. 65–74.
- Ону́фриенко В.В. Анализ позиций примесных атомов в структуре пирита // Современные наукоемкие технологии. 2013. № 6. С. 186–193.
- Римская-Корсакова М.Н., Ду́бинин А.В. Редкоземельные элементы в сульфидах подводных гидротермальных источников Атлантического океана // Докл. РАН. 2003. Т. 389. № 5. С. 672–676.
- Шу́льга Н.А., Пе́ресыпкин В.И., Ре́вельский И.А. Изучение состава н-алканов в образцах гидротермальных отложений Срединно-Атлантического хребта с помощью метода газовой хроматографии/масс-спектрометрии // Океанология. 2010. Т. 50. № 4. С. 515–523.
- Bischoff J.L., Rosenbauer R.J., Aruscavage P.J. et al. Sea-floor massive sulfide deposits from 21° N East Pacific Rise, Juan de Fuca Ridge, and Galapagos Rift: Dulk chemical composition and economic implications // Econ. Geol. 1983. V. 78(10). P. 1711–1720.
- Fouquet Y., Auclair G., Cambon P., Etoubleau J. Geological setting and mineralogical and geochemical investigations on sulfide deposits near 13° N on the East Pacific Rise // Mar. Geol. 1988. V. 84(3–4). P. 145–178.
- Haymon R.M., Koski R.A. The behavior of REEs in sea-floor hydrothermal systems: data from the Oman Ophiolite and the EPR Axis at 21° N // EOS. 1988. V. 69(44). P. 1489.
- Hannington M.D., De Ronde C.E.J., Petersen S. Sea-floor tectonics and submarine hydrothermal systems // Econ. Geol. 2005. V. 100. P. 111–141.
- Humphris S.E. Rare earth element composition of anhydrite: Implications for deposition and mobility within the active TAG hydrothermal mound // Proc. Ocean Drilling Program. Sci. Results. 1998. V. 158. P. 143–159.
- Melekestseva I.Y., Maslennikov V.V., Tret'yakov G.A., Nimis P., Beltenev V.E., Rozhdestvenskaya I.I., Maslennikova S.P., Belogub E.V., Danyushevsky L.V., Large R.R., Yuminov A.M., Sadykov S.A. Gold- and silver-rich massive sulfides from the Semenov-2 hydrothermal field, 13°31.13' N, Mid-Atlantic Ridge: a case of magmatic contribution? // Econ. Geol. 2017. V. 112. P. 741–773.
- Mills R.A., Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound. 26° N Mid-Atlantic Ridge // Ibid. 1995. V. 59(17). P. 3511–3524.
- Monecke T., Petersen S., Hannington M.D., Grant H., Samson I.M. The minor element endowment of modern sea-floor massive sulphides and comparison with deposits hosted in ancient volcanic successions // Rare Earth and Critical Elements in Ore Deposits / Eds P.L. Verplanck, M.W. Hitzman. Knoxville, TN, USA: Society of Economic Geologists, 2016. V. 18. P. 245–306.
- Morgan J.W., Wandless G.A. Rare earth element distribution in some hydrothermal elements: evidence for crystallographic control // Geochim. Cosmochim. Acta. 1980. V. 44. P. 973–980.
- Tauson V.L. Gold solubility in the common gold-bearing minerals: experimental evaluation and application to pyrite // Eur. J. Miner. 1999. V. 11. № 6. P. 937–947.
- Vikentyev I., Vikent'eva O., Tyukova E., Nikolsky M., Ivanova J., Sidorova N., Tonkacheev D., Abramova V., Blokov V., Spirina A., Borisova D., Palyanova G. Noble metal speciations in hydrothermal sulphides // Minerals. 2021. № 11. P. 488.  
<https://doi.org/10.3390/min11050488>

## Adsorption of Rare Earth Metal Cations by Base Metal Sulfides in the Broken Spur and TAG Hydrothermal Fields, Atlantic Ocean

G. V. Novikov<sup>1, \*</sup>, N. V. Lobus<sup>1</sup>, N. A. Shulga<sup>1</sup>, O. Yu. Bogdanova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Nakhimovsky prosp., 36, Moscow, 117997 Russia*

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

The article presents the results of sorption of rare earth metal cations on samples of deepsea polymetallic sulfides of the hydrothermal fields of the Broken Spur and TAG of the Mid-Atlantic Ridge. The main minerals of these samples were respectively marcasite, pyrrhotine, pyrite, sphalerite and chalcopyrite, pyrite, and marcasite. It has been established that these sulfide minerals of iron, copper and zinc are natural adsorbents. The exchange capacity of sulfide minerals for rare earth metal cations is in the range of 0.006–0.061 mg-eq/g. The exchange complex of sulfide minerals consists of cations of alkaline, alkaline-earth metals and basic cations of metals of the crystal lattice – Fe, Zn, Cu (in very limited quantities). The mechanism of absorption of rare earth metal cations is ion-exchange, equivalent to the exchange cations of sulfide minerals. It was found that in the composition of sulfide minerals, rare earth metal cations are almost completely in sorbed form (more than 90% of the total amount); The chemically bound form can be, apparently, only for Lu and Dy cations. The mineral composition of sulfide deposits is preserved in the products of exchange reactions, new phases do not appear.

**Keywords:** sulphide deposits, hydrothermal fields, adsorption, rare earth metal cations.

УДК 550.424

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОСАДКОВ И ЕГО ИЗМЕНЕНИЯ В ЦЕНТРЕ СОВРЕМЕННОЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ В СРЕДИННОЙ ДОЛИНЕ ОКЕАНИЧЕСКОГО ХРЕБТА ХУАН ДЕ ФУКА, СКВАЖИНА 858В ODP

© 2023 г. В. Б. Курносов<sup>а</sup>, \*, Ю. И. Коновалов<sup>а</sup>, К. Р. Галин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Геологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

\*e-mail: vic-kurnosov@rambler.ru

Поступила в редакцию 24.06.2022 г.

После доработки 03.08.2022 г.

Принята к публикации 04.08.2022 г.

В статье приведены результаты изучения химического состава плейстоценовых осадков и его изменений в скважине 858В глубиной 38.6 м с температурным градиентом 10–11°C/м, пробуренной в Срединной Долине океанического хребта Хуан де Фука (северо-восточная часть Тихого океана) на гидротермальном поле “Dead Dog”, в 20 м от “черного курильщика” с температурой 276°C. Содержание макроэлементов в этих осадках изучено методом РФА. Впервые для этого объекта получены методом ИСП МС данные по большому набору микроэлементов. Изменение химического состава осадков произошло в процессе взаимодействия раствор–порода в условиях быстрого увеличения температуры вниз по разрезу. В Толще I, в верхней ее части (1.97–10.41 м), осадки в основном слабо изменены при температуре около 17°C. В нижней части Толщи I (12.70–25.31 м) в условиях средней температуры (112–197°C) изменения в содержании макроэлементов и микроэлементов хорошо выражены. Наиболее сильно изменен химический состав осадков Толщ IIВ и IID (25.31–38.6 м) в температурном диапазоне от 112–197°C до 320–330°C. Изменения содержания большинства макроэлементов и микроэлементов в осадках Толщи IIВ и Толщи IID сходные, с тем отличием, что в осадках Толщи IID уменьшение содержания химических элементов проявлено сильнее. В них концентрации Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, Tl, Bi, кроме U, существенно более низкие, чем в фоновых осадках. В осадках Толщи IID так же, как в осадках Толщи IIВ, содержание Ca, Na, K, Р ниже фонового, а концентрация Mg, напротив, более высокая. Уменьшение содержания перечисленных химических элементов в этих осадках можно рассматривать как результат их выноса из осадков в процессе взаимодействия раствор–осадок и обогащение ими раствора, а более высокое их содержание — как привнос этих элементов в осадки из раствора и, соответственно, обеднение ими раствора. Приведены результаты изучения химического состава металлоносных осадков (Толща III, 0–1.97 м) и сульфидной Толщи IV (10.41–12.70 м), а также химического состава неизмененных фоновых осадков из скважин 855А, С, D.

**Ключевые слова:** гидротермальная система, океанический хребет Хуан де Фука, гидротермальные изменения осадков, перераспределение химических элементов, глубоководное бурение.

**DOI:** 10.31857/S0024497X23010032, **EDN:** GWRUDO

Срединно-океанические хребты расположены в центральных частях океанов на большом удалении от континентов. Осевые зоны этих хребтов не имеют осадочного покрова, и “черные курильщики” находятся непосредственно на дне, сложенном базальтами. В этом случае рудообразующие гидротермальные системы охватывают исключительно кристаллические породы, которые находятся в пространстве от магматической камеры до поверхности дна.

В отличие от них, океанические хребты, расположенные вблизи континентов, перекрыты четвертичными осадками мощностью в сотни

метров. Эти хребты получили в англоязычной литературе название “sedimented ridges”. В них, в центрах спрединга, конвективные гидротермальные системы охватывают не только кристаллический фундамент, но и осадочный покров. В результате при миграции растворов через осадочный покров, в процессе взаимодействия вода–порода, происходит изменение, как вещественного состава осадков, так и состава растворов.

Влияние осадочного покрова на изменение состава гидротермальных металлоносных растворов, мигрирующих через него и разгружающихся на дне в виде “черных курильщиков”, было пока-

зано ранее [Богданов, Сагалевиц, 2002; Богданов и др., 2006]. Это влияние было определено по разнице между составом гидротермального источника на 27° с.ш. Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП) в южном трое впадины Гуаймас Калифорнийского залива, заполненного плейстоценовыми осадками мощностью около 600 м, и составом гидротермального источника на 21° с.ш. ВТП, где нет осадочного чехла. Эта разница отнесена к трансформации состава раствора при его миграции в осадочном покрове в процессе взаимодействия вода—порода. Авторами этого исследования было сделано допущение, которое заключалось в том, что на различных участках ВТП, не имеющих осадочного чехла, состав гидротермальных источников близок, и соответственно растворы, поступающие из магматического фундамента в перекрывающие осадки на 27° с.ш. ВТП (Калифорнийский залив), такие же, как растворы, разгружающиеся на дне на 21° с.ш. ВТП.

Для решения в полном объеме этой проблемы необходимо изучить изменение химического состава осадков в недрах гидротермальных систем, которое происходит в процессе взаимодействия вода—порода в высокотемпературных условиях. Возможность такого изучения появилась, когда были пробурены глубоководные скважины на гидротермальных полях с действующими высокотемпературными гидротермальными источниками в осевых долинах океанических хребтов. Такие скважины были пробурены в северо-восточной части Тихого океана около Северо-Американского континента, на хребтах Хуан де Фука и Горда, перекрытых плейстоценовыми осадками мощностью в несколько сотен метров. Первоочередным объектом для данного исследования является гидротермальное поле “Dead Dog” в Срединной Долине хребта Хуан де Фука, на котором пробурена серия скважин (858A, B, C, D, F), расположенных на разном удалении от “черных курильщиков”.

На сегодняшний день изменения химического состава осадков внутри конвективных гидротермальных систем в океанических хребтах, перекрытых осадками, и соответственно влияние осадочного покрова на трансформацию металлоносных растворов, практически не изучены. Например, в скважине 858B изучение изменений химического состава осадков и оценка привноса/потери химических элементов проведены только для одного образца на весь разрез [Goodfellow, Peter, 1994]. Результаты силикатного анализа приведены в таком виде, что ими невозможно было воспользоваться в нашей работе. Кроме того, было изучено ограниченное количество микроэлементов в соответствии с возможностями метода РФА, редкоземельные элементы не изучались.

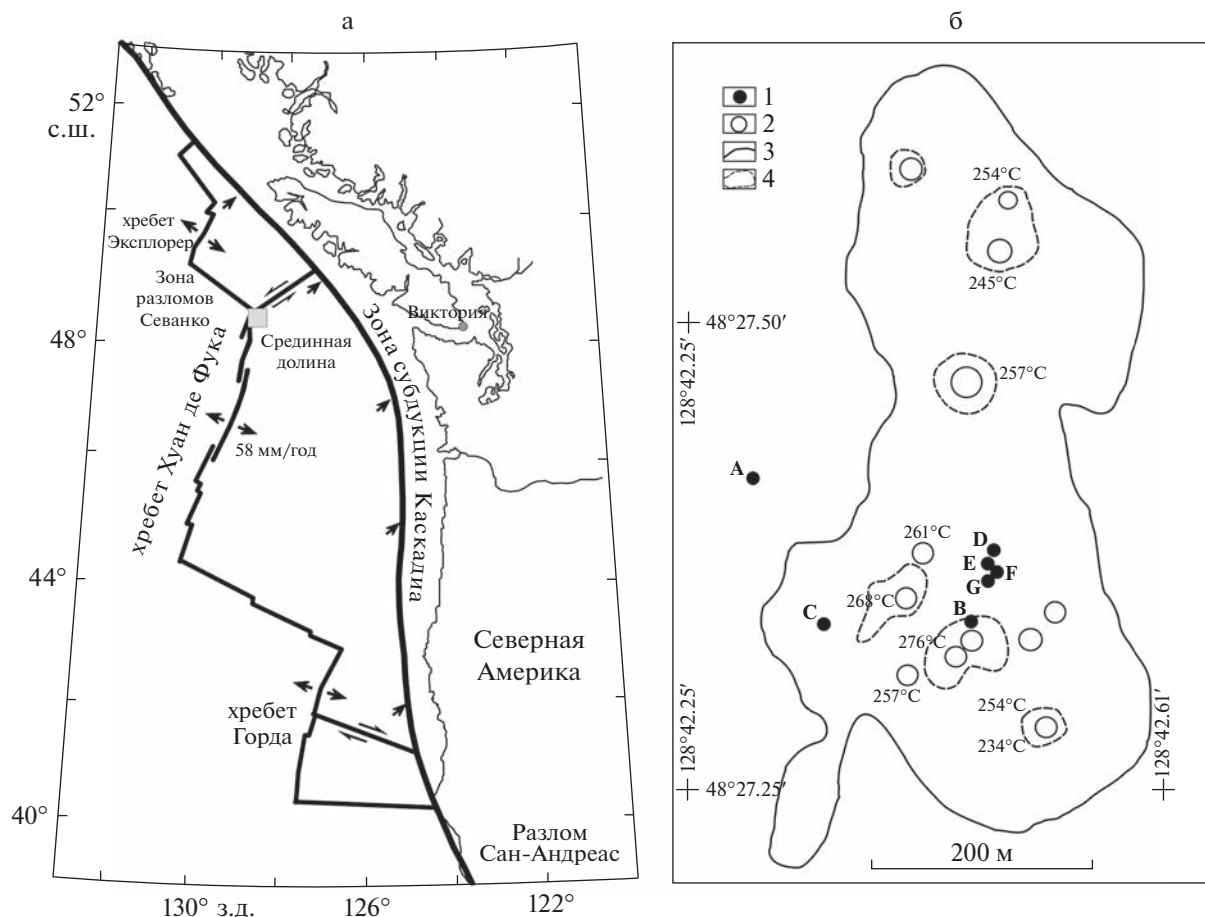
Решение этой задачи целесообразно было начать с изучения изменений химического состава осадков в наиболее высокотемпературной части гидротермальной системы, внутри которой на расстоянии в 20 м от “черного курильщика” с температурой 276°C пробурена скважина 858B.

Для решения поставленной задачи были использованы материалы скважины 858B и, прежде всего, образцы пород, отобранные в кернохранилище Программы океанского бурения — ODP (Ocean Drilling Program) при Техасском университете (Texas A&M University) в г. Колледж Стейшн (College Station).

В статье обсуждаются результаты определения содержания химических элементов в осадках из скважины 858B, а также в неизмененных фоновых осадках из скважин 855A, C, D методами рентгено-флюоресцентного анализа (РФА) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС), и изучения изменений химического состава этих осадков в процессе взаимодействия раствор—осадки. В статье также показано влияние осадочного покрова на изменение состава гидротермального раствора, исходя из представления о том, что в процессе взаимодействия раствор—осадки при уменьшении содержания химических элементов в осадках увеличивается их содержание в растворе и, наоборот, при увеличении содержания химических элементов в осадках соответственно раствор ими обедняется. Геохимический анализ в настоящей статье имеет предварительный характер, так как до настоящего времени все еще нет результатов детального изучения химического состава терригенных и новообразованных минералов и, прежде всего глинистых минералов, методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Срединная Долина хребта Хуан де Фука (рис. 1) является тектономагматической структурой среднескоростного спрединга (58 мм/год) [Davis et al., 1992; Davis, Villinger, 1992] (см. рис. 1a). В ней расположено гидротермальное поле “Dead Dog” размером 800 × 400 м с высоким тепловым потоком (до 835 W/m<sup>2</sup>) и с 15 гидротермальными металлоносными источниками на дне с температурой от 268 до 276°C [Davis, Villinger, 1992]. В Срединной Долине накопилось несколько сотен метров плейстоценовых гемипелагических осадков с редкими прослоями дистальных турбидитов [Davis et al., 1992]. На этом гидротермальном поле, в рейсе 139 ODP (Ocean Drilling Program) в плейстоценовых гемипелагических осадках с прослоями дистальных турбидитов были пробурены скважины 858A, B, C, D, F через толщу воды от 2409 до 2416 м. Эти скважины расположены на разном



**Рис. 1.** Структурно-тектоническая схема Срединной Долины хребта Хуан де Фука в северо-восточной части Тихого океана [Davis et al., 1992], стрелки показывают направление движения плит (а) и расположение скважин ODP 858A, B, C, D, F, G, гидротермальных источников и гидротермальных холмов в районе гидротермального поля “Dead Dog” [Davis et al., 1992] (б).

б – 1 – ODP скважины, 2 – гидротермальные источники, 3 – акустический край гидротермального поля, 4 – границы гидротермальных отложений.

удалении от гидротермальных источников (см. рис. 16). В непосредственной близости от гидротермального источника (“черного курильщика”) с температурой 276°C, в 20 м от него, пробурена скважина 858В глубиной 38.6 м (рис. 2), в которой на глубине 19.5 м замерена температура 197°C [Davis et al., 1992].

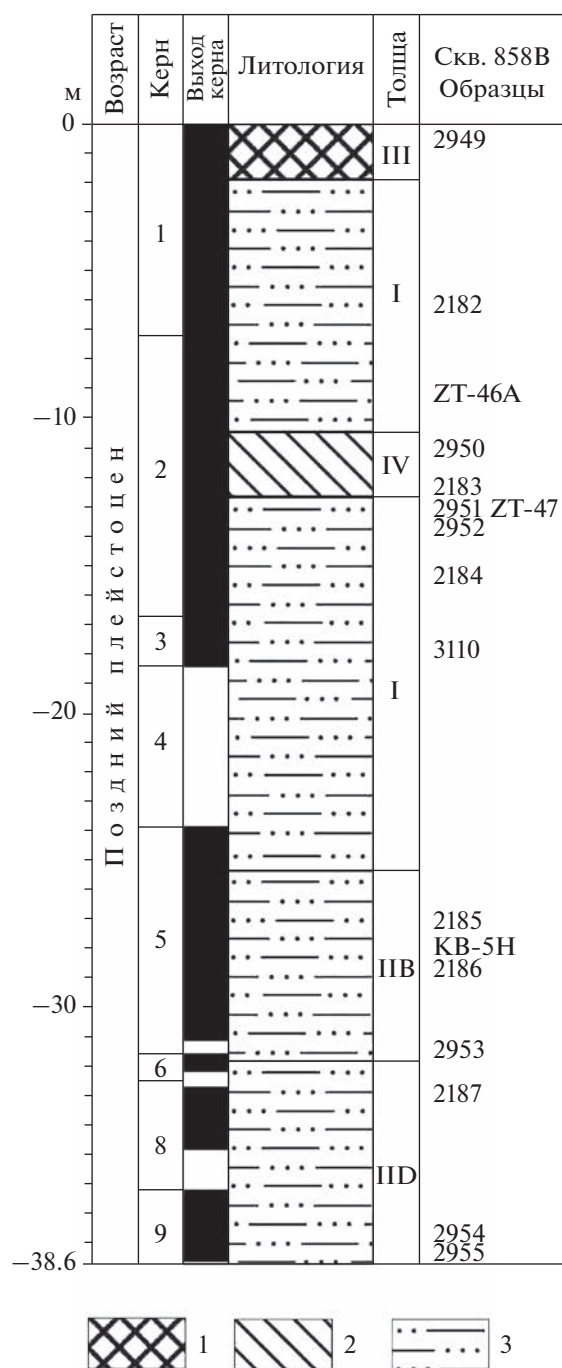
Скважины 855А, С, D расположены у подножия восточного борта Срединной Долины в районе с низким тепловым потоком. В этих неизменных фоновых осадках поровой водой является холодная морская вода [Davis et al., 1992].

Осадки из скважин, которые были пробурены в рейсе 139 ODP, его участники подразделили на следующие Толщи I, IIА, IIВ, IIС, IID, III, IV [Davis et al., 1992]. В скважине 858В выделены Толщи I, IIВ, IID, III, IV. Их вещественный состав определен во время рейса при визуальном описании керна и при изучении в оптическом микроскопе.

Толща I (1.97–10.41 м и 12.70–25.31 м) – неизменные осадки, состоящие из глины, алеврита, песчанистого алеврита, редких тонких прослоев алевритовых тонкозернистых песков (дистальные турбидиты). Осадки биотурбированы. Они содержат слюду, амфиболы, циркон, в небольших количествах локально присутствуют пирит, кальцит, глауконит, непрозрачные рудные минералы. Биогенные компоненты – фораминиферы, диатомеи, радиолярии, наннофоссилии.

Толща IIВ (25.31–31.83 м) – брекчированные гемипелагические аргиллиты с редкими прослоями дистальных тонкозернистых турбидитов. В осадочных породах встречаются ангидрит и карбонаты, локальные концентрации сульфидов (около 2% объема осадка).

Толща IID (31.83–38.60 м) – окремненные, гидротермально измененные аргиллиты и алевролиты, содержат рассеянный пирит (до 5%), примесь кварца, полевых шпатов, слюды, цеолиты.



**Рис. 2.** Литологическая колонка скважины 858В с расположением образцов.

1 — металлоносные осадки; 2 — сульфиды; 3 — алевро-глинистые гемипелагические осадки.

та, жилки ангидрита. Небольшие редкие пустоты заполнены ангидритом. Локально встречается примесь сфалерита, коизита, эпидота.

Толща III (0–1.97 м) перекрывает Толщу I и состоит из металлоносных глинистых осадков, сформированных около гидротермального источника. Возможно, эти осадки представляют смесь

измененных теплых гемипелагических осадков с металлоносными образованиями, и сформировались в результате взаимодействия гидротермального флюида “черного курильщика” с морской водой. Нижний контакт Толщи III с Толщей I резкий.

Сульфидная Толща IV (10.41–12.70 м) находится внутри Толщи I. В Толще IV слои сульфидов (пирита) мощностью 3–20 см переслаиваются с глиной, содержащей пирит и ангидрит. Участники рейса 139 предположили, что Толща IV образовалась в результате отложения сульфидов из рудообразующего флюида, движущегося латерально по хорошо проницаемым горизонтам.

Позже это предположение было уточнено [Сахаров, Курносов, 2022]. Было сделано заключение, что формирование сульфидной Толщи IV связано с горизонтальным тектоническим разрывом осадочного покрова, который произошел в условиях спрединга в Срединной Долине хребта Хуан де Фука. Этот разрыв достиг центрального канала гидротермальной системы, в котором под большим давлением поднимается горячий (около 300–350°C) металлоносный флюид и который разгружается на дне в виде “черного курильщика”. При попадании в морскую воду он образует сульфидный холм. То же самое происходит и в зоне горизонтального разрыва в осадочном покрове. Гидротермальный металлоносный флюид из вертикального центрального канала гидротермальной системы под большим давлением поступает в этот разрыв, встречается с морской водой, которая проникла в разрыв с флангов гидротермальной системы и явилась геохимическим барьером, благодаря которому в этом разрыве отложились сульфиды.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Содержание макроэлементов в осадках из скважины 858В, а также из скважин 855А, С, D, определено методом РФА и другими химическими методами анализа в лаборатории химико-аналитических исследований в Геологическом институте РАН. Содержание в осадках микроэлементов, включая редкоземельные элементы, определено методом ИСП МС в лаборатории ядерно-физических и масс-спектральных методов анализа в Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН.

Изменение химического состава осадков из скважины 858В определялось сравнением их химического состава с содержанием химических элементов в неизмененных фоновых осадках (реперах) из скважин 855А, С, D и показано на рисунках в виде спайдерграмм отдельно для каждого изученного образца, нормированного по образцу неизмененного осадка. Такие пары выбраны на

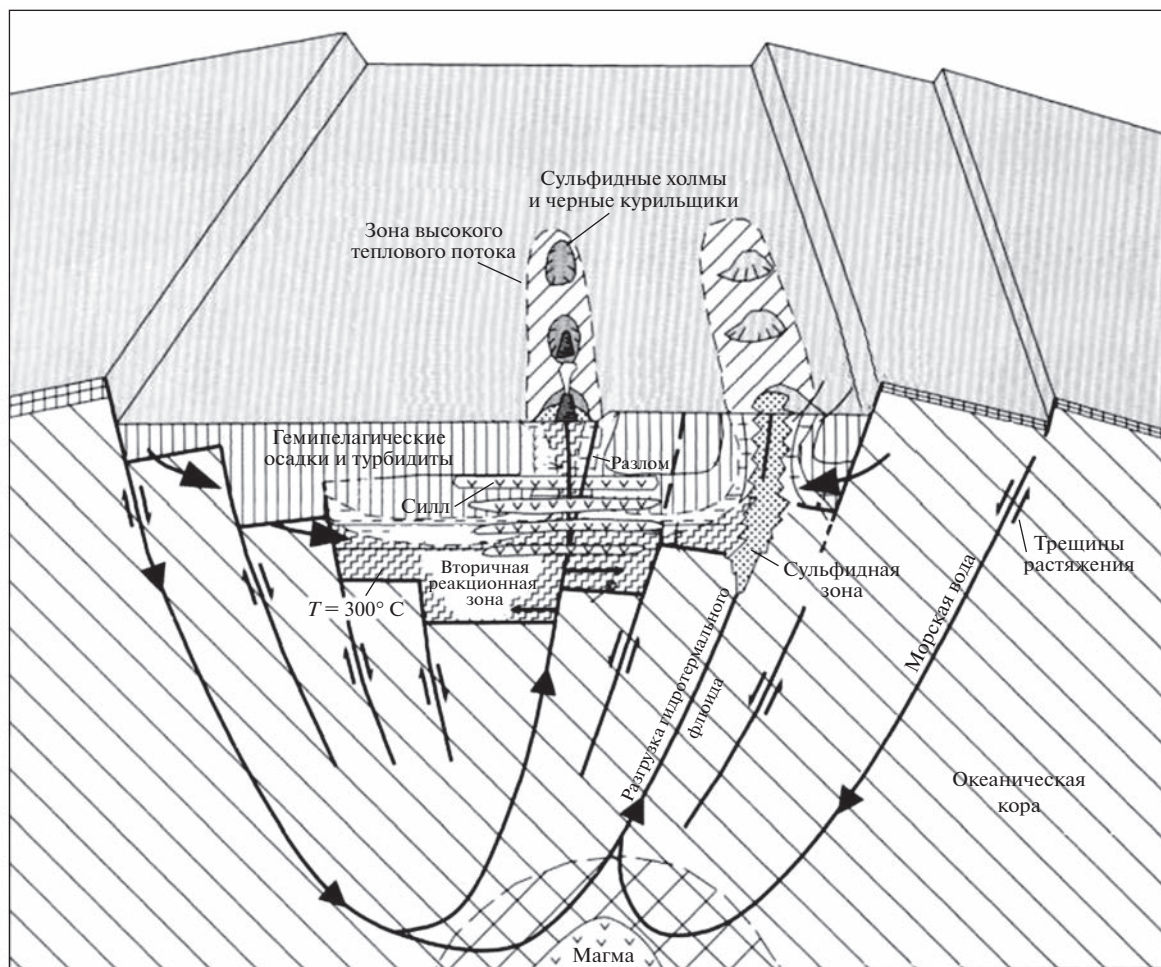


Рис. 3. Блок-диаграмма гидротермальной системы в Срединной Долине хребта Хуан де Фука ([Goodfellow, Franklin, 1993] с изменениями).

основе просмотра петрографических шлифов и данных гранулометрического анализа. Следует отметить, что не для всех образцов гидротермально измененных осадков из скважины 858В есть соответствующие по петрографическим и гранулометрическим данным образцы неизмененных фоновых осадков из скважин 855А, С, D. Для них спайдерграммы не делались.

Минеральный состав осадков из скважины 858В был детально изучен ранее разными методами (петрографическое описание, рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия) в валовых образцах и во фракциях <0.001 мм и 0.001–0.01 мм, <0.002 мм, а также в иммерсионных жидкостях во фракции 0.1–0.05 мм, разделенной в бромформе на тяжелую и легкую фракции [Kurnosov et al., 1994; Leybourne, Goodfellow, 1994; Buatier et al., 1994, 1995; Goodfellow, Peter, 1994]. Недавно глинистые минералы осадков из скважины 858В были изучены методом компьютерного моделирования рентгеновских

дифракционных картин, полученных от ориентированных препаратов, в сочетании с разложением профилей рефлексов 060 на индивидуальные максимумы [Сахаров, Курносов, 2022]. В результате получены наиболее точные на сегодняшний день данные по структуре глинистых минералов и их ассоциациям, оценено количественное соотношение глинистых минералов в смесях.

### СХЕМЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ В СРЕДИННОЙ ДОЛИНЕ

Представление о конвективной гидротермальной системе в Срединной Долине хребта Хуан де Фука показано на рис. 3.

На рис. 4 схематично изображено представление о вертикальных и горизонтальных потоках гидротермального флюида в осадках в центральном канале гидротермальной системы и в прилегающих к нему осадках. В осадках, прилегающих к каналу подъема гидротермального флюида, не только поддерживается высокая температура (на-



**Рис. 4.** Модель гидротермальной системы в зоне подъема и разгрузки гидротермальных растворов и зоны прилегающих осадков с потоками гидротермальных растворов и морской воды ([Zierenberg et al., 1993] с изменениями).

пример, в расположенной в 20 м от гидротермального источника скважине 858В на глубине 19.5 м температура 197°C), но, согласно этой схеме, в них происходит миграция растворов. В результате в процессе взаимодействия вода–порода изменяется минеральный и химический состав осадков и трансформируется состав растворов. На рис. 4 отражено также представление о горизонтальных потоках морской воды, поступающей с флангов гидротермальной системы в осадочный покров по хорошо проницаемым зонам, которые связаны со слоями песчаных осадков и тектоническими разрывами, образующимися в условиях спрединга.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Содержание химических элементов в неизменных осадках*

Результаты определения содержания макроэлементов, микроэлементов и РЗЭ в неизменных фоновых осадках из скважин 855А, С, D (Толща I) показаны в табл. 1, 2, 3. Эти данные использованы при построении спайдерграмм в качестве реперов для сравнения с гидротермально измененными в разной степени осадками из скважины 858В.

### *Изменения содержания химических элементов в осадках Толщ I, IIВ, IIД из скважины 858В*

Химический состав осадков из скважины 858В показан в табл. 4, 5, 6.

**Толща I.** Участники рейса 139 ODP отнесли всю Толщу I к неизменным осадкам [Davis et al., 1992]. Полученные нами данные по химическому составу осадков Толщи I и степени изменения содержания химических элементов в них, дали возможность рассмотрения на новом уровне этого вывода, сделанного при визуальном и микроскопическом изучении участниками рейса 139 ODP.

В осадках верхней части Толщи I (1.97–10.41 м, образцы 2182 и ZT-46A) наряду с макроэлементами, содержание которых осталось без изменения или слабо изменилось, есть макроэлементы, содержание которых заметно увеличилось (рис. 5). В два раза увеличилось содержание Mg и S (обр. 2182 и ZT-46A). Примерно также увеличилось содержание Ca (обр. ZT-46A) и P, F, I (обр. 2182).

Содержание части микроэлементов также осталось без изменения или изменилось слабо. В то же время концентрации, хотя и небольшой в части, заметно изменились в этих осадках (рис. 6). Наиболее сильно увеличилось содержание Cu и Bi (обр. 2182) и Mo (обр. ZT-46A), концентрации As и Cd заметно уменьшились в обр. 2182.

Таблица 1. Химический состав (вес. %) неизмененных осадков из скважин 855А, С, D, Срединная Долина, хребет Хуан де Фука

| Образец                        | 2857   | 2858    | 2146   | 2859    | 2147   | 2860  | 2148  | 2861   | 2862  | 2863  | 2864   | 2865   | 2149    | 2866  | 2867   | 2868   |
|--------------------------------|--------|---------|--------|---------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|---------|-------|--------|--------|
| Скважина                       | 855А   | 855А    | 855А   | 855А    | 855А   | 855А  | 855А  | 855А   | 855С  | 855С  | 855С   | 855С   | 855С    | 855D  | 855D   | 855D   |
| Керн-секция,                   | 1R-1,  | 1R-1,   | 1R-4,  | 4R-1,   | 4R-3,  | 6R-2, | 7R-3, | 8R-1,  | 7R-1, | 7R-4, | 10R-4, | 10R-4, | 11R-1,  | 3R-1, | 4R-1,  | 4R-CC, |
| интервал (см)                  | 0–5    | 125–130 | 50–55  | 105–110 | 96–98  | 15–19 | 65–67 | 0–5    | 65–67 | 72–76 | 40–44  | 60–64  | 115–119 | 10–15 | 18–23  | 20–25  |
| Толща                          | I      | I       | I      | I       | I      | I     | I     | I      | I     | I     | I      | I      | I       | I     | I      | I      |
| Глубина, м                     | 0.00   | 1.25    | 5.20   | 27.05   | 29.96  | 47.15 | 58.75 | 64.80  | 56.75 | 61.32 | 88.30  | 88.50  | 95.75   | 94.80 | 104.48 | 105.00 |
| SiO <sub>2</sub>               | 57.86  | 55.19   | 54.21  | 51.85   | 48.44  | 57.71 | 59.20 | 56.13  | 57.41 | 57.46 | 57.29  | 64.34  | 63.79   | 57.87 | 64.44  | 55.52  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.79   | 0.89    | 0.87   | 0.85    | 0.74   | 0.91  | 0.77  | 0.75   | 0.92  | 0.85  | 0.93   | 0.72   | 0.82    | 0.89  | 0.68   | 0.89   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14.82  | 15.58   | 15.14  | 16.09   | 13.20  | 15.65 | 12.36 | 13.80  | 15.75 | 15.43 | 16.08  | 14.10  | 14.11   | 15.64 | 14.42  | 15.86  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4.22   | 4.41    | 4.75   | 5.48    | 4.16   | 4.07  | 3.47  | 4.21   | 4.01  | 3.78  | 3.38   | 3.01   | 3.20    | 3.50  | 3.07   | 3.74   |
| FeO                            | 2.08   | 2.36    | 2.26   | 2.86    | 1.93   | 3.18  | 2.09  | 1.94   | 3.30  | 2.81  | 3.78   | 2.08   | 2.42    | 3.62  | 2.06   | 3.53   |
| MnO                            | 0.08   | 0.09    | 0.12   | 0.14    | 0.20   | 0.12  | 0.10  | 0.11   | 0.12  | 0.12  | 0.10   | 0.07   | 0.09    | 0.09  | 0.07   | 0.11   |
| MgO                            | 3.38   | 3.44    | 3.75   | 4.23    | 3.54   | 4.00  | 3.31  | 3.41   | 4.03  | 3.64  | 4.15   | 2.86   | 2.57    | 4.04  | 2.96   | 4.95   |
| CaO                            | 4.16   | 4.23    | 5.88   | 4.14    | 11.29  | 3.58  | 5.01  | 5.43   | 3.58  | 4.47  | 3.40   | 4.47   | 4.55    | 3.56  | 3.80   | 3.71   |
| Na <sub>2</sub> O              | 4.49   | 4.03    | 3.07   | 4.04    | 2.89   | 4.02  | 3.32  | 4.00   | 3.92  | 4.10  | 3.38   | 4.43   | 4.00    | 3.63  | 4.51   | 3.26   |
| K <sub>2</sub> O               | 2.07   | 2.46    | 2.23   | 2.38    | 2.07   | 1.92  | 2.06  | 1.84   | 1.93  | 1.95  | 2.20   | 1.46   | 1.35    | 1.94  | 1.54   | 2.37   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.17   | 0.18    | 0.24   | 0.16    | 0.27   | 0.16  | 0.16  | 0.13   | 0.17  | 0.18  | 0.18   | 0.16   | 0.17    | 0.19  | 0.15   | 0.19   |
| п.п.п.                         | 6.38   | 7.20    | 7.52   | 7.62    | 11.24  | 4.42  | 7.95  | 8.35   | 4.62  | 5.01  | 4.81   | 1.87   | 2.85    | 4.38  | 2.02   | 5.59   |
| Сумма                          | 100.51 | 100.06  | 100.03 | 99.85   | 100.00 | 99.75 | 99.80 | 100.11 | 99.79 | 99.81 | 99.67  | 99.58  | 99.92   | 99.37 | 99.71  | 99.75  |
| H <sub>2</sub> O-              | 1.54   | 1.82    | 1.96   | 2.47    | 2.15   | 1.50  | 2.26  | 2.12   | 1.67  | 1.56  | 1.69   | 0.71   | 0.68    | 1.49  | 0.78   | 1.69   |
| CO <sub>2</sub>                | 0.05   | 1.20    | 2.32   | 0.50    | 6.23   | 0.05  | 2.19  | 0.55   | 0.05  | 0.05  | 0.07   | 0.07   | 0.64    | 0.05  | 0.05   | 1.00   |
| C <sub>орг</sub>               | 0.30   | 0.05    | н.о.   | 0.20    | н.о.   | 0.10  | н.о.  | 0.30   | 0.05  | 0.05  | 0.05   | 0.05   | н.о.    | 0.05  | 0.07   | 0.07   |
| S                              | 0.14   | 0.16    | 0.23   | 0.33    | 0.40   | 0.16  | 0.58  | 0.36   | 0.14  | 0.34  | 0.17   | 0.35   | 0.17    | 0.44  | 0.16   | 0.13   |
| F                              | 0.02   | 0.03    | 0.04   | 0.03    | 0.06   | 0.02  | 0.04  | 0.03   | 0.02  | 0.03  | 0.02   | 0.02   | 0.02    | 0.02  | 0.02   | 0.03   |
| I                              | 23.06  | 24.17   | 42.00  | 8.57    | 32.00  | 2.50  | 11.00 | 2.50   | 2.50  | 2.50  | 2.50   | 2.50   | 2.50    | 2.50  | 2.50   | 2.50   |
| Br                             | 46.52  | 53.74   | 50.00  | 52.30   | 45.00  | 24.85 | 42.50 | 40.74  | 24.85 | 27.74 | 19.08  | 8.97   | 9.38    | 17.63 | 7.52   | 19.08  |
| Cl                             | 0.87   | 0.90    | 1.26   | 0.84    | 1.04   | 0.48  | 1.41  | 0.75   | 0.46  | 0.52  | 0.30   | 0.35   | 0.48    | 0.36  | 0.26   | 0.29   |

Примечание. н.о. – не определялся.

Таблица 2. Содержание микроэлементов (мкг/г) в неизмененных осадках из скважин 855А, С, D, Срединная Долина, хребет Хуан де Фука

| Образец                    | 2857      | 2858          | 2146        | 2859          | 2147        | 2860        | 2148        | 2861      | 2862        | 2863        | 2864         | 2865         | 2149           | 2866        | 2867        | 2868         |
|----------------------------|-----------|---------------|-------------|---------------|-------------|-------------|-------------|-----------|-------------|-------------|--------------|--------------|----------------|-------------|-------------|--------------|
| Скважина                   | 855А      | 855А          | 855А        | 855А          | 855А        | 855А        | 855А        | 855А      | 855С        | 855С        | 855С         | 855С         | 855С           | 855D        | 855D        | 855D         |
| Керн-секция, интервал (см) | 1R-1, 0-5 | 1R-1, 125-130 | 1R-4, 50-55 | 4R-1, 105-110 | 4R-3, 96-98 | 6R-2, 15-19 | 7R-3, 65-67 | 8R-1, 0-5 | 7R-1, 65-67 | 7R-4, 72-76 | 10R-4, 40-44 | 10R-4, 60-64 | 11R-1, 115-119 | 3R-1, 10-15 | 4R-1, 18-23 | 4R-CC, 20-25 |
| Толща                      | I         | I             | I           | I             | I           | I           | I           | I         | I           | I           | I            | I            | I              | I           | I           | I            |
| Глубина, м                 | 0.00      | 1.25          | 5.20        | 27.05         | 29.96       | 56.75       | 58.75       | 64.80     | 56.75       | 61.32       | 88.30        | 88.50        | 95.75          | 94.80       | 104.48      | 105.00       |
| Li                         | 41.7      | 43.4          | 44.2        | 53.2          | 46.3        | 34.0        | 46.7        | 51.2      | 37.1        | 38.7        | 47.3         | 22.7         | 18.9           | 38.3        | 21.5        | 50.9         |
| Be                         | 1.5       | 1.9           | 1.4         | 1.4           | 1.3         | 1.2         | 1.3         | 1.3       | 1.2         | 1.3         | 1.5          | 1.1          | 1.0            | 1.2         | 1.2         | 1.4          |
| Sc                         | 16.9      | 18.5          | 18.1        | 16.6          | 15.6        | 22.4        | 14.3        | 15.9      | 22.5        | 16.0        | 17.1         | 15.1         | 17.0           | 17.5        | 13.3        | 18.4         |
| V                          | 144       | 157           | 146         | 171           | 132         | 157         | 116         | 128       | 163         | 149         | 169          | 126          | 144            | 151         | 119         | 140          |
| Cr                         | 109       | 76.4          | 81.0        | 78.0          | 72.1        | 85.7        | 65.4        | 71.9      | 94.9        | 64.7        | 76.6         | 56.4         | 70.3           | 70.1        | 57.6        | 77.9         |
| Co                         | 15.9      | 17.8          | 24.8        | 22.8          | 16.6        | 19.7        | 12.6        | 15.0      | 22.1        | 17.3        | 17.8         | 12.8         | 13.5           | 16.6        | 12.0        | 19.3         |
| Ni                         | 56.9      | 38.8          | 57.6        | 58.8          | 49.7        | 43.8        | 50.1        | 56.0      | 52.8        | 47.8        | 43.4         | 26.2         | 26.8           | 37.3        | 27.6        | 45.9         |
| Cu                         | 44.8      | 36.7          | 62.0        | 65.7          | 44.0        | 44.4        | 38.8        | 47.5      | 49.4        | 42.8        | 46.4         | 21.9         | 23.7           | 39.9        | 19.6        | 45.1         |
| Zn                         | 371       | 194           | 137         | 140           | 103         | 84.0        | 120         | 147       | 94.4        | 103         | 104          | 61.3         | 63.3           | 105         | 74.0        | 114          |
| Ga                         | 17.4      | 19.2          | 18.6        | 19.1          | 16.2        | 17.3        | 16.1        | 16.2      | 17.6        | 17.7        | 18.7         | 14.5         | 14.0           | 17.1        | 14.6        | 19.8         |
| As                         | 1.1       | 4.4           | 7.5         | 6.9           | 5.0         | 5.3         | 5.0         | 4.3       | 4.0         | 5.4         | 5.3          | 6.2          | 7.9            | 13.3        | 5.6         | 6.6          |
| Rb                         | 73.8      | 102           | 83.9        | 52.7          | 81.0        | 50.9        | 62.3        | 66.6      | 52.6        | 52.1        | 42.6         | 36.8         | 30.6           | 39.7        | 30.1        | 68.3         |
| Sr                         | 313       | 269           | 355         | 297           | 484         | 269         | 293         | 346       | 283         | 328         | 225          | 324          | 326            | 244         | 341         | 265          |
| Y                          | 22.7      | 29.7          | 23.4        | 21.0          | 21.4        | 26.7        | 21.0        | 20.8      | 25.6        | 21.6        | 23.5         | 19.7         | 22.2           | 22.8        | 18.7        | 22.9         |
| Zr                         | 104       | 139           | 105         | 83.5          | 89.6        | 114         | 121         | 110       | 113         | 100         | 117          | 100          | 107            | 106         | 94.0        | 104          |
| Nb                         | 10.8      | 14.1          | 8.6         | 7.4           | 7.9         | 9.2         | 8.8         | 8.2       | 9.0         | 7.9         | 9.2          | 6.4          | 6.2            | 7.8         | 6.2         | 8.8          |
| Mo                         | 1.4       | 8.6           | 1.1         | 1.7           | 0.98        | 1.2         | 3.3         | 2.5       | 1.0         | 1.9         | 0.89         | 0.45         | 0.63           | 2.0         | 1.0         | 1.2          |
| Ag                         | 0.21      | 0.077         | 0.10        | 0.23          | 0.23        | 0.12        | 0.20        | 0.22      | 0.11        | 0.21        | 0.10         | 0.062        | 0.064          | 0.095       | 0.062       | 0.12         |
| Cd                         | 0.35      | 0.15          | 0.24        | 0.34          | 0.27        | 0.092       | 0.42        | 0.56      | 0.12        | 0.30        | 0.18         | 0.089        | 0.095          | 0.13        | 0.10        | 0.16         |
| Sb                         | 0.56      | 0.90          | 0.94        | 0.78          | 0.72        | 0.59        | 0.83        | 0.88      | 0.68        | 0.76        | 0.50         | 0.51         | 0.51           | 0.62        | 0.53        | 0.48         |
| Cs                         | 4.2       | 6.7           | 3.8         | 4.0           | 3.8         | 2.7         | 3.2         | 3.4       | 2.8         | 3.0         | 3.2          | 1.3          | 1.0            | 2.4         | 1.3         | 3.6          |
| Ba                         | 982       | 728           | 886         | 735           | 888         | 515         | 747         | 933       | 538         | 625         | 420          | 455          | 429            | 418         | 483         | 521          |
| Hf                         | 3.0       | 4.0           | 2.8         | 2.2           | 2.4         | 3.3         | 3.2         | 2.9       | 3.3         | 2.7         | 3.1          | 2.8          | 2.9            | 2.9         | 2.7         | 2.8          |
| Ta                         | 0.68      | 0.93          | 0.61        | 0.50          | 0.53        | 0.59        | 0.64        | 0.58      | 0.57        | 0.58        | 0.64         | 0.46         | 0.45           | 0.57        | 0.47        | 0.63         |
| W                          | 0.94      | 1.6           | 0.85        | 0.75          | 0.75        | 0.82        | 0.75        | 0.76      | 0.79        | 0.72        | 0.80         | 0.49         | 0.76           | 0.67        | 0.44        | 0.77         |
| Tl                         | 0.47      | 0.53          | 0.41        | 0.39          | 0.39        | 0.35        | 0.40        | 0.45      | 0.37        | 0.36        | 0.31         | 0.21         | 0.19           | 0.28        | 0.21        | 0.35         |
| Pb                         | 17.3      | 26.5          | 13.3        | 12.8          | 14.6        | 8.4         | 12.5        | 23.5      | 9.1         | 10.3        | 10.1         | 6.8          | 5.8            | 11.1        | 7.7         | 12.0         |
| Bi                         | 0.20      | 0.31          | 0.16        | 0.16          | 0.16        | 0.15        | 0.11        | 0.14      | 0.14        | 0.14        | 0.16         | 0.056        | 0.047          | 0.11        | 0.063       | 0.17         |
| Th                         | 6.6       | 9.2           | 5.8         | 4.8           | 5.6         | 4.7         | 5.2         | 5.1       | 4.9         | 4.7         | 5.0          | 3.7          | 3.3            | 4.4         | 3.6         | 5.6          |
| U                          | 2.7       | 3.1           | 2.5         | 1.9           | 3.8         | 1.9         | 3.0         | 3.4       | 1.7         | 2.0         | 1.5          | 1.3          | 1.3            | 1.4         | 1.1         | 2.1          |

**Таблица 3.** Содержание редкоземельных элементов (мкг/г) в неизмененных осадках из скважин 855А, С, D, Срединная Долина, хребет Хуан де Фука

| Образец | Скважина | Керн-секция, интервал (см)  | Толща | Глубина, м | La   | Ce   | Pr  | Nd   | Sm  | Eu  | Gd  | Tb   | Dy  | Ho   | Er  | Tm   | Yb  | Lu   |
|---------|----------|-----------------------------|-------|------------|------|------|-----|------|-----|-----|-----|------|-----|------|-----|------|-----|------|
| 2857    | 855А     | 1R-1, 0–5                   | I     | 0.00       | 21.4 | 46.1 | 5.4 | 22.1 | 4.7 | 1.1 | 4.4 | 0.66 | 3.9 | 0.80 | 2.4 | 0.33 | 2.3 | 0.34 |
| 2858    | 855А     | 1R-1, 125–130               | I     | 1.25       | 27.6 | 60.2 | 7.0 | 27.8 | 6.0 | 1.4 | 5.6 | 0.87 | 5.0 | 1.0  | 3.1 | 0.43 | 2.9 | 0.43 |
| 2146    | 855А     | 1R-4, 50–55                 | I     | 5.20       | 20.3 | 41.9 | 4.9 | 20.3 | 4.3 | 1.1 | 4.2 | 0.70 | 3.8 | 0.8  | 2.2 | 0.3  | 2.2 | 0.31 |
| 2859    | 855А     | 4R-1, 105–110               | I     | 27.05      | 15.3 | 30.9 | 3.8 | 15.7 | 3.6 | 0.9 | 3.5 | 0.60 | 3.2 | 0.7  | 1.9 | 0.3  | 1.9 | 0.28 |
| 2147    | 855А     | 4R-3, 96–98                 | I     | 29.96      | 18.6 | 36.1 | 4.3 | 17.6 | 3.7 | 0.9 | 3.6 | 0.60 | 3.3 | 0.7  | 2.0 | 0.3  | 1.9 | 0.29 |
| 2860    | 855А     | 6R-2, 15–19                 | I     | 56.75      | 17.5 | 38.2 | 4.7 | 19.8 | 4.6 | 1.2 | 4.5 | 0.74 | 4.5 | 0.92 | 2.8 | 0.38 | 2.6 | 0.41 |
| 2148    | 855А     | 7R-3, 65–67                 | I     | 58.75      | 18.1 | 38.2 | 4.4 | 17.8 | 3.9 | 0.9 | 3.7 | 0.60 | 3.4 | 0.7  | 2.0 | 0.3  | 2.0 | 0.30 |
| 2861    | 855А     | 8R-1, 0–5                   | I     | 64.80      | 17.3 | 36.6 | 4.2 | 17.1 | 3.7 | 0.9 | 3.6 | 0.60 | 3.2 | 0.7  | 2.0 | 0.3  | 2.0 | 0.30 |
| 2862    | 855С     | 7R-1, 65–67                 | I     | 56.75      | 16.9 | 37.5 | 4.6 | 19.5 | 4.6 | 1.2 | 4.5 | 0.73 | 4.4 | 0.90 | 2.8 | 0.38 | 2.5 | 0.40 |
| 2863    | 855С     | 7R-4, 72–76                 | I     | 61.32      | 17.1 | 34.2 | 4.3 | 17.6 | 3.9 | 1.0 | 3.7 | 0.60 | 3.3 | 0.7  | 2.1 | 0.3  | 2.0 | 0.29 |
| 2864    | 855С     | 10R-4, 40–44                | I     | 88.30      | 17.0 | 34.9 | 4.3 | 18.1 | 4.1 | 1.0 | 4.0 | 0.60 | 3.6 | 0.8  | 2.2 | 0.3  | 2.2 | 0.34 |
| 2865    | 855С     | 10R-4, 60–64<br>11R-1, 115– | I     | 88.50      | 15.9 | 33.2 | 4.1 | 16.7 | 3.6 | 1.0 | 3.6 | 0.50 | 3.2 | 0.6  | 2.0 | 0.3  | 1.8 | 0.28 |
| 2149    | 855С     | 119                         | I     | 95.75      | 15.4 | 32.8 | 4.0 | 16.4 | 3.7 | 1.0 | 3.7 | 0.60 | 3.5 | 0.7  | 2.1 | 0.3  | 2.1 | 0.32 |
| 2866    | 855D     | 3R-1, 10–15                 | I     | 94.80      | 16.0 | 34.6 | 4.2 | 17.4 | 3.9 | 1.0 | 3.9 | 0.60 | 3.6 | 0.7  | 2.2 | 0.3  | 2.1 | 0.32 |
| 2867    | 855D     | 4R-1, 18–23                 | I     | 104.48     | 15.0 | 30.5 | 3.8 | 15.6 | 3.4 | 0.9 | 3.3 | 0.50 | 3.0 | 0.6  | 1.8 | 0.3  | 1.7 | 0.27 |
| 2868    | 855D     | 4R-CC, 20–25                | I     | 105.00     | 18.1 | 37.6 | 4.6 | 18.3 | 4.1 | 1.0 | 4.0 | 0.60 | 3.6 | 0.7  | 2.2 | 0.3  | 2.1 | 0.32 |

Таблица 4. Химический состав (вес. %) осадков из скважины 858В, Срединная Долина, хребет Хуан де Фука

| Образец                        | 2949        | 2182        | ZT-46A      | 2950        | 2183        | 2951          | 2952        | 2184        | 3110          | 2185        | 2186        | 2953      | 2187        | 2954        | 2955          |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|-------------|-------------|---------------|-------------|-------------|-----------|-------------|-------------|---------------|
| Скважина                       | 858В        | 858В        | 858В        | 858В        | 858В        | 858В          | 858В        | 858В        | 858В          | 858В        | 858В        | 858В      | 858В        | 858В        | 858В          |
| Керн-секция, интервал (см)     | 1Н-1, 57–61 | 1Н-5, 14–18 | 2Н-2, 50–53 | 2Н-3, 85–88 | 2Н-4, 62–64 | 2Н-4, 131–133 | 2Н-5, 47–52 | 2Н-6, 69–71 | 3Н-1, 118–123 | 5Н-3, 21–24 | 5Н-4, 27–29 | 6Н-1, 6–8 | 8Х-1, 13–15 | 8Х-5, 10–14 | 9Х-5, СС 7–12 |
| Толща                          | III         | I           | I           | IV          | IV          | I             | I           | I           | I             | IIB         | IIB         | IIB       | IIB         | IIB         | IIB           |
| Глубина, м                     | 0.57        | 6.14        | 9.20        | 11.05       | 12.32       | 13.01         | 13.67       | 15.39       | 17.88         | 27.11       | 28.67       | 31.55     | 32.83       | 37.80       | 38.37         |
| SiO <sub>2</sub>               | 51.21       | 54.61       | 46.23       | 13.73       | 21.50       | 63.05         | 66.53       | 60.28       | 49.54         | 43.41       | 41.20       | 37.99     | 73.77       | 35.81       | 74.07         |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.37        | 0.87        | 0.65        | 0.02        | 0.30        | 0.71          | 0.57        | 0.83        | 0.52          | 0.38        | 0.63        | 0.39      | 0.37        | 0.31        | 0.35          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6.95        | 14.37       | 13.35       | 1.70        | 8.28        | 14.15         | 11.99       | 13.87       | 12.69         | 10.59       | 13.53       | 12.97     | 6.93        | 9.93        | 7.24          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.77        | 4.61        | 2.42        | 42.40       | 19.90       | 5.04          | 4.93        | 2.06        | 2.62          | 2.78        | 3.30        | 9.08      | 2.87        | 13.15       | 2.23          |
| FeO                            | 0.41        | 2.01        | 2.29        | 0.43        | 0.76        | 1.51          | 1.15        | 3.88        | 5.39          | 2.38        | 1.64        | 9.50      | 4.69        | 5.15        | 2.42          |
| MnO                            | 0.16        | 0.10        | 0.11        | 0.06        | 0.11        | 0.64          | 0.07        | 0.09        | 0.16          | 0.21        | 0.22        | 0.25      | 0.09        | 0.16        | 0.07          |
| MgO                            | 14.10       | 6.43        | 8.11        | 7.39        | 13.6        | 4.66          | 4.90        | 7.45        | 17.89         | 27.71       | 31.16       | 17.67     | 5.54        | 16.25       | 9.95          |
| CaO                            | 0.94        | 3.79        | 7.57        | 0.15        | 13.5        | 0.70          | 1.02        | 1.15        | 1.75          | 1.31        | 1.34        | 2.00      | 0.47        | 5.30        | 0.24          |
| Na <sub>2</sub> O              | 4.57        | 2.76        | 2.61        | 1.66        | 1.03        | 2.66          | 2.15        | 3.13        | 0.55          | 1.36        | 1.10        | 0.36      | 1.18        | 1.42        | 0.26          |
| K <sub>2</sub> O               | 0.99        | 2.53        | 1.91        | 0.17        | 0.13        | 1.15          | 1.35        | 1.81        | 0.13          | 0.08        | 0.08        | 0.07      | 0.04        | 0.14        | 0.06          |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.06        | 0.27        | 0.18        | 0.03        | 0.28        | 0.12          | 0.13        | 0.18        | 0.26          | 0.02        | 0.03        | 0.22      | 0.06        | 0.13        | 0.03          |
| п.п.п.                         | 14.91       | 7.71        | 14.45       | 32.16       | 20.36       | 5.64          | 5.29        | 5.09        | 7.56          | 9.78        | 5.31        | 8.78      | 3.33        | 12.44       | 3.54          |
| Сумма                          | 100.44      | 100.05      | 99.88       | 99.91       | 99.81       | 100.01        | 100.07      | 99.82       | 99.05         | 100.00      | 99.55       | 99.27     | 99.34       | 100.20      | 100.46        |
| CO <sub>2</sub>                | 0.03        | 2.39        | 10.75       | 0.05        | 0.10        | 0.05          | 0.05        | 0.33        | 0.58          | 0.10        | 0.10        | 0.05      | 0.10        | 0.05        | 0.05          |
| C <sub>орг</sub>               | 0.1         | н.о.        | 0.05        | 0.1         | н.о.        | 0.05          | 0.05        | н.о.        | 0.10          | н.о.        | н.о.        | 0.05      | н.о.        | 0.05        | 0.05          |
| S                              | 0.45        | 0.56        | 0.31        | 35.50       | 10.10       | 1.10          | 0.88        | 0.48        | 0.46          | 0.16        | 0.30        | 1.31      | 0.13        | 7.32        | 0.01          |
| F                              | 0.03        | 0.06        | 0.04        | 0.25        | 0.10        | 0.02          | 0.02        | 0.04        | 0.05          | 0.01        | 0.01        | 0.02      | 0.05        | 0.03        | 0.02          |
| I                              | 105.5       | 15.0        | 2.5         | 2.5         | 43.0        | 2.5           | 2.5         | 2.5         | 2.5           | 2.5         | 30.0        | 2.5       | 15.0        | 2.5         | 2.5           |
| Br                             | 151.0       | 39.0        | 20.5        | 2.0         | 20.0        | 8.0           | 9.0         | 34.0        | 38.6          | 30.0        | 37.0        | 1.5       | 14.0        | 18.0        | 6.1           |
| Cl                             | 1.93        | 1.28        | 0.35        | 0.03        | 0.24        | 0.09          | 0.12        | 1.67        | 0.66          | 1.30        | 1.15        | 0.01      | 1.17        | 0.52        | 0.11          |

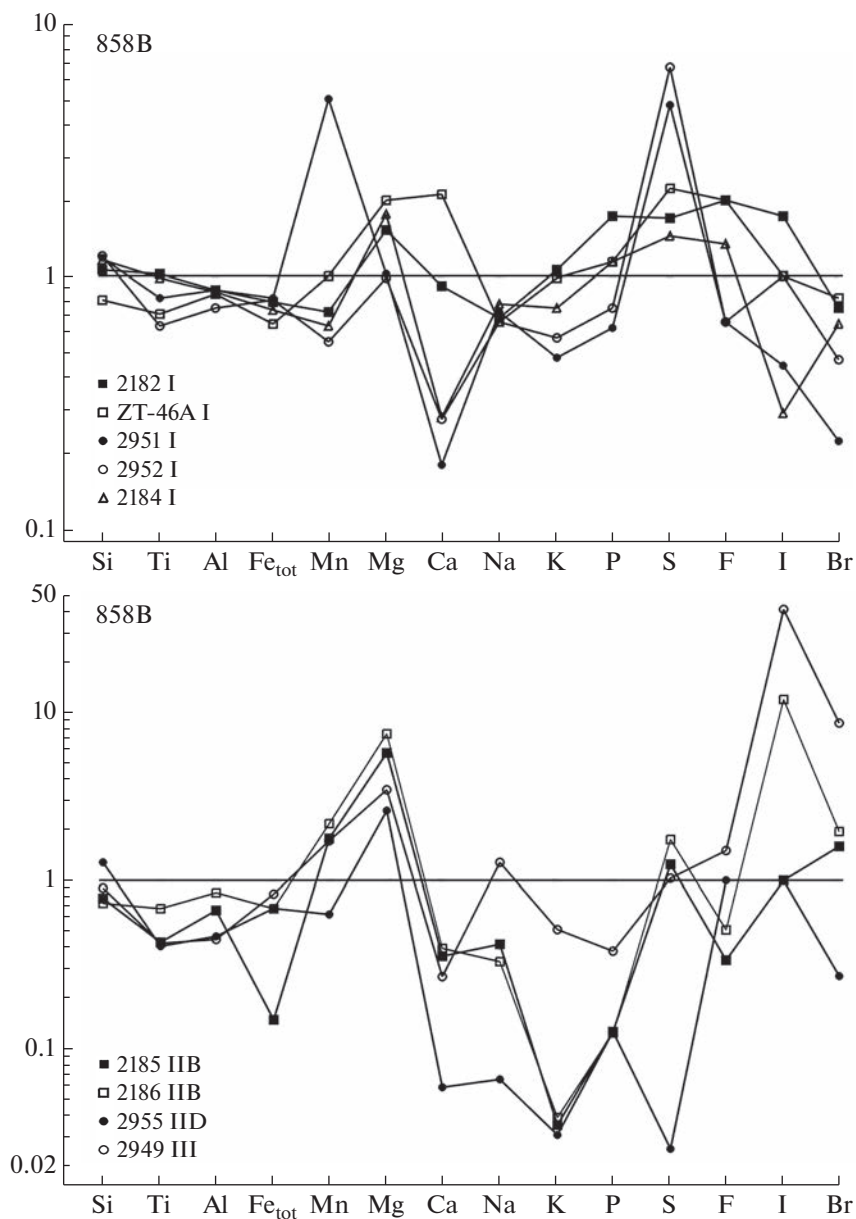
Примечание. н.о. — не определялся.

Таблица 5. Содержание микроэлементов (мкг/г) в осадках из скважины 858В, Срединная Долина, хребет Хуан де Фука

| Образец                    | 2949        | 2182        | ZT-46A      | 2951          | 2950        | 2183        | ZT-47       | 2952        | 2184        | 3110          | 2185        | KB-5H       | 2186        | 2953      | 2187        | 2954        |
|----------------------------|-------------|-------------|-------------|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|-------------|-------------|-------------|-----------|-------------|-------------|
| Скважина                   | 858В        | 858В        | 858В        | 858В          | 858В        | 858В        | 858В        | 858В        | 858В        | 858В          | 858В        | 858В        | 858В        | 858В      | 858В        | 858В        |
| Керн-секция, интервал (см) | 1Н-1, 57–61 | 1Н-5, 14–18 | 2Н-2, 50–53 | 2Н-4, 131–133 | 2Н-3, 85–88 | 2Н-4, 62–64 | 2Н-4, 96–98 | 2Н-5, 47–52 | 2Н-6, 69–71 | 3Н-1, 118–123 | 5Н-3, 21–24 | 5Н-4, 14–18 | 5Н-4, 27–29 | 6Н-1, 6–8 | 8Х-1, 13–15 | 8Х-5, 10–14 |
| Толща                      | III         | I           | I           | I             | IV          | IV          | IV          | I           | I           | I             | IIВ         | IIВ         | IIВ         | IIВ       | IID         | IID         |
| Глубина, м                 | 0.57        | 6.14        | 9.20        | 13.01         | 11.05       | 12.32       | 12.66       | 13.67       | 15.39       | 17.88         | 27.11       | 28.54       | 28.67       | 31.55     | 32.83       | 37.80       |
| Li                         | 62.2        | 39.4        | 27.8        | 32.1          | 3.2         | 16.8        | 18.7        | 34.7        | 31.3        | 30.9          | 20.2        | 31.2        | 40.4        | 22.8      | 17.2        | 12.8        |
| Be                         | 1.3         | 1.6         | 1.2         | 1.3           | 0.1         | 0.3         | 0.5         | 1.0         | 1.1         | 0.6           | 0.69        | 1.0         | 1.0         | 0.5       | 0.3         | 0.3         |
| Sc                         | 7.6         | 14.6        | 11.0        | 14.4          | 0.3         | 4.9         | 5.5         | 10.3        | 18.0        | 10.3          | 15.9        | 10.7        | 15.9        | 10.0      | 7.5         | 5.5         |
| V                          | 87.2        | 128         | 117         | 118           | 22.7        | 150         | 169         | 111         | 146         | 105           | 121         | 91.5        | 131         | 86.7      | 51.2        | 56.4        |
| Cr                         | 39.2        | 73.7        | 59.0        | 68.7          | 3.7         | 34.5        | 46.6        | 60.6        | 79.4        | 62.4          | 67.2        | 61.7        | 88.7        | 55.1      | 39.0        | 39.6        |
| Co                         | 9.8         | 15.5        | 17.0        | 7.6           | 6.5         | 14.0        | 21.2        | 7.1         | 15.3        | 14.7          | 12.8        | 19.3        | 12.7        | 20.2      | 8.5         | 22.6        |
| Ni                         | 43.0        | 34.6        | 40.6        | 27.7          | 4.4         | 16.5        | 25.2        | 28.6        | 45.1        | 37.4          | 39.5        | 44.4        | 45.8        | 40.0      | 21.6        | 27.7        |
| Cu                         | 1733        | 144         | 36.2        | 50.8          | 1317        | 887         | 5125        | 101.3       | 50.6        | 201           | 4.6         | 9.0         | 7.9         | 3748      | 25.8        | 4713        |
| Zn                         | 740         | 141.2       | 92.8        | 114.8         | 4162        | 445         | 12668       | 128.4       | 280.1       | 843           | 73.6        | 56.4        | 52.7        | 5298      | 56.4        | 5234        |
| Ga                         | 12.6        | 17.3        | 13.6        | 14.1          | 2.6         | 9.4         | 10.8        | 13.5        | 14.1        | 11.7          | 20.5        | 14.2        | 16.9        | 19.0      | 7.6         | 10.1        |
| As                         | 8.6         | 1.2         | 4.1         | 20.0          | 110.6       | 14.9        | 0.03        | 25.3        | 11.2        | 5.7           | 4.3         | 7.6         | 4.1         | 1.5       | 0.4         | 15.1        |
| Rb                         | 44.1        | 54.9        | 62.9        | 62.5          | 2.2         | 2.5         | 20.7        | 47.4        | 55.6        | 3.3           | 2.5         | 2.2         | 2.4         | 1.7       | 1.7         | 2.7         |
| Sr                         | 247         | 176         | 149         | 130           | 15          | 290         | 41          | 78          | 80          | 26            | 33          | 41          | 38          | 31        | 14          | 110         |
| Y                          | 11.9        | 22.7        | 23.8        | 9.5           | 0.9         | 5.3         | 12.6        | 10.8        | 14.1        | 19.4          | 13.6        | 14.1        | 20.8        | 13.6      | 9.4         | 6.9         |
| Zr                         | 56          | 114         | 85          | 91            | 4           | 29          | 36          | 87          | 92          | 67            | 121         | 80          | 114         | 54        | 52          | 36          |
| Nb                         | 4.4         | 10.1        | 7.1         | 8.9           | 0.3         | 3.0         | 3.9         | 7.8         | 8.0         | 6.7           | 11.8        | 10.5        | 12.6        | 5.4       | 5.3         | 2.9         |
| Mo                         | 2.2         | 1.3         | 2.7         | 2.4           | 80.6        | 8.9         | 15.7        | 2.8         | 1.7         | 3.9           | 19.6        | 4.3         | 40.4        | 22.3      | 2.5         | 15.0        |
| Ag                         | 2.4         | 0.19        | 0.09        | 0.5           | 14.5        | 7.7         | 7.6         | 0.62        | 0.2         | 0.5           | 0.04        | 0.2         | 0.3         | 1.7       | 0.1         | 5.2         |
| Cd                         | 0.77        | 0.07        | 0.17        | 0.06          | 6.78        | 0.92        | 39.50       | 0.22        | 0.81        | 1.06          | <ПО         | 0.15        | 0.02        | 12.73     | 0.07        | 14.54       |
| Sb                         | 2.22        | 0.51        | 0.48        | 2.18          | 21.48       | 3.09        | 1.63        | 2.3         | 1.28        | 0.66          | <ПО         | 0.34        | 0.61        | 0.50      | 0.14        | 3.43        |
| Cs                         | 2.5         | 4.7         | 4.0         | 2.3           | 0.1         | 0.3         | 1.0         | 1.8         | 1.6         | 0.3           | 0.26        | 0.2         | 0.1         | 0.1       | 0.0         | 0.2         |
| Ba                         | 3271        | 668         | 552         | 1071          | 6           | 17          | 405         | 246         | 296         | 47            | 12          | 14          | 29          | 194       | 29          | 935         |
| Hf                         | 1.4         | 3.1         | 2.2         | 2.4           | 0.1         | 0.8         | 1.0         | 2.1         | 2.5         | 1.9           | 2.9         | 2.2         | 3.0         | 1.5       | 1.4         | 1.0         |
| Ta                         | 0.31        | 0.68        | 0.5         | 0.57          | 0.01        | 0.20        | 0.27        | 0.51        | 0.50        | 0.46          | 0.77        | 0.69        | 0.91        | 0.41      | 0.33        | 0.21        |
| W                          | 0.53        | 1.04        | 0.9         | 0.98          | 0.08        | 0.40        | 0.62        | 1.0         | 0.90        | 0.34          | 0.90        | 0.53        | 0.50        | 0.39      | 0.21        | 1.5         |
| Tl                         | 0.87        | 0.39        | 0.34        | 0.40          | 32.21       | 1.64        | 2.17        | 0.28        | 0.34        | 0.10          | 0.04        | 0.07        | 0.14        | 0.12      | 0.01        | 1.07        |
| Pb                         | 617         | 19.6        | 10.6        | 17.0          | 480         | 270         | 763         | 19.2        | 10.0        | 197           | 2.6         | 2.3         | 5.0         | 38.3      | 1.0         | 153         |
| Bi                         | 2.83        | 0.39        | 0.15        | 0.23          | 3.65        | 6.10        | 8.26        | 0.17        | 0.14        | 0.46          | 0.11        | 0.30        | 0.35        | 0.99      | 0.07        | 1.88        |
| Th                         | 3.3         | 6.7         | 4.0         | 6.6           | 0.1         | 2.4         | 2.7         | 5.0         | 5.1         | 3.8           | 4.9         | 6.7         | 9.4         | 5.8       | 4.0         | 2.3         |
| U                          | 4.1         | 2.3         | 2.6         | 3.4           | 8.4         | 10.5        | 7.7         | 8.2         | 4.7         | 41.6          | 9.2         | 4.1         | 6.3         | 5.3       | 1.9         | 3.1         |

Таблица 6. Содержание редкоземельных элементов (мкг/г) в осадках из скважины 858В, Срединная Долина, хребет Хуан де Фука

| Образец | Скважина | Керн-секция, интервал (см) | Толща | Глубина, м | La   | Ce   | Pr  | Nd   | Sm  | Eu  | Gd  | Tb   | Dy  | Ho   | Er   | Tm  | Yb  | Lu   |
|---------|----------|----------------------------|-------|------------|------|------|-----|------|-----|-----|-----|------|-----|------|------|-----|-----|------|
| 2182    | 858В     | 1Н-5, 14–18                | I     | 6.14       | 21.5 | 46.2 | 5.0 | 20.2 | 4.3 | 1.0 | 4.0 | 0.60 | 3.5 | 0.70 | 2.1  | 0.3 | 2.1 | 0.33 |
| ZT-46A  | 858В     | 2Н-2, 50–53                | I     | 9.20       | 19.2 | 37.2 | 4.4 | 18.4 | 4.1 | 1.4 | 4.2 | 0.64 | 3.9 | 0.84 | 2.1  | 0.3 | 1.9 | 0.29 |
| 2951    | 858В     | 2Н-4, 131–133              | I     | 13.01      | 15.0 | 30.9 | 3.6 | 13.0 | 2.5 | 0.4 | 2.1 | 0.30 | 1.7 | 0.40 | 1.1  | 0.2 | 1.2 | 0.18 |
| 2952    | 858В     | 2Н-5, 47–52                | I     | 13.67      | 10.7 | 21.7 | 2.6 | 9.8  | 2.3 | 0.4 | 2.0 | 0.32 | 1.9 | 0.41 | 1.1  | 0.2 | 1.2 | 0.19 |
| 2184    | 858В     | 2Н-6, 69–71                | I     | 15.39      | 9.5  | 23.9 | 2.8 | 11.4 | 2.7 | 0.3 | 2.6 | 0.40 | 2.4 | 0.50 | 1.6  | 0.2 | 1.6 | 0.25 |
| 3110    | 858В     | 3Н-1, 118–123              | I     | 17.88      | 15.7 | 30.1 | 3.6 | 15.5 | 3.4 | 0.3 | 3.3 | 0.51 | 3.1 | 0.62 | 1.8  | 0.2 | 1.6 | 0.24 |
| 2185    | 858В     | 5Н-3, 21–24                | IIВ   | 27.11      | 15.9 | 42.4 | 4.9 | 19.6 | 4.0 | 0.1 | 3.2 | 0.49 | 2.7 | 0.55 | 1.5  | 0.2 | 1.5 | 0.22 |
| KB-5Н   | 858В     | 5Н-4, 14–18                | IIВ   | 28.54      | 16.8 | 41.9 | 5.2 | 21.4 | 4.4 | 0.1 | 3.4 | 0.52 | 3.0 | 0.57 | 1.7  | 0.2 | 1.6 | 0.23 |
| 2186    | 858В     | 5Н-4, 27–29                | IIВ   | 28.67      | 24.6 | 54.3 | 6.1 | 23.3 | 4.5 | 0.1 | 4.1 | 0.60 | 3.4 | 0.70 | 2.1  | 0.3 | 2.0 | 0.28 |
| 2953    | 858В     | 6Н-1, 6–8                  | IIВ   | 31.55      | 8.2  | 16.2 | 2.7 | 11.3 | 2.7 | 0.2 | 2.6 | 0.40 | 2.2 | 0.50 | 1.4  | 0.2 | 1.3 | 0.17 |
| 2187    | 858В     | 8Х-1, 13–15                | IID   | 32.83      | 7.3  | 19.6 | 2.6 | 10.2 | 2.1 | 0.1 | 1.9 | 0.30 | 1.5 | 0.30 | 1.0  | 0.1 | 0.9 | 0.13 |
| 2954    | 858В     | 8Х-5, 10–14                | IID   | 37.80      | 5.4  | 10.8 | 1.3 | 5.3  | 1.3 | 0.1 | 1.2 | 0.20 | 1.1 | 0.20 | 0.7  | 0.1 | 0.7 | 0.10 |
| 2955    | 858В     | 9Х-5, СС, 7–12             | IID   | 38.37      | 3.1  | 11.6 | 1.8 | 8.0  | 2.0 | 0.1 | 1.8 | 0.29 | 1.8 | 0.37 | 0.98 | 0.2 | 0.9 | 0.13 |
| 2949    | 858В     | 1Н-1, 57–61                | III   | 0.57       | 10.8 | 20.6 | 2.6 | 10.1 | 2.2 | 0.5 | 2.1 | 0.30 | 1.9 | 0.40 | 1.2  | 0.2 | 1.1 | 0.18 |
| 2950    | 858В     | 2Н-3, 85–88                | IV    | 11.05      | 0.8  | 1.1  | 0.1 | 0.4  | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.00 | 0.1 | 0.00 | 0.1  | 0.0 | 0.0 | 0.01 |
| 2183    | 858В     | 2Н-4, 62–64                | IV    | 12.32      | 5.4  | 9.1  | 1.1 | 4.2  | 0.9 | 0.7 | 0.9 | 0.10 | 0.7 | 0.20 | 0.5  | 0.1 | 0.5 | 0.08 |
| ZT-47   | 858В     | 2Н-4, 96–98                | IV    | 12.66      | 8.6  | 18.4 | 2.3 | 9.9  | 2.1 | 0.8 | 2.2 | 0.34 | 2.1 | 0.44 | 1.3  | 0.2 | 1.3 | 0.19 |



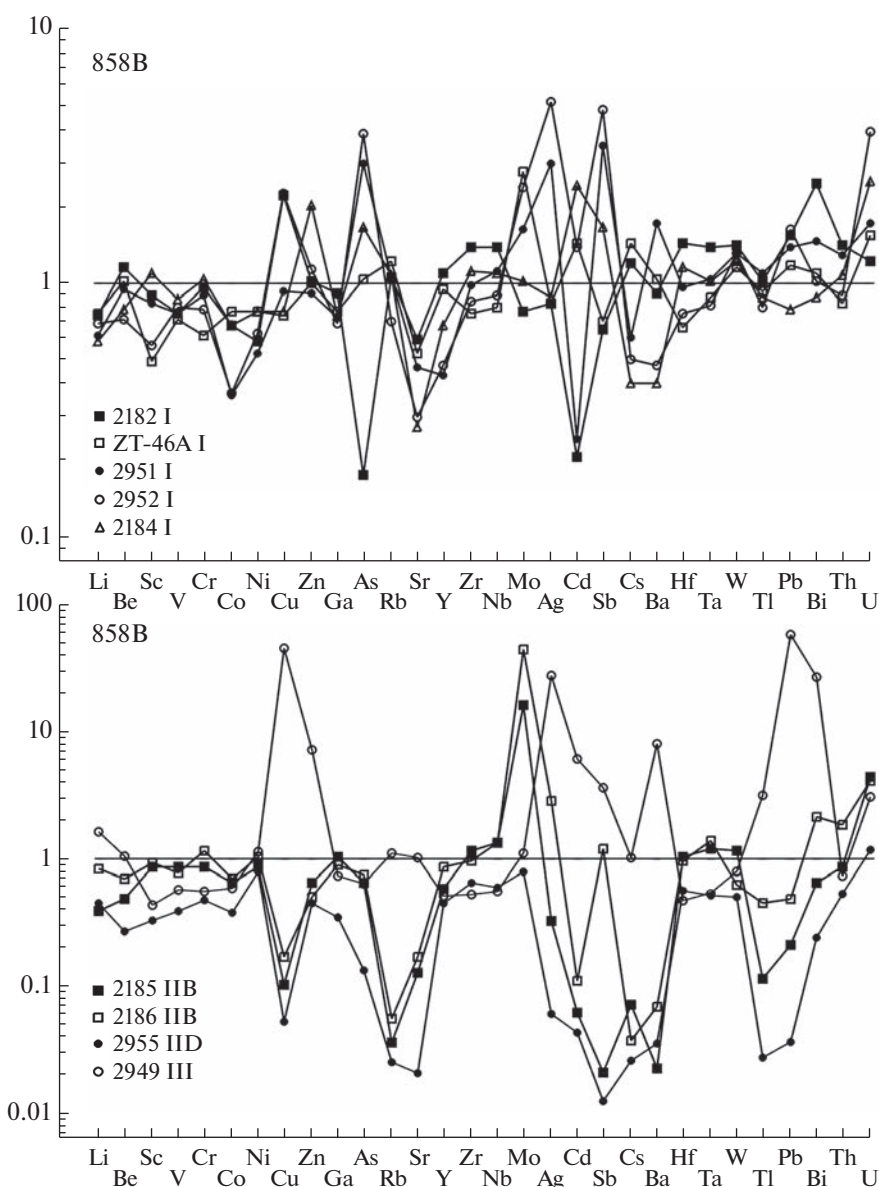
**Рис. 5.** Состав и содержание макроэлементов в гидротермально измененных осадках скважины 858В, нормированный на состав неизмененных осадков из скважин 855А, С, D.

Содержание РЗЭ в этих осадках практически не изменилось (рис. 7). Очевидно, условия в осадках верхней части Толщи I, при которых произошло заметное изменение содержания отдельных макроэлементов и микроэлементов, были недостаточны для того, чтобы затронуть содержания РЗЭ.

Слабое изменение или отсутствие изменений в содержании большинства химических элементов в осадках верхней части Толщи I в целом соответствует относительно низкой температуре в этой части разреза. Она составляет около 17°C и была рассчитана, исходя из вертикального температур-

ного градиента [Сахаров, Курносов, 2022], который в скважине 858В составляет 10–11°C/м [Frü-Green et al., 1994; Buatier et al., 1995].

Детальное изучение глинистых минералов из этого интервала осадочного разреза показало, что исходные терригенные глинистые минералы сохранились без изменения. В то же время установлено небольшое количество (7%) новообразованного триоктаэдрического смешанослойного хлорит-сметита [Сахаров, Курносов, 2022]. В валовых образцах, изученных методами рентгеновской дифрактометрии, обнаружены в нижней части этого интервала в небольшом количестве



**Рис. 6.** Состав и содержание микроэлементов в гидротермально измененных осадках скважины 858В, нормированный на состав неизмененных осадков из скважин 855А, С, D.

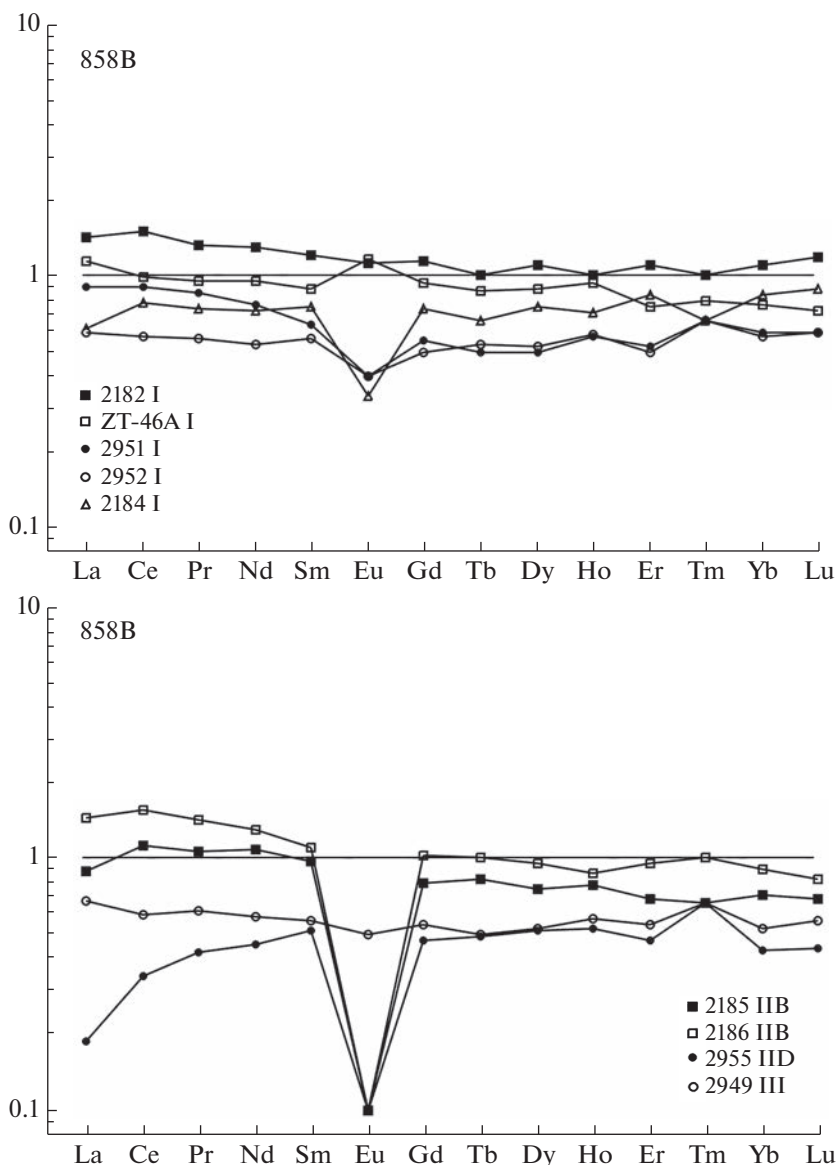
ангидрит и пирит; в результате изучения фракции 0.1–0.5 мм в иммерсионных жидкостях, найдены рассеянные кристаллы барита (около 3%) [Kurnosov et al., 1994].

Таким образом, осадки верхней части Толщи I в основном не изменены. В то же время, преобразование содержаний отдельных макроэлементов и микроэлементов в них и появление небольшого количества аутигенных минералов (триоктаэдрического смешанослойного хлорит-сметита, ангидрита, пирита, барита) указывают на то, что осадки претерпели ограниченное изменение.

В осадках нижней части Толщи I (12.70–25.31 м, образцы 2951, 2952, 2184) произошло дальнейшее

изменение содержания части макроэлементов (см. рис. 5). Значительно возросло содержание Mn (обр. 2951) и S (обр. 2951 и 2952) и заметно уменьшилось во всех образцах содержание Ca. Уменьшилось также содержание K, а в обр. 2951 и 2184 уменьшилось содержание I. Содержание P и Vg уменьшилось в обр. 2951 и 2952. Содержание остальных макроэлементов в основном или осталось без изменения, или слабо уменьшилось.

Во всех образцах осадков нижней части Толщи I произошло заметное уменьшение содержания Co, Sr, Y, Cs, а содержание As, Sb, U, напротив, сильно увеличилось (см. рис. 6). Существенно уменьшилось содержание Cd в обр. 2951 при уве-



**Рис. 7.** Состав и содержание редкоземельных элементов в гидротермально измененных осадках скважины 858В, нормированный на состав неизменных осадков из скважин 855А, С, D.

личившемся его содержанию в обр. 2952 и 2184. Содержание Cu (обр. 2952), Zn (обр. 2184), Mo и Ag (обр. 2951 и 2952) заметно увеличилось. Содержание остальных микроэлементов почти не изменилось или осталось без изменения. По сравнению с изменениями содержания микроэлементов в осадках верхней части Толщи I, в нижней части этой толщи количество микроэлементов, содержание которых изменилось по сравнению с их содержанием в неизменных фоновых осадках, увеличилось. Степень этих изменений заметно усилилась. Поэтому, если осадки из верхней части Толщи I несут в себе некоторые признаки начальных изменений, то в осадках нижней части

Толщи I произошло очевидное перераспределение микроэлементов.

Во всех изученных образцах осадков нижней части Толщи I произошло в разной степени относительно небольшое уменьшение содержания РЗЭ по сравнению с их содержанием в неизменных фоновых осадках (см. рис. 7). Кроме того, в них образовалась небольшая отрицательная Eu аномалия.

Высокий уровень изменения содержаний целого ряда химических элементов в осадках нижней части Толщи I соответствует температурному режиму в этой части разреза осадков в данной скважине. Температура на глубине около 16 м, рассчитанная по температурному градиенту в сква-

жине 858В, составляет около 112°C [Сахаров, Курносов, 2022]. В скважине на глубине 19.5 м инструментально замерена температура 197°C [Davis et al., 1992].

Значительное изменение химического состава сопряжено с изменением глинистых минералов в осадках нижней части Толщи I. Терригенные диоктаэдрические глинистые минералы здесь преобразованы в триоктаэдрические фазы: в смешанослойный хлорит-сметит, сметит (15%) и корренситовый минерал (<1%) [Сахаров, Курносов, 2022].

В процессе взаимодействия раствор–осадки сильное увеличение в этих осадках содержания Mn (обр. 2951), S, As, Sb, U, а также Cd в обр. 2952 и 2184, Cu (обр. 2952), Zn (обр. 2184), Mo и Ag (обр. 2951 и 2952) сопровождается обеднением раствора этими элементами. А уменьшение в них содержания Ca, P, I, Br, Co, Sr, Y, Cs, Eu, а также Cd в обр. 2951 — обогащением ими раствора.

Пестрота в изменении содержания части химических элементов в разных образцах осадков предположительно связана с горизонтальными потоками растворов. Они нарушают закономерную вертикальную зональность изменения содержаний химических элементов, которая неминуема в гидротермальных системах, особенно в данном случае, когда осадочный разрез состоит из довольно однообразных глинистых осадков. Существование горизонтальных потоков растворов в гидротермальной системе в Срединной Долине хребта Хуан де Фука было подчеркнуто участниками рейса 139 ODP [Davis et al., 1992]. Эти потоки показаны на моделях океанской гидротермальной системы в Срединной Долине (см. рис. 3, 4).

Осадки всей Толщи I в разной степени изменены: от слабого изменения в ее верхней части в низкотемпературных условиях до хорошо выраженного изменения в нижней части Толщи I в среднетемпературных условиях. Таким образом, осадки из верхней части разреза (скв. 858В), из интервала 1.97–25.31 м, отнесенные участниками рейса 139 ODP к неизменным отложениям, по геохимическим данным и результатам детального изучения глинистых минералов, к таковым относятся только частично.

**Толща IIВ (25.31–31.83 м, образцы 2185 и 2186).** В осадках Толщи IIВ произошло более сильное изменение содержания макроэлементов по сравнению с их изменением в осадках нижней части Толщи I (см. рис. 5). Значительно сильнее в осадках Толщи IIВ уменьшились концентрации К и Р. В этих осадках сильно увеличилось содержание Mg, а в обр. 2186 сильно возросло содержание I. Практически неподвижными в обр. 2186 остались Si, Ti, Al, Fe, S.

В этих осадках содержание Cu, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba сильно уменьшилось, а Mo и U сильно увели-

чилось по сравнению с их содержанием в неизменных фоновых осадках (см. рис. 6). В разных образцах содержание Li, Be, Co, Zn, As, Y, W слабо сократилось или осталось без изменения. Содержание остальных микроэлементов (Sc, V, Cr, Ni, Ga, Zr, Nb, Hf, Ta) в этих осадках не изменилось.

В осадках Толщи IIВ, по сравнению с осадками нижней части Толщи I, уменьшилось количество микроэлементов, содержание которых заметно увеличилось. В то же время, значительно возросло количество микроэлементов, для которых произошло сильное уменьшение их содержания в осадках Толщи IIВ. Это указывает на то, что в процессе взаимодействия раствор–осадки, в условиях увеличения температуры вниз по разрезу, в вышележащих осадках нижней части Толщи I значительно чаще проявлен привнос микроэлементов из раствора в осадки, чем их вынос из осадков в раствор. В осадках Толщи IIВ, напротив, чаще проявлен вынос микроэлементов из осадков в раствор, чем их привнос из раствора в осадки.

В осадках Толщи IIВ содержание РЗЭ не изменилось или слабо изменилось, кроме Eu (см. рис. 7). В этих осадках появилась хорошо выраженная отрицательная Eu-аномалия.

Сильное изменение содержания целого ряда химических элементов в осадках Толщи IIВ произошло в условиях возрастания температуры примерно до 240–265°C [Frü-Green et al., 1994; Buatier et al., 1995]. При этой температуре произошла также дальнейшая перестройка терригенных глинистых минералов. Сформировался корренсит и смешанослойный тальк-сметит [Сахаров, Курносов, 2022]. По-видимому, есть связь перераспределения макроэлементов и микроэлементов в осадках и перестройкой фазового состава глинистых минералов в процессе взаимодействия раствор–осадки.

В среднетемпературных гидротермальных условиях произошло наиболее существенное обогащение раствора К, Р, Cu, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba в результате их потери осадками в процессе взаимодействия раствор–осадки, и обогащение осадков Mo и U в результате их потери раствором в этом процессе. Возможно, что раствор обогатился Eu при его потере осадками.

**Толща IID (31.83–38.60 м, образец 2955).** В осадках Толщи IID уменьшилось содержание Ca, Na, S, Br сильнее, чем в осадках Толщи IIВ (см. рис. 5). Уменьшение содержания К и Р — такое же заметное, как и в осадках Толщи IIВ. В этих осадках существенно увеличилось содержание Mg. Содержание Si, Ti, Al, Fe<sub>total</sub>, Mn, F, I не изменилось или слабо уменьшилось по сравнению с содержанием этих элементов в неизменных фоновых осадках.

В осадках Толщи IID уровень содержания всех микроэлементов ниже, чем в неизмененных фоновых осадках, за исключением Ni и U, содержание которых не изменилось (см. рис. 6). Общая картина изменений содержания для большинства микроэлементов в осадках Тоши IID и Толщи IIB похожа. В то же время, в осадках Толщи IID произошло уменьшение их содержания сильнее, чем в осадках Толщи IIB. Кроме того, в осадках Толщи IID нет микроэлементов, содержание которых выше, чем в неизмененных фоновых осадках. Содержание всех РЗЭ в этих осадках уменьшилось в отличие от осадков Толщи IIB, в которых содержание РЗЭ осталось практически без изменения, кроме Eu. Сильная отрицательная Eu-аномалия одинаково проявлена в осадках Толщ IID и IIB (см. рис. 7).

Интенсивное перераспределение химических элементов произошло в высокотемпературных условиях. В нижней части разреза осадков, вскрытого скв. 858В до глубины 38.6 м, температура достигает 320°C и выше [Frü-Green et al., 1994; Buatier et al., 1995; Сахаров, Курносов, 2022]. В осадках Толщи IID в соответствии с этой температурой произошла полная перестройка исходных терригенных глинистых минералов в хорошо окристаллизованный хлорит [Сахаров, Курносов, 2022].

В осадках Толщи IID увеличилось только содержание Mg. Соответственно раствор обеднел этим элементом. Уменьшение в осадках содержания Ca, Na, K, P, S, Br, а также всех изученных микроэлементов и РЗЭ сопровождается обогащением этими элементами раствора в процессе взаимодействия раствор—осадки.

Можно предположить, что в более глубоких горизонтах осадочного разреза в районе расположения скв. 858В, где температура может достигать 400°C и выше, процесс обмена химическими элементами при взаимодействии раствора с осадками такой как в Толщах IIB и IID. К основанию осадочного покрова в условиях дальнейшего роста температуры этот процесс может проходить еще более интенсивно.

Толща III. Металлоносные осадки (0–1.97 м, образец 2949). Содержание химических элементов в металлоносных осадках целесообразно сравнивать с химическим составом наименее измененных гемипелагических осадков верхней части Толщи I, т.к. участники рейса 139 ODP показали, что основу осадков Толщи III составляет гемипелагическая глина. В этих осадках содержание Si осталось без изменения по сравнению с содержанием Si в неизмененных фоновых осадках и в гемипелагических осадках Толщи I (обр. 2182). Слабое уменьшение содержания Ti, Al, Fe<sub>total</sub> такое, как в обр. 2182 из Толщи I. Содержание K и P существенно меньше, чем в неизмененных фоновых

осадках и в гемипелагических осадках (обр. 2182). Содержание Ca уменьшилось по сравнению с его содержанием в обр. 2182. Содержание Mg больше, чем в фоновых осадках и аналогично уровню содержания Mg в гемипелагических осадках Толщи I (обр. 2182). Содержание Mn и особенно I и Br больше, чем в фоновых осадках, а также в гемипелагических осадках Толщи I (обр. 2182). Содержание Na и S осталось без изменений по сравнению с фоновыми осадками (напротив, в обр. 2182 из гемипелагических осадков Толщи I содержание Na меньше). Содержание F немного больше, чем в фоновых осадках.

В металлоносных осадках содержание Cu, Zn, Ag, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Bi, U по сравнению с осадками Толщи I (обр. 2182) значительно более высокое. Это отражает присутствие в них рудной составляющей, связанной с металлоносным гидротермальным раствором, который разгружается на дне в виде “черного курильщика” в 20 м от места, где пробурена скважина 858В.

В металлоносных осадках нет Eu-аномалии так же, как в осадках из верхней части Толщи I (образцы 2182, ZT-46A). Содержание остальных РЗЭ аналогично их содержанию в обр. 2952 (Толща I), а содержание Sm и элементов от Gd до Lu практически совпадает с их содержанием в обр. 2955 (Толща IID).

Такое содержание макроэлементов, микроэлементов, РЗЭ согласуется с представлением, что металлоносные осадки из скважины 858В являются смесью гемипелагических осадков с металлосодержащими образованиями, которые сформировались в результате взаимодействия с морской водой гидротермального флюида, изливающегося на дне.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования установлено, что изменение химического состава осадков в процессе взаимодействия раствор—порода произошло в условиях быстрого роста температуры вниз по разрезу от 17°C до 332°C и выше следующим образом. В Толще I, в верхней ее части (1.97–10.41 м), осадки слабо изменены при температуре около 17°C. В нижней части Толщи I (12.70–25.31 м) в условиях средней температуры (112–197°C) изменение содержания макроэлементов и микроэлементов хорошо выражено. Наиболее сильно изменен химический состав осадков Толщ IIB и IID (25.31–38.6 м) в температурном диапазоне от 112–197°C до 320–330°C и выше. Изменение содержания для большинства макроэлементов и микроэлементов в осадках Толщи IIB и Толщи IID близки, но с тем отличием, что в осадках Толщи IID уменьшение содержания химических элементов проявлено сильнее. В осад-

ках этих двух толщ содержание всех микроэлементов (Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, Tl, Bi), кроме U, существенно меньше, чем в неизменных фоновых осадках. В осадках Толщи IID Eu аномалия проявилась также сильно, как в осадках Толщи IIB. В осадках Толщи IID так же, как и в осадках Толщи IIB, ниже содержание Ca, Na, K, P и выше содержание Mg. Меньшее содержание макроэлементов и микроэлементов в этих осадках, по сравнению с их содержанием в фоновых осадках можно рассматривать, как результат выноса из осадков химических элементов в процессе взаимодействия раствор–осадки, а увеличение их содержания — как их привнос в осадки из раствора и, соответственно, обогащение/обеднение этими элементами раствора. Приведены результаты изучения химического состава металлоносных осадков (Толща III, 0–1.97 м) и сульфидной Толщи IV (10.41–12.70 м).

Таким образом, изучены в недрах океанской высокотемпературной гидротермальной системы изменения химического состава осадков из ключевой скважины 858В, пробуренной рядом с “черным курильщиком” на гидротермальном поле “Dead Dog” в Срединной Долине хребта Хуан де Фука. На основе этих результатов показано влияние осадочного покрова на изменение состава раствора. Полученные данные являются важными для изучения в гидротермальных системах изменений вещественного состава осадков, перекрывающих спрединговые рифты в океане, в которых пробурены или будут пробурены скважины. Кроме того, эти результаты — основа для дальнейшего исследования изменений химического состава осадков из скважины 858В, направленного на выяснение механизмов этих изменений на минерально-геохимическом уровне с изучением химического состава терригенных и новообразованных минералов, прежде всего глинистых минералов, методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

Можно предположить, что в более глубоких горизонтах осадочного разреза в районе расположения скважины 858В, где температура может достигать 400°C и выше, процесс обмена химическими элементами при взаимодействии раствора с осадками такой как в Толщах IIB и IID. К основанию осадочного покрова в условиях дальнейшего роста температуры этот процесс может проходить еще более интенсивно.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Г.Н. Новикову за подготовку образцов пород для химических анализов.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного плана научно-исследовательских работ по теме № 122011800645-0.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Сагалевич А.М., Гурвич Е.Г. Гидротермальный рудогенез океанского дна. М.: Научный мир, 2006. 527 с.
- Богданов Ю.А., Сагалевич А.М. Геологические исследования с глубоководных обитаемых аппаратов. М.: Научный мир, 2002. 304 с.
- Сахаров Б.А., Курносое В.Б. Особенности образования глинистых минералов в осадках из центра гидротермальной системы, скважина 858В, хребет Хуан де Фука // Литология и полез. ископаемые. 2022. № 2. С. 1–22.
- Buatier M.D., Karpoff A.M., Boni M. et al. Mineralogical and petrographic records of sediment–fluid interaction in the sedimentary sequence at Middle Valley, Juan de Fuca Ridge, Leg 139 / Eds M.J. Mottl, E.E. Davis, A.T. Fisher, J.F. Slack // Proc. ODP, Sci. Results, 139: College Station, TX (Ocean Drilling Program). 1994. P. 133–154.
- Buatier M.D., Gretchen L. Früh-Green, Anne-Marie Karpoff. Mechanisms of Mg-phylosilicate formation in a hydrothermal system at a sedimented ridge (Middle Valley, Juan de Fuca) // Contrib. Mineral. Petrol. 1995. V. 122. P. 134–151.
- Davis E.E., Mottl M.J., Fisher A.T., et al. Init. Repts., 139: College Station, TX (Ocean Drilling Program). 1992. 1026 p.
- Davis E.E., Villinger H. Tectonic and thermal structure of the Middle Valley sedimented rift, northern Juan de Fuca Ridge. Init. Repts, 139: College Station, TX (Ocean Drilling Program). 1992. P. 9–41.
- Früh-Green G.L., McKenzie J.A., Boni M., Karpoff A.M., Buatier M. Stable isotope and geochemical record of convective hydrothermal circulation in the sedimentary sequence of Middle Valley, Juan de Fuca Ridge, Leg 139 / Eds M.J. Mottl, E.E. Davis, A.T. Fisher, J.F. Slack // Proc. ODP, Sci. Results, 139: College Station, TX (Ocean Drilling Program). 1994. P. 291–306.
- Goodfellow W.D., Franklin J.M. Geology. Mineralogy and geochemistry of massive sulfides in shallow cores, Middle Valley, Northern Juan de Fuca Ridge // Econ. Geol. 1993. V. 88. P. 2037–2068.
- Goodfellow W.D., Peter J.M. Geochemistry of hydrothermally altered sediment, Middle Valley, northern Juan De Fuca Ridge / Eds M.J. Mottl, E.E. Davis, A.T. Fisher, J.F. Slack // Proc. ODP, Sci. Results, 139: College Station, TX (Ocean Drilling Program). 1994. P. 207–289.
- Kurnosov V., Murdmaa I., Rosanova T. et al. Mineralogy of hydrothermally altered sediments and igneous rocks at Site 856–858, Middle Valley, Juan de Fuca Ridge, Leg 139 / Eds M.J. Mottl, E.E. Davis, A.T. Fisher, J.F. Slack // Proc. ODP, Sci. Results, 139: College Station, TX (Ocean Drilling Program). 1994. P. 113–131.
- Leybourne M.I., Goodfellow W.D. Mineralogy and mineral chemistry of hydrothermally altered sediment, Middle Valley, Juan de Fuca Ridge / Eds M.J. Mottl, E.E. Davis, A.T. Fisher, J.F. Slack // Proc. ODP, Sci. Results, 139: College Station, TX (Ocean Drilling Program). 1994. P. 155–206.
- Zierenberg R.A., Koski R.A., Morton J.I. et al. Genesis of massive sulfide deposits on a sediment-covered spreading center? Escanaba Trough, 41° N, Gorda Ridge // Econ. Geol. 1993. V. 88. P. 2069–2098.

## **Chemical Composition of Sediments and Its Changes in the Center of the Modern Hydrothermal System in the Middle Valley of the Oceanic Ridge Juan de Fuca, Hole 858B ODP**

**V. B. Kurnosov<sup>1</sup>, \*, Yu. I. Konovalov<sup>1</sup>, K. R. Galin<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

*\*e-mail: vic-kurnosov@rambler.ru*

The article presents the results of a study of changes in the chemical composition of Pleistocene sediments from Hole 858B, 38.6 m deep with a temperature gradient of 10–11°C/m, drilled in the Middle Valley of the Juan de Fuca oceanic ridge (Northeast Pacific) in the “Dead Dog” hydrothermal field, in 20 m from “black smoker” with a temperature of 276°C. The content of petrogenic elements in these sediments was studied by XRD. For the first time, data on a large set of trace elements were obtained for this object using the ICP MS method. The change in the chemical composition of sediments occurred in the process of solution-rock interaction under conditions of a rapid increase in temperature downwards the section. In the Unit I, in its upper part (1.97–10.41 m), the sediments are slightly altered at a temperature of about 17°C. In the lower part of the Unit I (12.70–25.31 m) under conditions of average temperature (112–197°C), the change in the content of petrogenic elements and trace elements is well pronounced. The chemical composition of the sediments of the Unit IIB and the Unit IID (25.31–38.6 m) is most strongly changed in the temperature range from 112–197°C to 320–330°C. Changes in the content for most macroelements and trace elements in the sediments of Unit IIB and Unit IID are similar, with the difference that the decrease in the content of chemical elements is more pronounced in the sediments of the Unit IID. In them, the content of Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, Tl, Bi, except for U, is significantly lower than in background sediments. The sediments of the the IID, as well as the sediments of the Unit IIB, contain less Ca, Na, K, P and more Mg. A lower content of chemical in these sediments can be considered as their removal from sediments under the process of solution-sediments interaction and enrichment of the solution with them, and their higher content, as its introduction into sediments from solution and, accordingly, depletion of these chemical elements in the solution. The results of studying the chemical composition of metalliferous sediments (Unit III, 0–1.97 m) and sulfide layer IV (10.41–12.70 m), as well as the chemical composition of unaltered background sediments from Holes 855A, C, D are presented.

**Keywords:** hydrothermal system, Juan de Fuca oceanic ridge, hydrothermal changes in sediments, redistribution of chemical elements, deep-sea drilling.

УДК 551

## СУЩЕСТВУЮТ ЛИ ОГРАНИЧЕНИЯ ПРИ РЕКОНСТРУКЦИИ КАТЕГОРИЙ РЕК, СВЯЗАННЫЕ С ПОЯВЛЕНИЕМ ВЫСШЕЙ РАСТИТЕЛЬНОСТИ?

© 2023 г. А. В. Маслов<sup>a, b, \*</sup>, О. Ю. Мельничук<sup>a, \*\*</sup><sup>a</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН, ул. акад. Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620110 Россия<sup>b</sup>Геологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

\*e-mail: amas2004@mail.ru

\*\*e-mail: o.u.melnichuk@mail.ru

Поступила в редакцию 26.07.2021 г.

После доработки 16.09.2021 г.

Принята к публикации 04.08.2022 г.

В статье проанализировано положение фигуративных точек глинистых пород (точки индивидуальных образцов и усредненные) почти 40 осадочных последовательностей неопротерозоя—ордовика (эпоха отсутствия наземной растительности) и девона—голоцена (время появления и широкого распространения высших растений, “зеленая эпоха”) на диаграммах  $(La/Yb)_N$ — $Eu/Eu^*$ ,  $(La/Yb)_N$ — $(Eu/Sm)_N$  и  $(La/Yb)_N$ — $Th$  с полями состава алеврито-пелитовой взвеси приустьевых частей разных категорий современных рек. Принципиальных отличий между досилурийскими реками и реками “зеленой эпохи” на указанном материале не выявлено. В совокупности с результатами других исследований это позволяет предполагать, что в отсутствии наземной растительности (и не только в неопротерозое—ордовике) категории рек, дренировавших различные по площади и составу пород водосборы, не были принципиально иными, чем в настоящее время.

**Ключевые слова:** категории рек, дренировавших различные по площади и составу пород водосборы, неопротерозой, фанерозой, глинистые породы, концентрации Th и редкоземельных элементов.

DOI: 10.31857/S0024497X23010056, EDN: GXENKS

Данные о содержании Th и систематике редкоземельных элементов (РЗЭ) в пелитовых и алеврито-пелитовых осадках приустьевых частей современных рек, дренирующих различные по площади и составу слагающих их пород водосборы [Bayon et al., 2015], позволили показать, что на диаграммах  $(La/Yb)_N$ — $Eu/Eu^*$ ,  $(La/Yb)_N$ — $(Eu/Sm)_N$  и  $(La/Yb)_N$ — $Th$ <sup>1</sup> фигуративные точки тонкой взвеси рек разных категорий<sup>2</sup> образуют несколько разных областей [Маслов и др., 2017; Маслов, Шевченко, 2019] (рис. 1). Следует иметь в виду, что предложенная в работе [Bayon et al., 2015] классификация категорий рек основана на нескольких, различных по своей сути, параметрах одновременно — на составе слагающих водосбо-

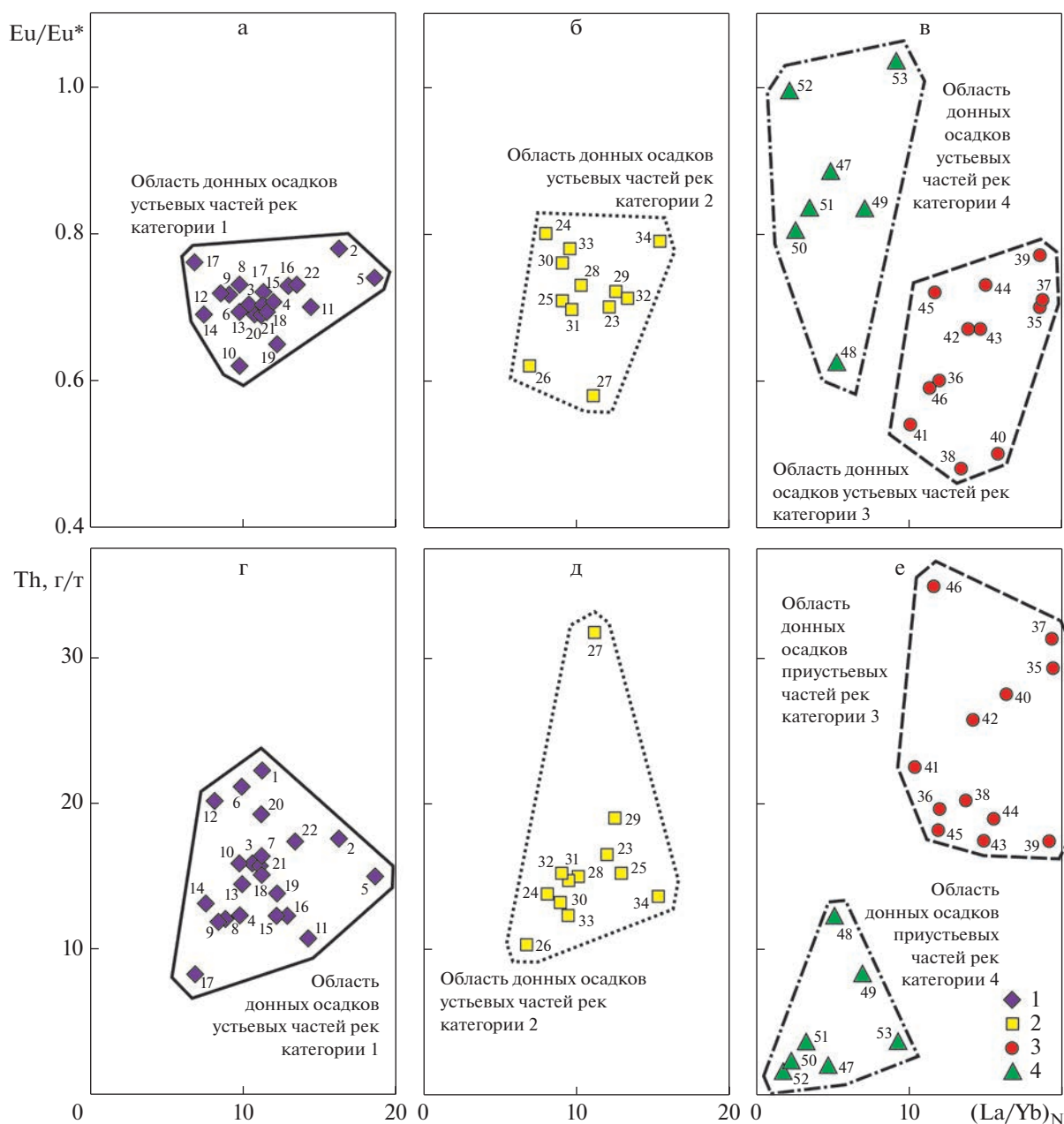
ры комплексов пород (петрофонде), а также на размерах водосборных областей, что несколько снижает ее прогностическое значение.

Указанные диаграммы использовались нами ранее при реконструкции категорий рек, поставивших тонкозернистый материал для осадочных последовательностей верхнего докембрия Башкирского и Кваркушко-Каменногорского мегантиклинориев (Западный Урал) [Маслов, 2019, 2020б], Камско-Бельского авлакогена [Маслов, 2020в] и Учуро-Майского региона [Маслов, Подковыров, 2021а], осадочных толщ верхнего палеозоя Юрюзано-Сылвинской впадины Предуральского предгорного прогиба [Маслов и др., 2021] и ряда других объектов. В публикации [Маслов, Подковыров, 2021б] они были применены и для анализа металавропелитов архея и нижнего протерозоя.

В настоящей работе мы рассматриваем распределение на диаграммах  $(La/Yb)_N$ — $Eu/Eu^*$ ,  $(La/Yb)_N$ — $(Eu/Sm)_N$  и  $(La/Yb)_N$ — $Th$  фигуративных точек (как индивидуальных, так и усредненных) тонкозернистых обломочных/глинистых пород (аргиллитов, глинистых сланцев, мелко-

<sup>1</sup> Символ “ $N$ ” указывает здесь и далее на нормирование содержания РЗЭ на хондрит [Taylor, McLennan, 1985].

<sup>2</sup> Реки категории 1 — это реки, характеризующиеся сложными построенными водосборами с площадью >100 тыс. км<sup>2</sup>; реки категории 2 — реки, дренирующие различные/осадочные образования; реки категории 3 — реки, питающиеся продуктами размыва пород “магматических/метаморфических” террейнов; реки категории 4 — реки, дренирующие водосборы, сложенные вулканическими породами.



**Рис. 1.** Положение фигуративных точек донных осадков приустьевых частей современных рек различных категорий (по [Bayon et al., 2015]) на диаграммах  $(La/Yb)_N$ - $Eu/Eu^*$  (а, б, в) и  $(La/Yb)_N$ -Th (г, д, е) [Маслов и др., 2017; Маслов, Шевченко, 2019].

1 – реки категории 1 (цифры у значков на диаграммах: 1 – Амазонка, 2 – Конго, 3 – Миссисипи, 4 – Нил, 5 – Нигер, 6 – Янцзы, 7 – МакКензи, 8 – Волга, 9 – Мюррей, 10 – Ориноко, 11 – Дунай, 12 – Меконг, 13 – Желтая, 14 – Аму-Дарья, 15 – Дон, 16 – Сев. Двина, 17 – Фрейзер, 18 – Рейн, 19 – Висла, 20 – Красная, 21 – Чаупхрая, река в Таиланде, 22 – Луара); 2 – реки категории 2 (23 – Сена, 24 – Флай, река на о-ве Новая Гвинея, 25 – Гуадиана, река в Испании и Португалии, 26 – Чубут, река на юге Аргентины, 27 – Мэкхлонг, река на западе Таиланда, 28 – Шэннон, река в Ирландии, 29 – Адур, река во Франции, 30 – Сефид Руд, река в Северном Иране, 31 – Майенн, река на западе Франции, 32 – Вар, река на юго-востоке Франции, 33 – Блэкуотер, река в Ирландии, 34 – Мойола, река в Ирландии); 3 – реки категории 3 (35 – Карони, река в Венесуэле, 36 – Нарва, 37 – Каура, река в Венесуэле, 38 – Кюмийоки, река в Финляндии, 39 – Аро, река в Венесуэле, 40 – Уме, река на севере Швеции, 41 – Луле, река в Норвегии, 42 – Тана, река в Норвегии, 43 – Кииминкийоки, река в Финляндии, 44 – Фойл, река в Ирландии, 45 – Илорн, река во Франции, 46 – Суилли, река в Ирландии); 4 – реки категории 4 (47 – Камчатка, 48 – Уайкато, река в Новой Зеландии, 49 – Нижний Бэнн, река в Северной Ирландии, 50 – Мэн, река в Ирландии, 51 – Сикс Майл, река в Ирландии, 52 – Гленариф, река в Ирландии, 53 – Галец, река на о. Реюньон).

зернистых глинистых алевролитов, метапелитов, сформированных под влиянием аллювиальных систем, с одной стороны, неопротерозойско—ордовикского возраста (т.е. систем времени отсутствия наземной растительности<sup>3</sup>), а с другой — девонско—голоценового (аллювиальные системы в это время находились под влиянием наземной растительности<sup>4</sup>). Следует иметь в виду, что, используя названные диаграммы, мы судим только о возможном петрографическом составе и размерах водосборов, а не о физических параметрах дренировавших их водных артерий.

## ОБЪЕКТЫ И ПОДХОДЫ

Для решения поставленной задачи использовались оригинальные авторские и литературные данные о содержании основных пороодообразующих оксидов и ряда редких и рассеянных элементов в глинистых/тонкозернистых обломочных породах различных по обстановкам накопления и возрасту осадочных последовательностей (около 40) из разных регионов мира (рис. 2). Однако перед тем как перейти к характеристике выбранных объектов, необходимо пояснить, почему помимо отложений приустьевых зон рек мы анализировали и осадочные образования других обстановок.

Рассматривая генетически различные осадочные ассоциации, мы учитывали, что примерно три четверти всего терригенного осадочного материала, поступающего с континентов в океаны, приходится на долю речного стока [Лисицын, 1974; Гордеев, 1983, 2012 и др.], и основная его масса локализуется в маргинальных фильтрах — поясах шириной от сотен километров для крупных рек до сотен метров для мелких, где происходит смешение речных и морских вод [Лисицын, 1994]. Площадь маргинальных фильтров (устьевых и приустьевых зон рек) составляет менее 10% поверхности океана, однако в них осаждается более 90% осадочного вещества, поступающего с суши. Изменения уровня океана, приливно-отливные, сгонно-нагонные, вдольбереговые и другие течения способствуют перемещению осадочного материала маргинальных фильтров на шельфы [Гордеев, 2013; Гордеев, Лисицын, 2014 и др.]. Например, известно, что взвешенный тонкозернистый материал концентрируется в области смешения пресной и морской воды в результате падения скорости потока и коагуляции. Под влия-

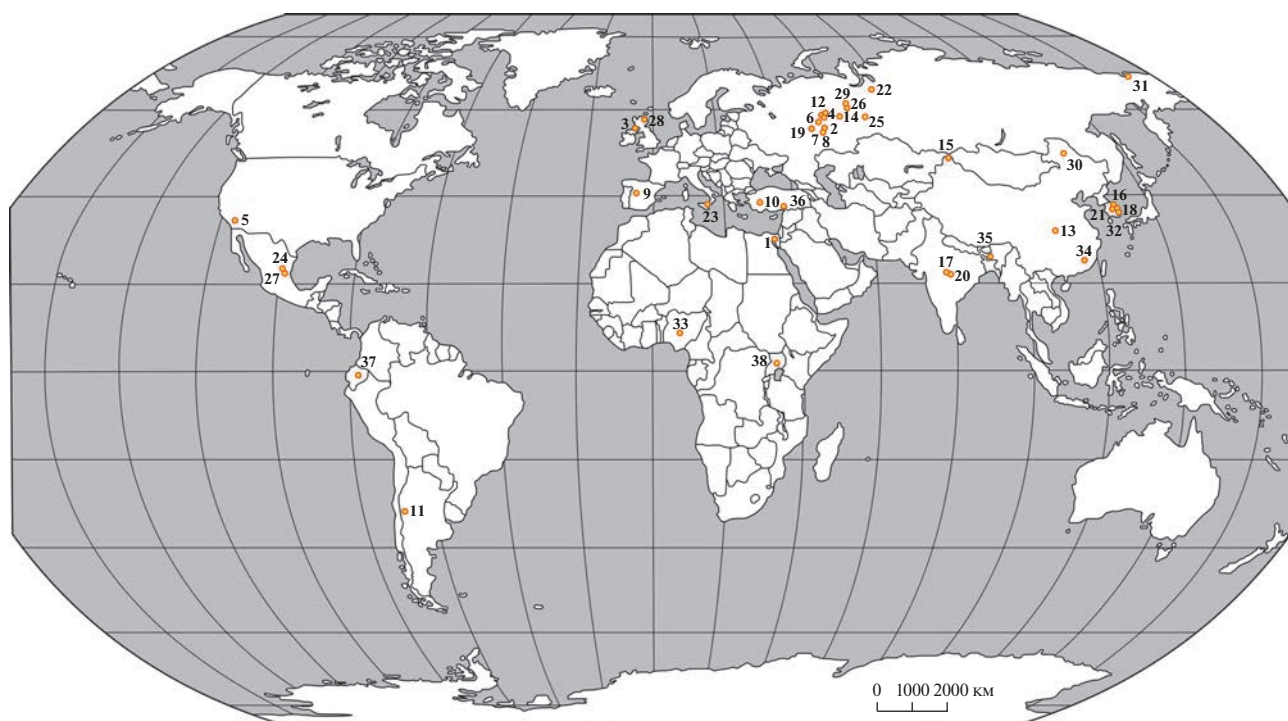
нием приливов и отливов или волнения, в том числе и штормового, этот материал может вновь переходить во взвешенное состояние и перераспределяться по площади приемного бассейна [Ichaso, Dalrymple, 2009]. В случае активного воздействия на донные осадки штормов возникает большее количество суспензии, чем во время приливов и отливов, а усиленные волнениям алевро-глинистые гравитационные потоки достигают продельты и дистальных зон мелководного шельфа, а также более глубоководных обстановок. Кроме того, во время штормов и связанных с ними наводнений в устьевых частях рек формируются гиперпикнальные потоки, несущие тонкую алевроито-пелитовую взвесь (подробнее см., например, [Olariu et al., 2010]). Таким образом, в относительно глубоководные зоны моря пелитовые и алевроитовые частицы попадают с шельфа как при выпадении из взвеси, так и переносятся мутьевыми и обломочными потоками (обзор этого вопроса приведен в публикации [Talling et al., 2012]).

Для подтверждения сказанного ранее нами [Маслов, Подковыров, 2021в] был проанализирован материал по распределению R3Э и Th в осадках: 1) маргинальных фильтров рр. Сев. Двина, Преголя и Волга и 2) прилежащих к ним областях приемных бассейнов. В итоге был сделан вывод о том, что благодаря влиянию ряда перечисленных выше факторов осадочный материал маргинальных фильтров с течением времени перемещается на прилежащие к устьям рек шельфы, осадки которых наследуют ряд литогеохимических характеристик взвешенного материала рек разных категорий. В соответствии с этим есть основания полагать, что “осадки с речным геохимическим сигналом” с течением времени, так или иначе трансформируясь, распространяются на более обширной площади конечных областей стока, чем площадь маргинальных фильтров, и, таким образом, мелководные шельфовые и более глубоководные бассейновые осадки в какой-то (иногда существенной) мере такой сигнал наследуют.

К числу анализируемых нами объектов *неопротерозойско-ордовикского возраста* относятся: 1) неопротерозойские метапелиты/Fe-сланцы Габал Самра (Gabal Samra), Синайский полуостров, Египет (их протолиты формировались в тектонически активном бассейне континентальной островодужной системы) [Abu El-Enen, 2011]; 2) мелководно-морские и “сверхмелководные” глинистые сланцы бедерышинской подсвиты зильмердакской свиты верхнего рифея Башкирского мегантиклинория (западный склон Южного Урала) [Маслов, 1986, 1987 и др.]; 3) тонкозернистый/алевроитоглинистый матрикс диамиктитов неопротерозойской формации Порт Аскейг (Port Askaig), Шотландия [Panahi, Young, 1997]; 4) мелководно- и прибрежно-морские глинистые сланцы танин-

<sup>3</sup> В интересной публикации С.В. Наугольных [2019, с. 1059] указано следующее “... в раннем палеозое (если не раньше) возникли все необходимые предпосылки для колонизации суши высшими растениями. *Volkhoviella primitiva* может рассматриваться как один из таких колонистов”.

<sup>4</sup> Нам не удалось найти в литературе литогеохимические данные для глинистых пород осадочных последовательностей силурийского возраста.



**Рис. 2.** Схема расположения рассмотренных в настоящей работе объектов (номера объектов соответствуют номерам в таблицах 1 и 2). Географическая основа — по [Verma, Armstrong-Altrin, 2013] с некоторыми изменениями.

1–12 — неопротерозой–ордовик (1 — неопротерозойские метапелиты/Fe-сланцы Габал Самра (Gabal Samra), Синайский полуостров, Египет; 2 — глинистые сланцы бедершинской подсвиты зильмердакской свиты верхнего рифея Южного Урала; 3 — тонкозернистый/алеврито-глинистый матрикс диамиктитов неопротерозойской формации Порт Аскейг (Port Askaig), Шотландия; 4 — глинистые сланцы танинской, гаревской, койвинской и бутонской свит нижнего венда Среднего Урала; 5 — глинистые породы неопротерозойской формации Джонни (Johnnie), ЮВ Калифорния; 6 — аргиллиты чернокаменной свиты верхнего венда Среднего Урала; 7 — аргиллиты старопетровской, салиховской и карлинской свит верхнего венда Шкаповско-Шиханской впадины Волго-Уральской области; 8 — глинистые породы басинской и зиганской свит верхнего венда Южного Урала; 9 — глинистые сланцы верхнего венда-нижнего кембрия Центрально-Иберийской зоны Испании; 10 — глинистые породы верхнекембрийско-нижнеордовикской формации Сейдишехир (Seydishehir), ЮВ Турция; 11 — глинистые породы формации Понон Трехуэ (Ponón Trehué), средний–верхний ордовик, Центральная Аргентина; 12 — глинистые сланцы и филлиты безгодовской свиты/серии? ордовика, Средний Урал); 13–38 — девон–голоцен (13 — отложения серий Сиханьшуй (Xihanshui), Шуцзяба (Shujiaba) и Дакаоань (Dacaotan), девон, орогенный пояс Циньлин (Qinling), Центральный Китай; 14 — аргиллиты и мелкозернистые глинистые алевролиты устькодинской и кодинской свит, верхний девон, Средний Урал; 15 — глинистые породы формации Нанминшуй (Nanmingshui), нижний карбон, СВ Джунгар, Китай; 16 — глинистые породы формаций Манханг (Manhang) и Кымчхонг (Geumcheon), средний карбон, Республика Корея; 17 — глинистые породы формаций Талчир (Talchir), Баракар (Barakar), Мотур (Motur) и Биджори (Bijori), пермь, бассейн Сатпура (Satpura), Индия; 18 — глинистые породы формаций Чансон (Jangseong), Хамбагсан (Hambaegsan), Дозагог (Dosagog) и Гохан (Gohan), надсерия Пхенган (Pyeongang), пермь, Республика Корея; 19 — аргиллиты и мелкозернистые глинистые алевролиты, асфель-кунгур, Юрюзано-Сылвинская депрессия Предуральяского предгорного прогиба; 20 — аргиллиты формаций Пачмархи (Pachmarhi) и Денва (Denwa), триас, бассейн Сатпура (Satpura), Индия; 21 — глинистые породы формации Донгго (Donggo), нижний–низы среднего? триаса, надсерия Пхенган (Pyeongang), Республика Корея; 22 — глинистые сланцы триаса, север Западно-Сибирского мегабассейна; 23 — глинистые породы района Монте-ди-Джойоза (Monte di Gioiosa), верхний триас–низы нижней юры, Сицилия; 24 — глинистые сланцы формации Уаякокота (Huayacocotla), нижняя юра, Сьерра Мадре Ориентал (Sierra Madre Oriental), Мексика; 25 — мелкозернистые глинистые алевролиты и аргиллиты, средняя юра, Покачевская площадь Западной Сибири; 26 — аргиллиты тюменской свиты, средняя юра, Шаимский нефтегазоносный район, Западно-Сибирский мегабассейн; 27 — глинистые сланцы формации Пимиента (Pimienta), верхняя юра, Сьерра Мадре Ориентал, Мексика; 28 — глинистые породы, валунные слои Хелмсдейл (Helmsdale) и Кинтрейдвелл (Kintradwell), верхняя юра, СВ Шотландия; 29 — глинистые породы верхней юры, Шаимский нефтегазоносный район, Западная Сибирь; 30 — аргиллиты формации Мулинг (Muling), нижний мел, бассейн Лаохэйшань (Laoheishan), СВ Китай; 31 — глинистые породы, нижний мел, Певекская впадина, Западная Чукотка; 32 — глинистые породы серии Хаянг (Hayang), верхний мел, бассейн Кёнсан (Gyeongsang), Республика Корея; 33 — аргиллиты и глинистые сланцы формации Патти (Patti), верхний мел, бассейн Южная Бида (Southern Bida), Нигерия; 34 — глинистые породы верхнего мела-раннего палеоцена, формации Дафенг (Dafeng), Чжунтянь (Zhutian), Чженьшуй (Zhenshui), Пинглинг (Pingling), Шанху (Shanghu) и Нуншань (Nongshan), бассейн Нансю (Nanxiong), Южный Китай; 35 — глинистые сланцы формации Верхний Дисанг (Upper Disang), средний–верхний эоцен, бассейн Ассам-Аракан (Assam-Arakan), восток Индии; 36 — глинистые породы формаций Килисечик (Kilisecik), Текир (Tekir), Каратас (Karatas) и Гуредин (Guredin), миоцен, бассейн Кахраманмараш (Kahramanmaraş), Южная Турция; 37 — аргиллиты формаций Чалкана (Chalcana), Араджуно (Arajuno), Курару (Curaçu) и Мера (Mera), миоцен–голоцен, ретродуговой форландовый бассейн Ориенте Амазониян (Oriente Amazonian), Эквадор и Перу; 38 — глины и аргиллиты/продуктами химического выветривания метаосадочных пород “системы” Буганда-Торо (Buganda-Toro) и ассоциирующих гранитоидов, Центральная Уганда).

ской, гаревской, койвинской и бутонской свит нижнего венда Кваркушко-Каменногорского мегантиклинория (западный склон Среднего Урала) [Маслов и др., 2007б; Гражданкин, Маслов, 2015]; 5) глинистые породы неопротерозойской формации Джонни (Johnnie), ЮВ Калифорния, накапливавшиеся в мелководно-морских обстановках под влиянием низкоградиентной разветвленной речной системы [Summa, 1993; Fedo, Cooper, 2014; Schoenborn, Fedo, 2011]; 6) мелководно-морские и продельтовые аргиллиты чернокаменной свиты верхнего венда Кваркушко-Каменногорского мегантиклинория (западный склон Среднего Урала) [Гражданкин и др., 2009; Гражданкин, Маслов, 2015]; 7) прибрежно- и мелководно-морские аргиллиты старопетровской, салиховской и карлинской свит верхнего венда Шкаповско-Шиханской впадины Волго-Уральской области [Лагутенкова, Чепикова, 1982; Маслов, Ишерская, 2005; Маслов и др., 2006]; 8) мелководно- и прибрежно-морские глинистые породы басинской и зиганской свит верхнего венда Башкирского мегантиклинория (западный склон Южного Урала) [Беккер, 1968; Вендская ..., 1985; Маслов, 2014]; 9) бассейновые, склоновые и мелководно-морские глинистые сланцы Нижней (Lower) и Верхней (Upper) серий, верхний венд-нижний кембрий, Центрально-Иберийская зона Иберийского массива, Испания [Valladares, 1995; Ugidos et al., 1997]; 10) накапливавшиеся в шельфовых обстановках, в том числе при выпадении из турбулентных потоков, глинистые породы верхнекембрийско-нижеордовикской формации Сейдишехир (Seydisheir), ЮВ Турция [Karadag, 2014]; 11) глинистые породы формации Понон Трехуэ (Ponón Trehué), средний-верхний ордовик, блок Сан Рафаэль (San Rafael), Центральная Аргентина [Abre et al., 2011], сформированные в предостроводужных обстановках; 12) мелководно-морские (?) глинистые сланцы и филлиты безгодовской свиты (серии?) ордовика, Безгодовский аллохтон (западный склон Среднего Урала) [Маслов, 2009; Водолазская и др., 2015; Снитко и др., 2016].

*Девонско-голоценовые* осадочные последовательности в нашем банке данных представлены (нумерация объектов во всей работе сквозная): 13) накапливавшимися в преддуговом бассейне отложениями серий Сиханшуй (Xihanshui), Шуцзяба (Shujiaba) и Дакаотань (Dacaotan), бассейн Ксиченг (Xicheng), девон, орогенный пояс Циньлин (Qinling), Центральный Китай [Yan et al., 2006]; 14) дельтовыми, продельтовыми и относительно глубоководными (бассейновыми) аргиллитами и мелкозернистыми глинистыми алевролитами устькодинской и кодинской свит, верхний девон Восточно-Уральской мегазоны (восточный склон Среднего Урала) [Мельничук, 2016, 2018а, 2018б; Мельничук, Рянская, 2017];

15) накапливавшиеся в задуговом бассейне породами нижнего карбона, формация Нанминшуй (Nanmingshui), СВ Джунгар, Китай [Tao et al., 2014]; 16) глинистыми породами паралических и прибрежно-морских (?) обстановок, формации Манханг (Manhang) и Кымчхонг (Geumcheon), надсерия Пхенган (Pyeongang), средний карбон, Центральная часть Республика Корея [Lee, 2002]; 17) аллювиальными, аллювиально-дельтовыми и озерными породами пермского возраста (формации Талчир (Talchir), Баракар (Barakar), Мотур (Motur) и Биджори (Bijori)), бассейн Сатпура (Satpura), Центральная Индия [Ray, Chakraborty, 2002; Chakraborty, Sarkar, 2005; Ghosh et al., 2004; Ghosh, Sarkar, 2010; и др.]; 18) паралическими породами формации Чансон (Jangseong), Хамбагсан (Hambaegsan), Дозагог (Dosagog) и Гохан (Gohan), надсерия Пхенган (Pyeongang), пермь, Республика Корея [Lee, 2002]; 19) мелководно- и относительно глубоководными (бассейновыми) аргиллитами и мелкозернистыми глинистыми алевролитами, ассель-кунгур, Юрюзано-Сылвинская депрессия Предуральского предгорного прогиба [Маслов и др., 2015]; 20) накапливавшимися в обстановках аллювиально-дельтовых и многорусловых рек аргиллитами формаций Пачмархи (Pachmarhi) и Денва (Denwa), триас, бассейн Сатпура (Satpura), Центральная Индия [Maulik et al., 2000; Ghosh et al., 2006; Ghosh, Sarkar, 2010; и др.]; 21) преимущественно паралическими глинистыми породами формации Донгго (Donggo), нижний-низы среднего(?) триаса, серия Кванджу (Hwangji), надсерия Пхенган (Pyeongang), Центральная часть Республика Корея [Lee, 2002]; 22) глинистыми породами рифтогенных впадин триаса северной части Западно-Сибирского мегабассейна (витютинская, варенгахинская, пурская, трыбьянская, хадуттейская и коротчаевская свиты) [Ехлаков и др., 2012; Карасева и др., 2016; и др.]; 23) накапливавшимися на фоне процессов рифтогенеза в разветвленных аллювиальных обстановках породами района Монте-ди-Джойоза (Monte di Gioiosa), верхний триас-низы нижней юры, Сицилия, Южная Италия [Peggi et al., 2011]; 24) морскими глинистыми сланцами формации Уаякокотла (Huayacocotla), нижняя юра, антиклинорий Уаякокотла (Huayacocotla), Сьерра Мадре Ориентал (Sierra Madre Oriental), Мексика [Armstrong-Altrin et al., 2013]; 25) паралическими мелкозернистыми глинистыми алевролитами и аргиллитами, средняя юра (пласты ЮВ<sub>7</sub>–ЮВ<sub>2</sub>), Покачевская площадь Западной Сибири [Федоров и др., 2007; Маслов, 2007]; 26) такого же генезиса породами тюменской свиты, средняя юра, Шаимский нефтегазовый район, Западно-Сибирский мегабассейн [Маслов, Алексеев, 2007; Маслов и др., 2007а; Алексеев и др., 2007]; 27) глинистыми сланцами формации Пимиента (Pimienta), верхняя юра, антиклинорий

рий Уаякокотла (Huayacocotla), Сьерра Мадре Ориентал (Sierra Madre Oriental), Мексика [Armstrong-Altrin et al., 2013], формировавшимися на фоне процессов рифтогенеза; 28) глинистыми породами, ассоциирующими преимущественно с гравитационными отложениями, валунные слои Хелмсдейл (Helmsdale) и Кинтрейдвелл (Kintradwell), верхняя юра, СВ Шотландия [Davies, Pickering, 1999]; 29) прибрежно- и мелководно-морскими, а также умеренно глубоководными глинистыми породами верхней юры (абалакская свита), Шаимский нефтегазоносный район, Западная Сибирь [Атлас ..., 1976; Амон и др., 2010]; 30) преимущественно паралическими породами формации Мулинг (Muling), нижний мел, бассейн Лаохэйшань (Laoheishan), СВ Китая [Song et al., 2017]; 31) глинистыми породами в составе турбидитовых отложений, нижний мел (берриас-валанжин), Певекская впадина, Западная Чукотка [Ватрушкина, 2021]; 32) породами аллювиально-озерного генезиса, серия Хаянг (Hayang), верхний мел, бассейн Кёнсан (Gyeongsang), суббассейн Ёнъян (Yeongyang), СВ часть Республики Кореи [Chang, 2002; Lee, 2009]; 33) бассейновыми аргиллитами и глинистыми сланцами формации Патти (Patti), верхний мел, бассейн Южная Бида (Southern Bida), Нигерия [Okunlola, Idowu, 2012]; 34) породами верхнего мела—раннего палеоцена (серии Нанксю (Nanxiong) и Луофузай (Luofuzai): формации Дафэнг (Dafeng), Чжутянь (Zhutian), Чженьшуй (Zhenshui), Пинглинг (Pingling), Шанху (Shanghu) и Нуншань (Nongshan)), накапливавшимися в аллювиальных и озерных обстановках, межгорный бассейн Нанксю (Nanxiong), Южный Китай [Yan et al., 2007]; 35) глинистыми сланцами формации Верхний Дисанг (Upper Disang), средний—верхний эоцен (бартон—приабон), бассейн Ассам-Аракан (Assam-Arakan), восточная часть Индии. Они формировались в активно-окаинных обстановках на мелководном шельфе морского бассейна под влиянием дельт [Acharyya et al., 1986; Imchen et al., 2014]; 36) породами относительно глубоководных (области накопления гравитационных отложений) и паралических обстановок, миоцен (формации Килисечик (Kilisecik), Текир (Tekir), Каратас (Karatas) и Гуредин (Guredin)), периферический форландовый бассейн Кахраманмараш (Kahramanmaras), Южная Турция [Gul et al., 2011]; 37) мелководно-и прибрежно-морскими, приливно-отливными и аллювиальными (меандрирующих рек и конусов выноса) глинистыми породами миоцен-голоценового возраста (формации Чалкана (Chalcana), Араджуно (Arajuno), Курапу (Curaray) и Мера (Mera)), ретродуговой форландовый бассейн Ориенте Амазониан (Oriente Amazonian), Эквадор и Перу [Roddaz et al., 2010, 2012; Bes de Berc et al., 2005]; 38) плейстоцен-голоценовыми породами аллювиального и озерного генезиса — про-

дуктами интенсивного химического выветривания метаосадочных пород докембрийской “системы” Буганда-Торо (Buganda-Toro) и ассоциирующих с ними гранитоидов, Центральная Уганда [Nyakairu, Koeberl, 2001].

К сожалению, несмотря на собранную нами обширную базу данных, распределение использованных в настоящей работе материалов “в пространстве” достаточно неравномерное. Особенно скудно представлена информация по осадочным последовательностям Австралии и Южной Америки. Заметно меньше данных приходится также на отложения неопротерозоя—ордовика, чем на более молодые толщи.

Основным подходом при анализе указанного обширного аналитического материала в данной работе являлось исследование особенностей распределения индивидуальных и средних фигуративных точек тонкозернистых обломочных/глинистых пород различных осадочных последовательностей на диаграммах  $(La/Yb)_N$ — $Eu/Eu^*$ ,  $(La/Yb)_N$ — $(Eu/Sm)_N$  и  $(La/Yb)_N$ — $Th$ , на которых по данным работы [Bayon et al., 2015] показаны поля алеврито-пелитовых осадков приустьевых зон современных рек различных категорий (см. рис. 1). Так как помещение всех индивидуальных фигуративных точек глинистых пород девонско-голоценового возраста на одну диаграмму затрудняет визуальное восприятие материала, мы вынуждены были разделить их на несколько диаграмм. На одной показано распределение индивидуальных фигуративных точек глинистых пород, входящих в состав осадочных последовательностей девонско-триасового возраста, на другой — осадочных последовательностей верхнетриасово-нижнеюрско-голоценового возраста (какого-либо определенного геологического смысла это разделение не имеет).

В пользу корректности использования данных по систематике R3Э и Th свидетельствует и то, что в конце 1980-х—начале 1990-х гг. было показано, что эффективным методом реконструкции состава пород на палеоводосборах является анализ присущих тонкозернистым обломочным образованиям/глинистым породам индикаторных отношений редких и рассеянных элементов (La, Th, Co, Sc, Cr, Ni, V, Zr и др.). В основу такого подхода легли представления о том, что: 1) содержания и соотношения этих элементов в глинистых породах существенно не меняются в процессах литогенеза и метаморфизма, 2) определенные типы магматических пород/источники кластики характеризуются определенными ассоциациями редких и рассеянных элементов. Перечисленные элементы слабо растворимы в воде и вследствие этого, как предполагают многие специалисты, почти без потерь перемещаются из областей сноса в бассейны осадконакопления [Nesbitt, 1979;

Taylor, McLennan, 1985; McLennan, 1989; Condie, Wronkiewicz, 1990; Condie, 1993; Cullers, 1995, 2002; Lentz, 2003; и др.]. Состав пород источников сноса и тип размывавшейся верхней континентальной коры в определенной степени контролируют и разнообразие нормированных по хондриту спектров распределения редкоземельных элементов в осадочных породах [McLennan et al., 1990].

### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВАЛОВОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГЛИНИСТЫХ ПОРОД НЕОПРОТЕРОЗОЯ И ФАНЕРОЗОЯ

Данные о содержании основных породообразующих оксидов, ряда редких и рассеянных элементов, а также о величинах некоторых индикаторных отношений в индивидуальных образцах (всего более 900) всех проанализированных осадочных последовательностей в этой работе не приводятся. Они могут быть получены при запросе по электронной почте на имя первого автора. В табл. 1 и 2 даны их усредненные значения для каждой последовательности. Ряд особенностей этого массива аналитических и расчетных данных рассмотрен ниже.

Среднее содержание оксида кремния в тонкозернистых обломочных породах *неопротерозойско-ордовикского* возраста из нашего банка данных варьирует от ~54 до ~66 мас. % (см. табл. 1). В среднем постархейском австралийском глинистом сланце (PAAS [Taylor, McLennan, 1985]), широко используемом при различных литогеохимических исследованиях референтном объекте, содержание  $\text{SiO}_2$  составляет около 63 мас. %. Заметные вариации среднего содержания присущи также оксиду алюминия (~9...~19 мас. %, в PAAS — около 19 мас. %). Сумма средних содержаний оксидов кальция и магния в глинистых породах неопротерозоя—ордовика варьирует от ~1.5 до 13.8 мас. %, для PAAS этот параметр равен 3.5 мас. %. Среднее содержание  $\text{K}_2\text{O}$  составляет от ~2.7 до ~6.4 мас. %, а  $\text{Na}_2\text{O}$  — 0.6...3.1 мас. % (в PAAS соответственно 3.7 и 1.2 мас. %).

Среднее содержание Sc, Cr, Co и Th в неопротерозойско-ордовикских глинистых породах также изменяется в широких пределах (соответственно 8.1...19.6, 23.0...172.5, 9.6...51.0 и 7.2...16.7 г/т). Содержание этих же элементов в PAAS составляет 16, 110, 23 и 14.6 г/т.

Средние величины классификационных параметров  $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$  и  $\log(\text{Fe}_2\text{O}_3^*/\text{K}_2\text{O})$ , используемых при построении известной диаграммы М. Хиррона [Herron, 1988], изменяются в досилурийских тонкозернистых обломочных породах нашей выборки в пределах 0.51...0.78 и -0.04...0.37. Соответственно фигуративные точки глини-

стых пород исследуемых нами осадочных последовательностей расположены преимущественно в полях глинистых сланцев и вакк (рис. 3а).

На диаграмме  $(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Fe}_2\text{O}_3^* + \text{MgO})/\text{SiO}_2$  [Юдович, Кетрис, 2000] точки состава глинистых пород неопротерозойско—ордовикского возраста сосредоточены преимущественно в поле V (хлорит-сметит-иллитовые глины), небольшая часть их присутствует также в полях II (преимущественно смектитовые с примесью каолинита и иллита глины), IV (хлорит-иллитовые глины) и VI (иллитовые глины со значительной примесью дисперсных полевых шпатов) (рис. 4а).

Средние величины параметра  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  для глинистых пород осадочных последовательностей данного возраста изменяются от ~7.6 до ~15.6; по данным [Condie, 1993], значение этого отношения в архейских гранитоидах составляет ~16.9, в протерозойских гранитоидах ~9.3, в среднепротерозойских андезитах и известково-щелочных базальтах — примерно 6.8 и 3.1.

Средняя величина Eu аномалии, рассчитанной по формуле  $\text{Eu}_N/\sqrt{(\text{Sm}_N \times \text{Gd}_N)}$  [Taylor, McLennan, 1985], варьирует в тонкозернистых обломочных породах неопротерозоя—ордовика в интервале 0.64...0.74, а рассчитанная по формуле  $\text{Eu}_N/\text{Sm}_N$  [Дубинин, 2006] изменяется от 0.46 до 0.58.

Параметр  $\text{La}/\text{Sc}_{\text{среднее}}$  для глинистых пород неопротерозоя—ордовика, представленных в нашем банке данных, изменяется от 2.01 до 4.16. Для гранитоидов архея, по данным [Condie, 1993], он равен 12.5; для гранитоидов протерозоя это отношение снижается до 9.6; кислые вулканические породы позднего протерозоя характеризуются значением  $\text{La}/\text{Sc}$  2.06, а раннепротерозойские известково-щелочные базальты — 0.28. Средний австралийский постархейский глинистый сланец имеет значение  $\text{La}/\text{Sc}$  2.38.

Величина отношения  $\text{Th}/\text{Co}_{\text{среднее}}$  для глинистых пород неопротерозоя—ордовика изменяется от 0.14 до 2.38. Для PAAS этот параметр составляет 0.63, для архейских гранитоидов — 4.29, для кислых вулканических пород позднего протерозоя — 1.42, а для раннепротерозойских известково-щелочных базальтов — 0.06.

Минимальное среднее значение отношения  $\text{Cr}/\text{Th}$  для тонкозернистых обломочных пород неопротерозоя—ордовика в нашем банке данных составляет 2.67, максимальное — примерно в 6 раз больше (19.64).

На диаграмме  $\text{La}/\text{Sc} - \text{Th}/\text{Co}$  [Cullers, 2002] практически все фигуративные точки индивидуальных образцов данного возраста сосредоточены в области продуктов эрозии магматических пород кислого состава (рис. 5а). На диаграмме

<sup>5</sup>  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$  — суммарное железо в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Таблица 1.** Среднее арифметическое и стандартное отклонение содержания основных породообразующих оксидов (мас. %), редких и рассеянных элементов (г/т) и их индикаторных соотношений в тонкозернистых обломочных/глинистых породах неопротерозоя—ордовика

| Компоненты,<br>индикаторные<br>отношения               | Объекты исследования |                |               |                |               |                |
|--------------------------------------------------------|----------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|
|                                                        | 1                    | 2              | 3             | 4              | 5             | 6              |
| SiO <sub>2</sub>                                       | 64.50 ± 1.91         | 62.76 ± 5.50   | 54.08 ± 12.35 | 60.88 ± 4.47   | 61.86 ± 12.04 | 60.47 ± 2.36   |
| TiO <sub>2</sub>                                       | 0.80 ± 0.08          | 0.76 ± 0.13    | 0.51 ± 0.15   | 0.80 ± 0.16    | 1.08 ± 0.97   | 0.90 ± 0.09    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                         | 15.39 ± 0.48         | 15.19 ± 1.93   | 8.85 ± 1.49   | 17.79 ± 3.00   | 15.33 ± 4.50  | 17.23 ± 1.36   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *                       | 6.34 ± 0.65          | 5.79 ± 1.39    | 5.42 ± 2.67   | 6.75 ± 1.97    | 5.66 ± 2.40   | 7.30 ± 0.75    |
| MnO                                                    | 0.09 ± 0.01          | 0.11 ± 0.06    | 0.07 ± 0.02   | 0.05 ± 0.03    | 0.03 ± 0.03   | 0.09 ± 0.04    |
| CaO                                                    | 1.83 ± 0.16          | 1.03 ± 0.38    | 8.53 ± 5.05   | 0.61 ± 0.93    | 2.24 ± 4.82   | 0.52 ± 0.20    |
| MgO                                                    | 2.84 ± 0.19          | 3.21 ± 1.02    | 5.23 ± 2.36   | 2.27 ± 0.63    | 2.70 ± 2.82   | 2.52 ± 0.18    |
| K <sub>2</sub> O                                       | 2.72 ± 0.23          | 6.42 ± 1.84    | 2.85 ± 0.66   | 4.28 ± 1.49    | 4.89 ± 1.39   | 4.19 ± 0.62    |
| Na <sub>2</sub> O                                      | 3.11 ± 0.35          | 1.09 ± 0.64    | 0.59 ± 0.61   | 1.59 ± 0.89    | 0.67 ± 0.61   | 1.37 ± 0.46    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                          | 0.18 ± 0.03          | 0.18 ± 0.09    | 0.17 ± 0.16   | 0.21 ± 0.15    | 0.13 ± 0.12   | 0.18 ± 0.06    |
| ппп                                                    | 1.72 ± 0.25          | 3.80 ± 1.09    | 12.90 ± 6.68  | 3.95 ± 0.85    | 5.43 ± 6.29   | 4.73 ± 0.72    |
| Sc                                                     | 10.73 ± 1.97         | 13.78 ± 2.57   | 8.11 ± 3.17   | 13.35 ± 6.65   | 13.26 ± 4.89  | 19.60 ± 5.10   |
| Cr                                                     | 83.40 ± 12.25        | 102.04 ± 25.50 | 23.05 ± 11.73 | 128.28 ± 38.03 | 73.29 ± 27.74 | 164.07 ± 80.21 |
| Co                                                     | 50.96 ± 6.60         | 13.34 ± 4.95   | 9.62 ± 3.40   | 13.33 ± 5.52   | 9.84 ± 6.08   | 17.19 ± 3.77   |
| La                                                     | 20.90 ± 2.63         | 38.74 ± 17.12  | 27.32 ± 6.89  | 39.85 ± 18.89  | 43.66 ± 15.85 | 46.05 ± 14.22  |
| Sm                                                     | 4.27 ± 2.10          | 6.47 ± 1.09    | 4.68 ± 1.15   | 5.54 ± 2.76    | 6.54 ± 2.14   | 7.74 ± 2.34    |
| Eu                                                     | —                    | 1.32 ± 0.26    | 0.90 ± 0.24   | 1.12 ± 0.58    | 1.21 ± 0.41   | 1.52 ± 0.46    |
| Gd                                                     | —                    | 5.73 ± 1.24    | 3.73 ± 0.94   | 4.01 ± 2.19    | 5.14 ± 1.81   | 6.74 ± 2.11    |
| Yb                                                     | 3.54 ± 1.03          | 3.00 ± 0.57    | 2.11 ± 0.53   | 1.82 ± 0.92    | 3.16 ± 1.25   | 3.12 ± 0.75    |
| Th                                                     | 7.23 ± 1.25          | 11.63 ± 2.35   | 8.90 ± 2.98   | 11.63 ± 5.79   | 15.39 ± 13.52 | 15.01 ± 4.09   |
| log(SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 0.62 ± 0.03          | 0.62 ± 0.09    | 0.78 ± 0.11   | 0.54 ± 0.10    | 0.62 ± 0.16   | 0.55 ± 0.05    |
| log(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> */K <sub>2</sub> O) | 0.37 ± 0.03          | −0.04 ± 0.16   | 0.25 ± 0.16   | 0.20 ± 0.25    | 0.01 ± 0.30   | 0.24 ± 0.09    |
| HKM                                                    | 0.38 ± 0.03          | 0.49 ± 0.10    | 0.39 ± 0.07   | 0.33 ± 0.05    | 0.38 ± 0.11   | 0.32 ± 0.03    |
| ΦM                                                     | 0.14 ± 0.02          | 0.15 ± 0.04    | 0.21 ± 0.09   | 0.15 ± 0.04    | 0.16 ± 0.13   | 0.16 ± 0.01    |
| (La/Yb) <sub>N</sub>                                   | 4.32 ± 1.43          | 8.95 ± 4.82    | 8.63 ± 0.90   | 15.57 ± 5.26   | 9.69 ± 2.20   | 9.88 ± 1.67    |
| Eu/Eu*                                                 | —                    | 0.67 ± 0.07    | 0.66 ± 0.07   | 0.74 ± 0.08    | 0.65 ± 0.09   | 0.65 ± 0.04    |
| (Eu/Sm) <sub>N</sub>                                   | —                    | 0.54 ± 0.04    | 0.51 ± 0.04   | 0.54 ± 0.06    | 0.50 ± 0.08   | 0.52 ± 0.04    |
| La/Sc                                                  | 2.01 ± 0.50          | 2.81 ± 1.08    | 4.16 ± 1.53   | 3.30 ± 1.60    | 3.57 ± 1.42   | 2.42 ± 0.67    |
| Th/Co                                                  | 0.14 ± 0.02          | 0.98 ± 0.42    | 1.08 ± 0.66   | 1.25 ± 1.56    | 2.38 ± 2.72   | 0.89 ± 0.24    |
| Cr/Th                                                  | 11.62 ± 1.30         | 8.80 ± 1.27    | 2.67 ± 2.09   | 15.96 ± 16.60  | 5.41 ± 1.28   | 12.05 ± 8.11   |
| <i>n</i>                                               | 9                    | 38             | 21            | 51             | 31            | 92             |

Таблица 1. Окончание

| Компоненты,<br>индикаторные<br>отношения               | Объекты исследования |                |               |               |                |                 |
|--------------------------------------------------------|----------------------|----------------|---------------|---------------|----------------|-----------------|
|                                                        | 7                    | 8              | 9             | 10            | 11             | 12              |
| SiO <sub>2</sub>                                       | 60.24 ± 4.40         | 59.03 ± 4.48   | 60.40 ± 1.86  | 55.54 ± 6.52  | 66.10 ± 7.55   | —               |
| TiO <sub>2</sub>                                       | 0.79 ± 0.13          | 0.89 ± 0.22    | 0.84 ± 0.08   | 0.89 ± 0.18   | 1.46 ± 0.06    | —               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                         | 16.10 ± 1.82         | 16.63 ± 1.66   | 18.77 ± 1.08  | 17.97 ± 4.14  | 16.21 ± 3.66   | —               |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *                       | 7.32 ± 1.24          | 9.09 ± 2.32    | 7.20 ± 0.40   | 7.11 ± 2.50   | 5.88 ± 1.83    | —               |
| MnO                                                    | 0.11 ± 0.10          | 0.09 ± 0.04    | 0.07 ± 0.03   | 0.04 ± 0.02   | 0.04 ± 0.03    | —               |
| CaO                                                    | 0.88 ± 0.77          | 0.98 ± 0.81    | 0.42 ± 0.20   | 3.11 ± 4.75   | 0.23 ± 0.05    | —               |
| MgO                                                    | 2.81 ± 0.51          | 3.49 ± 0.94    | 2.70 ± 0.30   | 2.44 ± 0.30   | 1.28 ± 0.19    | —               |
| K <sub>2</sub> O                                       | 3.89 ± 0.89          | 4.17 ± 0.95    | 3.56 ± 0.41   | 3.76 ± 1.08   | 3.57 ± 0.91    | —               |
| Na <sub>2</sub> O                                      | 2.16 ± 0.48          | 1.08 ± 0.69    | 1.92 ± 0.29   | 1.09 ± 0.35   | 0.85 ± 0.31    | —               |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                          | 0.20 ± 0.24          | 0.17 ± 0.05    | 0.19 ± 0.03   | 0.15 ± 0.08   | 0.11 ± 0.05    | —               |
| ппп                                                    | 4.76 ± 1.32          | —              | 3.66 ± 0.32   | 7.66 ± 3.53   | 4.07 ± 0.90    | —               |
| Sc                                                     | 15.11 ± 5.94         | 17.89 ± 4.60   | 10.49 ± 0.73  | 16.90 ± 4.58  | 17.00 ± 3.13   | 11.91 ± 14.78   |
| Cr                                                     | 110.03 ± 47.45       | 108.67 ± 28.48 | —             | —             | 172.50 ± 45.00 | 130.42 ± 101.15 |
| Co                                                     | 18.41 ± 8.05         | 21.29 ± 5.48   | 14.88 ± 3.99  | 20.27 ± 13.95 | —              | 14.96 ± 4.96    |
| La                                                     | 45.56 ± 24.71        | 36.34 ± 12.31  | 41.47 ± 10.83 | 46.65 ± 18.36 | 38.75 ± 5.44   | 20.73 ± 6.79    |
| Sm                                                     | 8.11 ± 5.46          | 7.18 ± 2.52    | 7.21 ± 1.07   | 7.66 ± 2.52   | 8.45 ± 1.77    | 3.93 ± 1.11     |
| Eu                                                     | 1.58 ± 0.97          | 1.48 ± 0.52    | 1.57 ± 0.19   | 1.57 ± 0.49   | 1.45 ± 0.34    | 0.70 ± 0.21     |
| Gd                                                     | 7.12 ± 5.19          | 6.23 ± 2.32    | 5.93 ± 0.85   | 6.38 ± 1.89   | —              | 2.80 ± 0.81     |
| Yb                                                     | 3.13 ± 1.87          | 3.21 ± 0.57    | 3.06 ± 0.26   | 3.18 ± 0.77   | 4.95 ± 0.45    | 1.71 ± 0.46     |
| Th                                                     | 13.72 ± 6.39         | 12.79 ± 1.80   | 12.54 ± 1.44  | 16.70 ± 5.22  | 12.50 ± 1.73   | 7.68 ± 2.63     |
| log(SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 0.57 ± 0.08          | 0.55 ± 0.07    | 0.51 ± 0.04   | 0.50 ± 0.11   | 0.62 ± 0.15    | —               |
| log(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> */K <sub>2</sub> O) | 0.28 ± 0.10          | 0.34 ± 0.18    | 0.31 ± 0.05   | 0.27 ± 0.23   | 0.21 ± 0.14    | —               |
| HKM                                                    | 0.38 ± 0.05          | 0.32 ± 0.03    | 0.29 ± 0.01   | 0.28 ± 0.07   | 0.27 ± 0.01    | —               |
| ΦM                                                     | 0.17 ± 0.04          | 0.22 ± 0.06    | 0.16 ± 0.01   | 0.17 ± 0.05   | 0.11 ± 0.04    | —               |
| (La/Yb) <sub>N</sub>                                   | 10.63 ± 3.79         | 7.57 ± 1.91    | 9.29 ± 2.67   | 9.76 ± 1.48   | 5.27 ± 0.28    | 8.18 ± 1.30     |
| Eu/Eu*                                                 | 0.66 ± 0.08          | 0.68 ± 0.04    | 0.74 ± 0.04   | 0.69 ± 0.04   | —              | 0.64 ± 0.07     |
| (Eu/Sm) <sub>N</sub>                                   | 0.54 ± 0.06          | 0.55 ± 0.04    | 0.58 ± 0.03   | 0.55 ± 0.04   | 0.46 ± 0.02    | 0.47 ± 0.03     |
| La/Sc                                                  | 2.96 ± 0.95          | 2.10 ± 0.74    | 3.96 ± 1.02   | 2.76 ± 0.50   | 11.69 ± 1.69   | 2.40 ± 0.69     |
| Th/Co                                                  | 0.79 ± 0.39          | 0.63 ± 0.15    | 0.89 ± 0.20   | 1.17 ± 0.81   | —              | 0.55 ± 0.18     |
| Cr/Th                                                  | 11.88 ± 14.69        | 8.50 ± 1.96    | —             | —             | 14.22 ± 5.25   | 19.64 ± 15.96   |
| <i>n</i>                                               | 40                   | 50             | 17            | 10            | 4              | 18              |

Примечание. Здесь и далее прочерк — нет данных, значения не рассчитывались. *n* — число индивидуальных образцов в выборке.

**Таблица 2.** Среднее арифметическое и стандартное отклонение содержания основных породообразующих оксидов (мас. %) и ряда редких и рассеянных элементов (г/т) и их индикаторных отношений в тонкозернистых обломочных/глинистых породах девона—голоцена

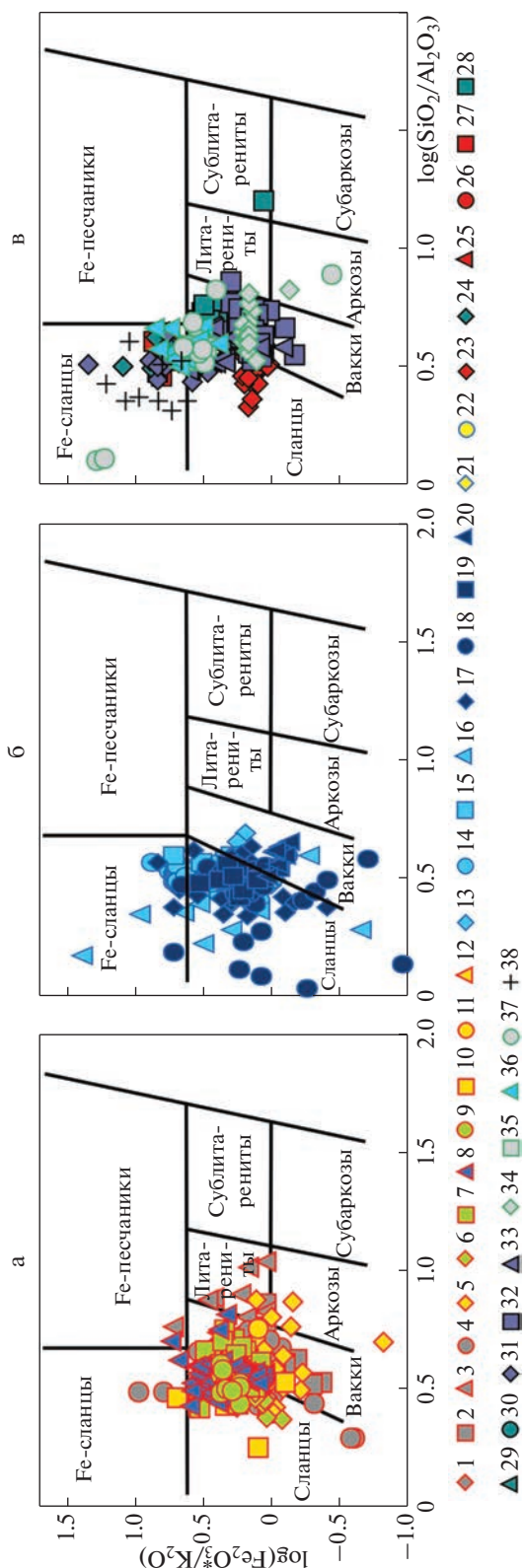
| Компоненты, индикаторные отношения                     | Объекты исследования |                |                |               |                |                |                |               |               |  |
|--------------------------------------------------------|----------------------|----------------|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|---------------|---------------|--|
|                                                        | 13                   | 14             | 15             | 16            | 17             | 18             | 19             | 20            | 21            |  |
| SiO <sub>2</sub>                                       | 58.37 ± 3.65         | 55.95 ± 1.58   | 59.90 ± 1.54   | 50.81 ± 12.02 | 56.96 ± 3.70   | 57.85 ± 7.08   | —              | 56.38 ± 5.28  | 63.62 ± 1.89  |  |
| TiO <sub>2</sub>                                       | 0.76 ± 0.10          | 0.93 ± 0.06    | 0.81 ± 0.07    | 1.49 ± 0.78   | 0.95 ± 0.20    | 0.94 ± 0.32    | —              | 0.72 ± 0.13   | 0.59 ± 0.09   |  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                         | 17.49 ± 3.04         | 17.93 ± 1.59   | 16.91 ± 0.68   | 22.86 ± 4.40  | 19.89 ± 4.09   | 23.91 ± 7.18   | —              | 18.06 ± 2.83  | 16.21 ± 1.45  |  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *                       | 6.34 ± 1.10          | 8.52 ± 1.21    | 7.17 ± 0.75    | 9.04 ± 6.77   | 6.24 ± 3.05    | 5.12 ± 3.10    | —              | 6.35 ± 1.21   | 5.35 ± 0.97   |  |
| MnO                                                    | 0.05 ± 0.03          | 0.13 ± 0.06    | 0.05 ± 0.02    | 0.01 ± 0.01   | 0.07 ± 0.06    | 0.03 ± 0.04    | —              | 0.11 ± 0.09   | 0.04 ± 0.01   |  |
| CaO                                                    | 2.58 ± 4.32          | 1.06 ± 0.53    | 1.27 ± 0.60    | 0.16 ± 0.14   | 0.84 ± 0.86    | 0.14 ± 0.21    | —              | 3.05 ± 4.17   | 1.13 ± 0.69   |  |
| MgO                                                    | 2.92 ± 0.71          | 4.78 ± 1.09    | 3.01 ± 0.39    | 0.60 ± 0.55   | 1.84 ± 1.12    | 0.75 ± 0.55    | —              | 1.73 ± 0.54   | 1.20 ± 0.53   |  |
| K <sub>2</sub> O                                       | 4.23 ± 1.11          | 2.66 ± 0.74    | 3.11 ± 0.61    | 3.58 ± 2.45   | 2.81 ± 0.92    | 3.66 ± 1.18    | —              | 3.76 ± 0.90   | 5.84 ± 0.49   |  |
| Na <sub>2</sub> O                                      | 1.07 ± 0.68          | 1.21 ± 0.44    | 2.47 ± 0.86    | 0.06 ± 0.03   | 0.48 ± 0.54    | 0.18 ± 0.24    | —              | 0.21 ± 0.20   | 0.93 ± 0.38   |  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                          | 0.13 ± 0.02          | 0.15 ± 0.04    | 0.37 ± 0.43    | 0.14 ± 0.11   | 0.10 ± 0.13    | 0.11 ± 0.13    | —              | 0.07 ± 0.07   | 0.07 ± 0.05   |  |
| ppm                                                    | —                    | 6.77 ± 1.03    | 5.12 ± 0.80    | 4.15 ± 0.67   | 10.40 ± 3.05   | 5.41 ± 1.82    | —              | 10.25 ± 4.92  | 2.95 ± 0.23   |  |
| Sc                                                     | 16.86 ± 2.61         | 22.54 ± 8.38   | 19.26 ± 2.34   | 21.59 ± 11.52 | 19.66 ± 10.52  | 19.02 ± 5.80   | 22.41 ± 6.05   | 13.24 ± 1.10  | 11.37 ± 1.99  |  |
| Cr                                                     | 102.07 ± 24.63       | 199.17 ± 78.59 | 100.20 ± 32.26 | 71.82 ± 36.49 | 131.89 ± 89.67 | 87.12 ± 105.49 | 126.74 ± 49.06 | 96.71 ± 73.73 | 23.71 ± 4.96  |  |
| Co                                                     | 16.31 ± 4.67         | 29.31 ± 10.89  | 12.03 ± 3.43   | 26.82 ± 9.67  | 34.65 ± 34.47  | 22.07 ± 15.68  | 19.54 ± 5.83   | 17.16 ± 4.59  | 7.33 ± 0.82   |  |
| La                                                     | 41.38 ± 6.90         | 15.75 ± 7.74   | 23.15 ± 3.95   | 76.85 ± 30.94 | 80.64 ± 43.19  | 83.21 ± 71.08  | 18.35 ± 4.88   | 69.07 ± 35.47 | 68.91 ± 10.36 |  |
| Sm                                                     | 5.93 ± 1.12          | 3.48 ± 1.63    | 5.49 ± 0.99    | 12.45 ± 5.82  | 12.71 ± 7.37   | 10.85 ± 7.87   | 4.17 ± 1.04    | 11.49 ± 3.54  | 10.07 ± 1.55  |  |
| Eu                                                     | 1.22 ± 0.19          | 0.93 ± 0.45    | 1.37 ± 0.41    | 2.57 ± 1.29   | 2.55 ± 1.47    | 1.92 ± 1.11    | 1.14 ± 0.29    | 2.32 ± 0.59   | 1.54 ± 0.16   |  |
| Gd                                                     | 5.11 ± 1.00          | 3.36 ± 1.63    | 5.02 ± 1.04    | 12.57 ± 5.11  | 11.24 ± 6.96   | 11.34 ± 7.71   | 4.02 ± 0.96    | 10.54 ± 3.87  | 11.34 ± 2.02  |  |
| Yb                                                     | 2.29 ± 0.60          | 1.82 ± 0.71    | 2.76 ± 0.35    | 3.47 ± 1.20   | 5.79 ± 3.04    | 3.29 ± 1.46    | 2.21 ± 0.55    | 6.15 ± 2.26   | 4.10 ± 1.32   |  |
| Th                                                     | 14.41 ± 2.31         | 6.25 ± 2.39    | 5.45 ± 0.90    | 24.43 ± 4.14  | 25.82 ± 10.49  | 37.45 ± 38.51  | 4.72 ± 1.45    | 31.44 ± 12.95 | 29.33 ± 7.59  |  |
| log(SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 0.53 ± 0.07          | 0.50 ± 0.04    | 0.55 ± 0.02    | 0.34 ± 0.12   | 0.47 ± 0.10    | 0.40 ± 0.17    | —              | 0.50 ± 0.04   | 0.59 ± 0.05   |  |
| log(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> */K <sub>2</sub> O) | 0.18 ± 0.11          | 0.52 ± 0.17    | 0.37 ± 0.11    | 0.36 ± 0.59   | 0.28 ± 0.31    | 0.06 ± 0.38    | —              | 0.23 ± 0.17   | −0.04 ± 0.05  |  |
| HKM                                                    | 0.31 ± 0.07          | 0.21 ± 0.03    | 0.33 ± 0.02    | 0.15 ± 0.10   | 0.18 ± 0.10    | 0.18 ± 0.07    | —              | 0.22 ± 0.04   | 0.42 ± 0.02   |  |
| ΦM                                                     | 0.16 ± 0.02          | 0.24 ± 0.04    | 0.17 ± 0.02    | 0.22 ± 0.19   | 0.14 ± 0.07    | 0.10 ± 0.07    | —              | 0.14 ± 0.02   | 0.10 ± 0.02   |  |
| (La/Yb) <sub>N</sub>                                   | 12.73 ± 2.39         | 5.70 ± 1.76    | 5.68 ± 0.64    | 15.24 ± 3.95  | 9.90 ± 3.72    | 14.15 ± 7.18   | 5.71 ± 1.10    | 8.30 ± 3.93   | 12.01 ± 2.71  |  |
| Eu/Eu*                                                 | 0.69 ± 0.09          | 0.84 ± 0.05    | 0.79 ± 0.07    | 0.62 ± 0.10   | 0.68 ± 0.18    | 0.60 ± 0.21    | 0.85 ± 0.05    | 0.66 ± 0.07   | 0.45 ± 0.06   |  |
| (Eu/Sm) <sub>N</sub>                                   | 0.55 ± 0.07          | 0.71 ± 0.06    | 0.65 ± 0.06    | 0.55 ± 0.10   | 0.56 ± 0.16    | 0.55 ± 0.21    | 0.73 ± 0.04    | 0.54 ± 0.05   | 0.41 ± 0.06   |  |
| La/Sc                                                  | 2.46 ± 0.31          | 0.70 ± 0.30    | 1.23 ± 0.29    | 4.10 ± 1.69   | 4.83 ± 2.75    | 4.93 ± 4.81    | 0.85 ± 0.23    | 5.16 ± 2.49   | 6.17 ± 1.14   |  |
| Th/Co                                                  | 0.93 ± 0.23          | 0.24 ± 0.12    | 0.48 ± 0.15    | 1.05 ± 0.47   | 1.34 ± 0.98    | 3.42 ± 6.01    | 0.26 ± 0.11    | 1.99 ± 0.91   | 4.03 ± 1.10   |  |
| Cr/Th                                                  | 7.18 ± 1.72          | 35.16 ± 18.58  | 18.80 ± 6.90   | 2.99 ± 1.58   | 5.23 ± 3.82    | 4.05 ± 6.63    | 27.84 ± 9.20   | 3.47 ± 2.85   | 0.89 ± 0.37   |  |
| n                                                      | 15                   | 49             | 20             | 11            | 20             | 26             | 54             | 10            | 7             |  |

Таблица 2. Продолжение

| Компоненты, индикаторные отношения                                 | Объекты исследования |               |                |                |               |                |               |                |               |  |
|--------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------|----------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|--|
|                                                                    | 22                   | 23            | 24             | 25             | 26            | 27             | 28            | 29             | 30            |  |
| SiO <sub>2</sub>                                                   | —                    | 61.48 ± 3.67  | 62.71 ± 2.71   | —              | —             | 64.10 ± 3.11   | 58.42 ± 6.26  | —              | —             |  |
| TiO <sub>2</sub>                                                   | —                    | 0.83 ± 0.09   | 0.84 ± 0.08    | —              | —             | 0.91 ± 0.04    | 0.52 ± 0.11   | —              | —             |  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | —                    | 19.69 ± 1.78  | 17.53 ± 1.52   | —              | —             | 18.34 ± 1.58   | 10.90 ± 2.46  | —              | —             |  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*</sup>                        | —                    | 6.78 ± 1.14   | 5.96 ± 0.96    | —              | —             | 5.23 ± 0.82    | 4.79 ± 1.99   | —              | —             |  |
| MnO                                                                | —                    | 0.01 ± 0.01   | 0.01 ± 0.03    | —              | —             | —              | 0.02 ± 0.01   | —              | —             |  |
| CaO                                                                | —                    | 0.05 ± 0.05   | 1.05 ± 0.11    | —              | —             | 0.86 ± 0.13    | 9.43 ± 7.23   | —              | —             |  |
| MgO                                                                | —                    | 1.48 ± 0.31   | 1.28 ± 0.50    | —              | —             | 0.31 ± 0.31    | 0.66 ± 0.16   | —              | —             |  |
| K <sub>2</sub> O                                                   | —                    | 5.10 ± 0.88   | 0.90 ± 0.11    | —              | —             | 0.89 ± 0.08    | 1.91 ± 0.44   | —              | —             |  |
| Na <sub>2</sub> O                                                  | —                    | 0.29 ± 0.10   | 2.86 ± 0.32    | —              | —             | 2.98 ± 0.28    | 0.39 ± 0.09   | —              | —             |  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                      | —                    | 0.04 ± 0.02   | 0.19 ± 0.10    | —              | —             | —              | 0.17 ± 0.08   | —              | —             |  |
| ппп                                                                | —                    | 4.23 ± 0.48   | 6.38 ± 0.52    | —              | —             | 5.93 ± 0.63    | —             | —              | —             |  |
| Sc                                                                 | 22.71 ± 7.33         | 16.06 ± 3.04  | 15.55 ± 1.84   | 13.94 ± 3.05   | 16.26 ± 5.04  | 16.44 ± 1.31   | —             | 25.78 ± 15.09  | 13.05 ± 5.36  |  |
| Cr                                                                 | 221.33 ± 92.39       | 88.23 ± 15.84 | 116.19 ± 24.43 | 141.29 ± 30.25 | 87.70 ± 30.18 | 119.16 ± 15.56 | 89.64 ± 30.44 | 196.39 ± 38.68 | —             |  |
| Co                                                                 | 29.96 ± 25.90        | 18.03 ± 3.39  | 14.17 ± 1.01   | 15.77 ± 13.09  | 25.07 ± 19.41 | 9.61 ± 3.48    | 13.80 ± 4.97  | 29.50 ± 35.66  | 12.04 ± 8.99  |  |
| La                                                                 | 27.02 ± 13.27        | 51.90 ± 9.14  | 31.33 ± 4.18   | 32.95 ± 11.09  | 36.11 ± 10.66 | 33.97 ± 2.52   | 42.03 ± 4.72  | 33.00 ± 16.41  | 35.30 ± 15.62 |  |
| Sm                                                                 | 7.64 ± 7.17          | 8.33 ± 1.67   | 6.31 ± 1.80    | 6.17 ± 1.44    | 6.17 ± 1.70   | 6.49 ± 0.88    | 7.81 ± 1.08   | 7.30 ± 3.28    | 6.13 ± 2.53   |  |
| Eu                                                                 | 2.06 ± 1.43          | 1.70 ± 0.41   | 1.37 ± 0.48    | 1.92 ± 0.55    | 1.34 ± 0.36   | 1.35 ± 0.21    | 1.61 ± 0.27   | 1.72 ± 0.80    | 1.21 ± 0.47   |  |
| Gd                                                                 | 7.44 ± 7.32          | —             | 6.79 ± 2.33    | 6.05 ± 1.44    | 5.41 ± 1.33   | 6.50 ± 0.92    | 6.83 ± 1.12   | 6.97 ± 3.21    | 5.46 ± 2.09   |  |
| Yb                                                                 | 4.08 ± 2.71          | 3.77 ± 0.67   | 2.72 ± 0.31    | 2.87 ± 0.53    | 2.99 ± 0.88   | 3.06 ± 0.24    | 2.37 ± 0.44   | 4.08 ± 1.93    | 3.40 ± 1.48   |  |
| Th                                                                 | 7.38 ± 4.96          | 12.89 ± 1.79  | 9.30 ± 1.34    | 11.01 ± 2.67   | 11.08 ± 3.02  | 10.79 ± 0.82   | 7.67 ± 2.31   | 9.09 ± 3.80    | 14.25 ± 5.14  |  |
| log(SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )             | —                    | 0.50 ± 0.06   | 0.55 ± 0.06    | —              | —             | 0.54 ± 0.06    | 0.74 ± 0.14   | —              | —             |  |
| log(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*</sup> /K <sub>2</sub> O) | —                    | 0.13 ± 0.08   | 0.82 ± 0.10    | —              | —             | 0.77 ± 0.11    | 0.37 ± 0.15   | —              | —             |  |
| HKM                                                                | —                    | 0.27 ± 0.04   | 0.21 ± 0.01    | —              | —             | 0.21 ± 0.01    | 0.22 ± 0.06   | —              | —             |  |
| ΦM                                                                 | —                    | 0.14 ± 0.03   | 0.12 ± 0.02    | —              | —             | 0.09 ± 0.02    | 0.09 ± 0.03   | —              | —             |  |
| (La/Yb) <sub>N</sub>                                               | 4.88 ± 1.36          | 9.46 ± 1.51   | 7.78 ± 0.41    | 7.68 ± 1.72    | 8.17 ± 1.43   | 7.51 ± 0.29    | 12.15 ± 1.50  | 5.87 ± 1.69    | 8.05 ± 4.00   |  |
| Eu/Eu <sup>*</sup>                                                 | 0.94 ± 0.25          | —             | 0.64 ± 0.03    | 0.99 ± 0.31    | 0.71 ± 0.05   | 0.63 ± 0.01    | 0.68 ± 0.10   | 0.74 ± 0.04    | 0.65 ± 0.09   |  |
| (Eu/Sm) <sub>N</sub>                                               | 0.80 ± 0.20          | 0.54 ± 0.06   | 0.57 ± 0.04    | 0.84 ± 0.24    | 0.58 ± 0.05   | 0.55 ± 0.01    | 0.55 ± 0.08   | 0.63 ± 0.05    | 0.54 ± 0.08   |  |
| La/Sc                                                              | 1.19 ± 0.39          | 3.31 ± 0.67   | 2.01 ± 0.10    | 2.37 ± 0.61    | 2.32 ± 0.74   | 2.07 ± 0.18    | —             | 1.57 ± 0.88    | 3.04 ± 1.45   |  |
| Th/Co                                                              | 0.95 ± 1.89          | 0.74 ± 0.16   | 0.66 ± 0.12    | 0.94 ± 0.49    | 0.59 ± 0.29   | 1.24 ± 0.41    | 0.60 ± 0.20   | 0.53 ± 0.19    | 1.94 ± 1.57   |  |
| Cr/Th                                                              | 32.88 ± 12.59        | 6.94 ± 1.32   | 12.55 ± 2.13   | 13.39 ± 3.88   | 7.13 ± 3.70   | 11.05 ± 1.21   | 13.06 ± 5.42  | 25.62 ± 11.68  | —             |  |
| n                                                                  | 12                   | 30            | 10             | 29             | 28            | 8              | 14            | 17             | 35            |  |

Таблица 2. Окончание

| Компоненты, индикаторные отношения                     | Объекты исследования |              |               |               |                |                |                 |                |  |  |
|--------------------------------------------------------|----------------------|--------------|---------------|---------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|--|--|
|                                                        | 31                   | 32           | 33            | 34            | 35             | 36             | 37              | 38             |  |  |
| SiO <sub>2</sub>                                       | 58.71 ± 2.93         | 64.82 ± 5.40 | 62.13 ± 3.78  | 57.55 ± 3.81  | 63.80 ± 1.10   | 39.92 ± 7.04   | 56.87 ± 16.46   | 57.86 ± 5.10   |  |  |
| TiO <sub>2</sub>                                       | 0.88 ± 0.11          | 0.60 ± 0.11  | 1.83 ± 0.26   | 0.66 ± 0.05   | 0.96 ± 0.11    | 0.56 ± 0.13    | 1.01 ± 0.47     | 1.17 ± 0.17    |  |  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                         | 18.50 ± 1.38         | 15.02 ± 2.17 | 17.01 ± 1.77  | 12.68 ± 2.04  | 17.08 ± 1.03   | 10.78 ± 2.09   | 16.98 ± 6.76    | 22.18 ± 3.46   |  |  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *                       | 7.84 ± 1.08          | 4.93 ± 1.09  | 3.47 ± 0.96   | 4.25 ± 1.12   | 8.64 ± 0.47    | 5.71 ± 1.33    | 7.23 ± 5.63     | 6.48 ± 2.98    |  |  |
| MnO                                                    | 0.08 ± 0.03          | 0.06 ± 0.07  | 0.02          | 0.08 ± 0.02   | 0.10 ± 0.02    | 0.09 ± 0.03    | 0.22 ± 0.15     | 0.04 ± 0.01    |  |  |
| CaO                                                    | 0.69 ± 0.25          | 2.82 ± 3.30  | 0.05 ± 0.01   | 8.50 ± 2.28   | 0.96 ± 0.64    | 16.23 ± 6.23   | 3.15 ± 4.79     | 0.18 ± 0.09    |  |  |
| MgO                                                    | 2.66 ± 0.52          | 1.10 ± 0.67  | 0.15 ± 0.03   | 2.14 ± 0.53   | 2.88 ± 0.84    | 3.91 ± 1.01    | 1.38 ± 1.03     | 0.18 ± 0.18    |  |  |
| K <sub>2</sub> O                                       | 1.58 ± 0.76          | 3.57 ± 0.78  | 1.42 ± 0.17   | 2.90 ± 0.66   | 2.38 ± 0.24    | 1.33 ± 0.29    | 1.38 ± 0.40     | 0.79 ± 0.14    |  |  |
| Na <sub>2</sub> O                                      | 3.22 ± 0.93          | 1.29 ± 0.65  | 0.06 ± 0.01   | 0.94 ± 0.21   | 1.11 ± 0.13    | 1.10 ± 0.57    | 0.93 ± 0.60     | 0.09 ± 0.03    |  |  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                          | 0.25 ± 0.13          | —            | 0.09 ± 0.03   | 0.14 ± 0.05   | 0.13 ± 0.02    | 0.10           | 0.12 ± 0.08     | 0.10 ± 0.06    |  |  |
| ппп                                                    | 5.61 ± 0.74          | 5.66 ± 2.84  | 13.42 ± 2.58  | 10.15 ± 1.58  | —              | —              | 10.82 ± 5.63    | 11.11 ± 1.30   |  |  |
| Sc                                                     | 15.97 ± 3.91         | 9.71 ± 2.57  | —             | 11.08 ± 2.30  | 35.27 ± 9.26   | 16.06 ± 3.55   | 16.74 ± 9.40    | 19.26 ± 5.23   |  |  |
| Cr                                                     | 170.35 ± 232.63      | —            | —             | 61.92 ± 34.02 | 131.53 ± 35.72 | 148.50 ± 42.70 | 140.41 ± 153.44 | 144.61 ± 64.79 |  |  |
| Co                                                     | 14.77 ± 5.50         | —            | 29.51 ± 18.25 | 11.18 ± 2.44  | 33.14 ± 4.88   | 15.19 ± 5.05   | 21.48 ± 15.85   | 7.18 ± 2.16    |  |  |
| La                                                     | 34.00 ± 6.32         | 31.70 ± 8.22 | 77.26 ± 3.20  | 44.45 ± 6.96  | 68.68 ± 31.30  | 13.25 ± 2.29   | 32.75 ± 9.42    | 80.94 ± 27.56  |  |  |
| Sm                                                     | 6.20 ± 1.35          | 4.76 ± 1.16  | 12.24 ± 0.75  | 7.22 ± 1.55   | 11.60 ± 5.36   | 3.08 ± 0.41    | 6.62 ± 2.26     | 8.83 ± 4.29    |  |  |
| Eu                                                     | 1.30 ± 0.31          | 1.00 ± 0.24  | 2.18 ± 0.22   | 1.29 ± 0.43   | 2.42 ± 0.91    | 0.74 ± 0.10    | 1.48 ± 0.69     | 1.60 ± 0.69    |  |  |
| Gd                                                     | 5.61 ± 1.34          | 4.94 ± 1.30  | 10.79 ± 0.92  | 6.26 ± 2.51   | 9.07 ± 4.09    | 2.69 ± 0.34    | 5.94 ± 2.55     | 5.49 ± 2.00    |  |  |
| Yb                                                     | 2.74 ± 0.42          | 1.74 ± 0.49  | 7.75 ± 1.10   | 3.15 ± 1.37   | 4.83 ± 3.10    | 1.75 ± 0.27    | 3.08 ± 0.77     | 4.22 ± 1.18    |  |  |
| Th                                                     | 11.14 ± 2.25         | 11.91 ± 2.73 | 29.45 ± 2.13  | 19.51 ± 4.06  | 20.64 ± 8.27   | 1.40 ± 0.39    | 9.21 ± 3.33     | 30.26 ± 6.47   |  |  |
| log(SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 0.50 ± 0.05          | 0.64 ± 0.08  | 0.56 ± 0.07   | 0.66 ± 0.09   | 0.57 ± 0.03    | 0.57 ± 0.05    | 0.53 ± 0.28     | 0.42 ± 0.10    |  |  |
| log(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> */K <sub>2</sub> O) | 0.75 ± 0.24          | 0.14 ± 0.10  | 0.37 ± 0.19   | 0.16 ± 0.07   | 0.56 ± 0.05    | 0.63 ± 0.13    | 0.58 ± 0.50     | 0.88 ± 0.20    |  |  |
| HKM                                                    | 0.26 ± 0.04          | 0.33 ± 0.05  | 0.09 ± 0.02   | 0.30 ± 0.01   | 0.21 ± 0.02    | 0.23 ± 0.03    | 0.16 ± 0.07     | 0.04 ± 0.01    |  |  |
| ФМ                                                     | 0.18 ± 0.03          | 0.09 ± 0.03  | 0.06 ± 0.02   | 0.11 ± 0.03   | 0.18 ± 0.01    | 0.24 ± 0.04    | 0.19 ± 0.17     | 0.13 ± 0.06    |  |  |
| (La/Yb) <sub>N</sub>                                   | 8.50 ± 1.80          | 12.74 ± 2.95 | 6.86 ± 1.00   | 10.05 ± 1.55  | 11.44 ± 3.70   | 5.23 ± 1.18    | 7.31 ± 1.55     | 12.91 ± 1.76   |  |  |
| Eu/Eu*                                                 | 0.68 ± 0.14          | 0.64 ± 0.08  | 0.58 ± 0.05   | 0.59 ± 0.04   | 0.75 ± 0.08    | 0.79 ± 0.09    | 0.71 ± 0.10     | 0.70 ± 0.06    |  |  |
| (Eu/Sm) <sub>N</sub>                                   | 0.56 ± 0.10          | 0.56 ± 0.06  | 0.47 ± 0.04   | 0.47 ± 0.06   | 0.58 ± 0.09    | 0.64 ± 0.07    | 0.58 ± 0.10     | 0.49 ± 0.04    |  |  |
| La/Sc                                                  | 2.20 ± 0.45          | 3.48 ± 1.28  | —             | 4.13 ± 0.84   | 1.88 ± 0.36    | 0.87 ± 0.27    | 2.50 ± 1.75     | 4.36 ± 1.34    |  |  |
| Th/Co                                                  | 0.85 ± 0.37          | —            | 1.91 ± 2.30   | 1.79 ± 0.36   | 0.61 ± 0.17    | 0.11 ± 0.10    | 0.70 ± 0.75     | 4.60 ± 1.76    |  |  |
| Cr/Th                                                  | 17.09 ± 26.72        | —            | —             | 3.11 ± 1.59   | 6.68 ± 1.16    | 115.60 ± 48.99 | 18.97 ± 27.06   | 4.65 ± 1.11    |  |  |
| n                                                      | 11                   | 36           | 15            | 18            | 10             | 16             | 16              | 9              |  |  |



**Рис. 3.** Положение фигуративных точек индивидуальных образцов глинистых пород неопротерозоя—ордовика (а), девона—триаса (б) и верхнего триаса—нижней юры—голоцена (в) на диаграмме  $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3) - \log(\text{Fe}_2\text{O}_3^*/\text{K}_2\text{O})$  [Herron, 1988]. Условные обозначения см. рис. 2.

Cr/Th—Th/Co [Condie, Wronkiewicz, 1990; Bracciali et al., 2007] распределение таких точек свидетельствует о том, что в составе тонкозернистых обломочных пород неопротерозоя—ордовика из нашего банка данных, доля основного компонента, как правило, не превышает 50% (рис. 6а).

Среднее содержание  $\text{SiO}_2$  в тонкозернистых обломочных породах девона—голоцена, представленных в нашем банке данных, варьирует от ~40<sup>6</sup> до ~65 мас. % (см. табл. 2). Разброс средних величин  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 10.8...23.9 мас. %. Сумма оксидов кальция и магния в постсилурийских глинистых породах варьирует от 0.2 до ~21 мас. %. Минимальное и максимальное среднее содержание оксида калия в той или иной степени выше, чем оксида натрия (0.8...5.8 против ~0.1...3.2 мас. %).

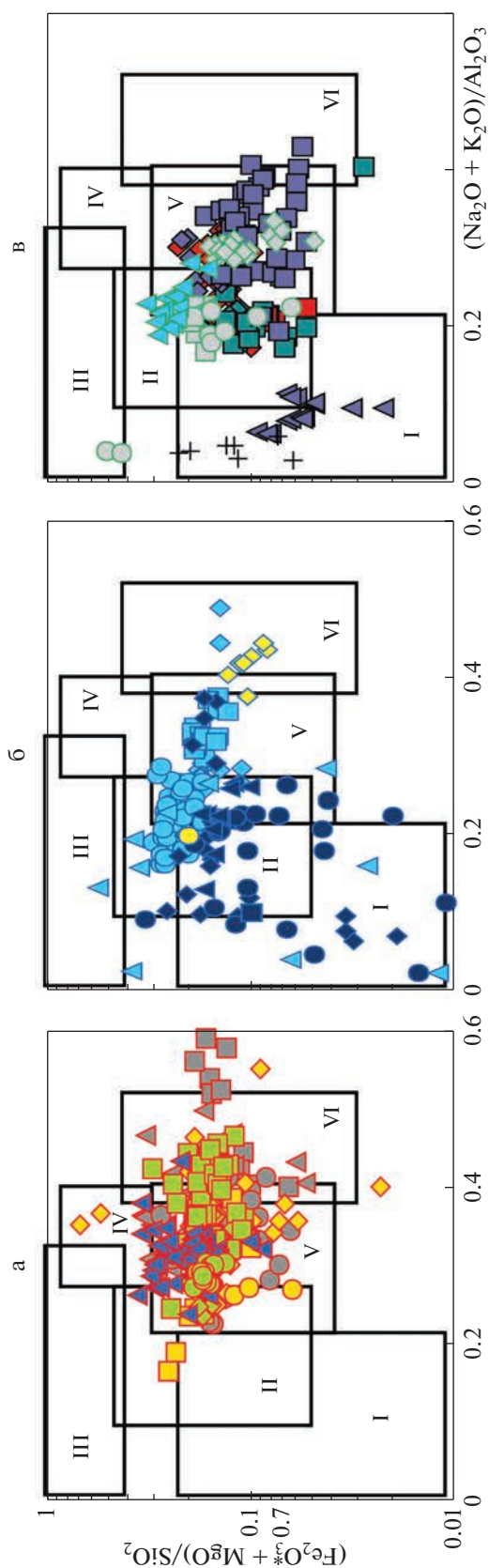
На диаграмме М. Хиррона область распределения фигуративных точек глинистых пород девона—голоцена (см. рис. 3б, в) из нашего банка данных примерно описывается величинами  $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$  и  $\log(\text{Fe}_2\text{O}_3^*/\text{K}_2\text{O})$  0.34...0.74 и -0.04...0.88. Соответственно это сланцы, Fe-сланцы и вакки. Количество последних больше, чем собственно сланцев в понимании автора работы [Herron, 1988].

Среднее содержание Sc и Sr в глинистых породах девона—голоцена варьирует соответственно от 9.71 до 35.27 и от 23.71 (паралические глинистые породы формации Донгго (Donggo), нижний—низы среднего(?) триаса, Республика Корея) до 221.33 (тонкозернистые обломочные породы рифтогенных впадин триаса севера Западной Сибири) г/т (содержание Sr в PAAS составляет 110 г/т). В принципе приведенные цифры существенно не отличаются от тех, что характерны для тонкозернистых обломочных пород неопротерозоя—ордовика из нашего банка данных.

Среднее содержание Co и Th в глинистых породах девона—голоцена из нашего банка данных изменяется соответственно в пределах 7.18...34.65 и 1.40 (формации Килисечик (Kilisecik), Текир (Tekir), Каратас (Karatas) и Гуредин (Guredin)), миоцен, Южная Турция)...37.45 (надсерия Пхенган (Pyeongang), пермь, Республика Корея) г/т.

Средние значения параметра  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  также варьируют в весьма широких пределах. В глинистых породах рифтогенных впадин триаса севера Западно-Сибирского мегабассейна величина ука-

<sup>6</sup> В подавляющем большинстве предшествующих публикаций мы использовали данные валовых химических анализов, в которых величины потерь при прокаливании (ппп) не превосходили 5 мас. %, и соответственно доля карбонатных компонентов была невелика, а содержание оксида кремния не отличалось существенно от того, что свойственно PAAS или другим подобным референтным объектам. Однако при подборе аналитических данных для данной публикации выяснилось, что значительное число авторов оперирует “естественными”, а не так или иначе пересчитанными, составами. Поэтому здесь мы также следуем указанному подходу.



занного отношения минимальна (4.88), что предполагает более значительную роль в составе этих образований продуктов разрушения основных магматических пород. Для глинистых пород формаций Манханг (Manhang) и Кымчхонг (Geumcheon) (надсерия Пхенган (Pyeongang), средний карбон, Республика Корея) значение  $(La/Yb)_{\text{среднее}}$  составляет 15.24, что предполагает преобладание в их составе продуктов разрушения кислых магматических пород, сходных по своим геохимическим характеристикам с архейскими гранитоидами.

Средние значения  $Eu/Eu^*$  в глинистых породах девона–голоцена изменяются от 0.45 (формация Донгго (Donggo), нижний–низы среднего (?) триаса, Республика Корея) до 0.99 (тюменская свита, средняя юра, Покачевская площадь Западной Сибири), а  $(La/Sm)_N$  – соответственно от 0.41 до 0.84. Это так же, как и вариации средних значений отношения  $(La/Yb)_N$ , показывает, что соотношение продуктов разрушения кислых и основных магматических пород в глинистых породах названного временного интервала в заметной степени меняется.

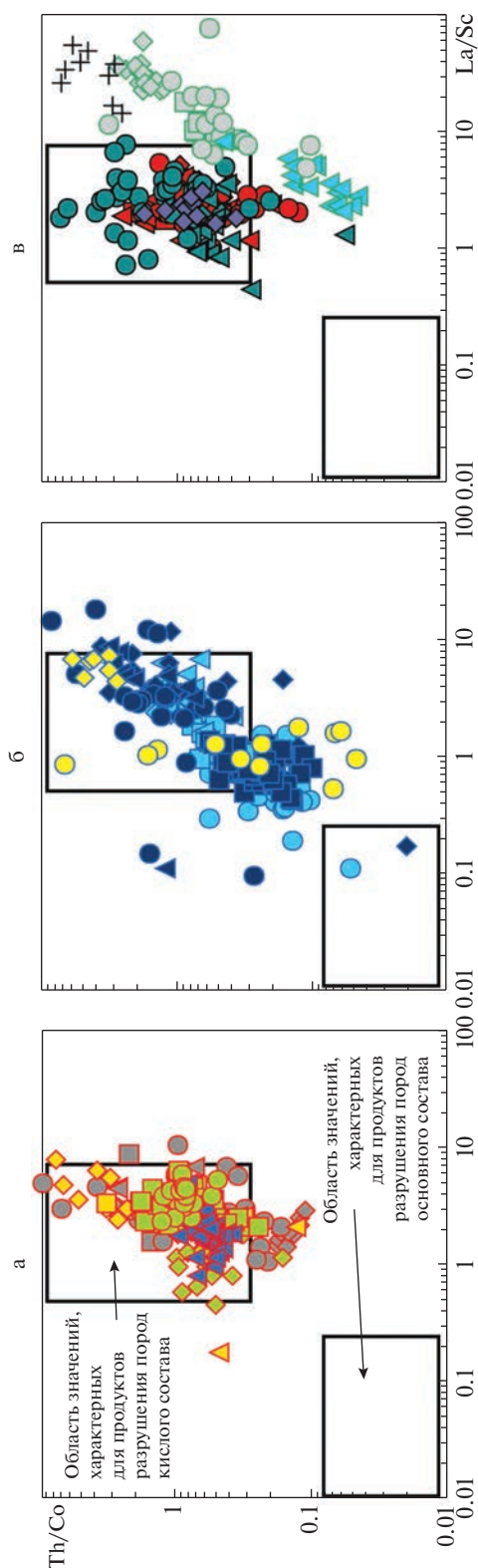
Средние значения параметров  $La/Sc$  и  $Th/Co$  в глинистых породах девона–голоцена варьируют от 0.70 до 6.17 и от 0.11 до 4.60. Величина  $Cr/Th_{\text{среднее}}$  различается более чем на 2 порядка – 0.81...106.07. Минимальное значение данного параметра присуще глинистым породам формации Донгго (Donggo) (объект 21), а максимальное – наблюдается в тонкозернистых обломочных породах форландового бассейна Кахраманмараш (Kahramanmaraş) (объект 36).

На диаграмме  $La/Sc$ – $Th/Co$  фигуративные точки индивидуальных образцов исследованных нами глинистых пород девона–голоцена локализованы в области составов, образованных преимущественно продуктами размыва кислых магматических пород, а также тяготеют к области, связанной с продуктами эрозии основных пород (см. рис. 5б, в).

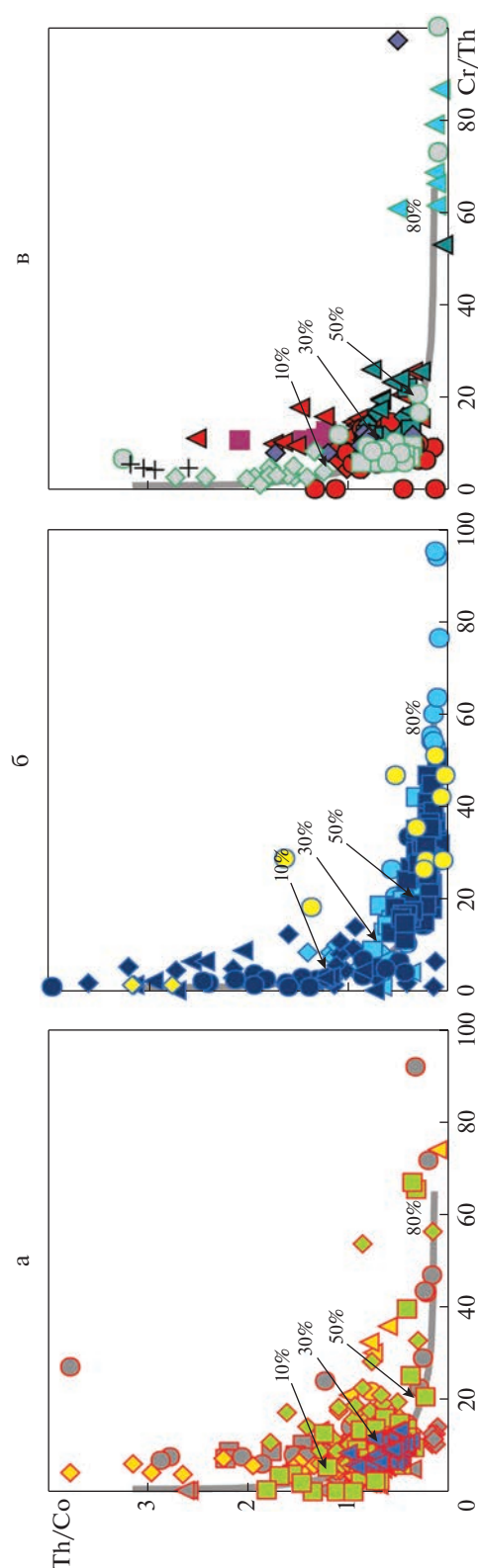
На диаграмме  $Cr/Th$ – $Th/Co$  распределение индивидуальных точек тонкозернистых обломочных пород девона–голоцена близко к тому, что

**Рис. 4.** Положение фигуративных точек индивидуальных образцов глинистых пород неопротерозоя–ордовика (а), девона–триаса (б) и верхнего триаса–нижней юры–голоцена (в) на диаграмме  $(K_2O + Na_2O)/Al_2O_3$ – $(Fe_2O_3^* + MgO)/SiO_2$  [Юдович, Кетрис, 2000].

Поля глин: I – преимущественно каолиновых; II – преимущественно смектитовых с примесью каолинита и иллита; III – преимущественно хлоритовых с примесью Fe-иллита; IV – хлорит-иллитовых; V – хлорит-смектит-иллитовых; VI – иллитовых со значительной примесью дисперсных полевых шпатов. Условные обозначения см. рис. 2, 3.



**Рис. 5.** Локализация фигуративных точек индивидуальных образцов глинистых пород неопротерозоя–ордовика (а), девона–триаса (б) и верхнего триаса–нижней юры–голоцена (в) на диаграмме  $La/Sc$ – $Th/Co$  [Cullers, 2002].  
Условные обозначения см. рис. 2, 3.



**Рис. 6.** Распределение фигуративных точек индивидуальных образцов глинистых пород неопротерозоя–ордовика (а), девона–триаса (б) и верхнего триаса–нижней юры–голоцена (в) на диаграмме  $Cr/Th$ – $Th/Co$  [Condie, Wronkiewicz, 1990; Bracciali et al., 2007].  
Условные обозначения см. рис. 2, 3.

характерно для глинистых пород осадочных последовательностей неопротерозойско—ордовикского возраста. Отличие только в том, что роль продуктов размыва магматических пород основного состава в первом случае несколько выше (см. рис. 6б, в).

В целом, все сказанное позволяет считать, что принципиальных отличий между глинистыми породами неопротерозойско—ордовикского и девонско—голоценового возраста по рассмотренным параметрам не наблюдается.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Мы отдаем себе отчет в том, что: 1) сопоставляемые нами осадочные последовательности накапливались в интервалы времени разной, а иногда и не вполне известной продолжительности; 2) вероятность сохранения в геологической летописи отложений крупных рек (рек категорий 1 и 2), по-видимому, наиболее высокая, так как большинство рек категорий 3 и 4, за исключением р. Камчатки, имеют сравнительно небольшие площади водосборов [Bayon et al., 2015]; 3) представительность в настоящей работе осадочных последовательностей девона—голоцена существенно выше, чем для неопротерозоя—ордовика; это могло в той или иной степени повлиять на корректность выводов; 4) диаграммы с полями алеврито-пелитовых осадков современных рек разных категорий, возможно, и не вполне пригодны для реконструкции категорий рек геологического прошлого, однако эта проблема была рассмотрена ранее [Маслов, Подковыров, 2021а, б, в], и часть вопросов, по нашему мнению, была снята. По-видимому, есть и другие ограничения для использования диаграмм  $(La/Yb)_N-Eu/Eu^*$ ,  $(La/Yb)_N-(Eu/Sm)_N$  и  $(La/Yb)_N-Th$ , однако выявить их позволят только практический опыт и проверка независимыми методами.

Используемые в данной работе диаграммы ранее были применены для анализа метаалевропелитов архея и нижнего протерозоя; это позволило нам прийти к выводу о том, что распределение фигуративных точек индивидуальных и усредненных составов этих образований на диаграммах  $(La/Yb)_N-Eu/Eu^*$  и  $(La/Yb)_N-Th$  соответствует, за некоторыми исключениями, основному классификационным полям [Маслов, Подковыров, 2021б]. Следовательно, источники тонкой алюмосиликокластиков, слагающей раннедокембрийские осадочные последовательности, по всей видимости, принципиально не отличались от тех, что мы видим на поверхности нашей планеты сегодня. Подавляющее большинство индивидуальных и средних фигуративных точек дорифейских метаалевропелитов на диаграммах тяготеет к полям состава тонкой взвеси крупных рек (кате-

рия 1); взвеси рек, дренирующих в основном осадочные субстраты (категория 2); и взвеси рек, текущих по районам развития вулканических пород (категория 4). Фигуративные точки метаалевропелитов с возрастом более 2.8 млрд лет, на диаграмме  $(La/Yb)_N-Eu/Eu^*$  сосредоточены преимущественно в области осадков приустьевых участков рек категории 4. Это дает основание думать, что ранее указанного рубежа, крупных рек и рек, питавшихся продуктами эрозии осадочных образований, скорее всего, не существовало, а процессы рециклирования тонкой алюмосиликокластиков были редуцированы. Постепенное увеличение размеров ядер кратонов к концу мезоархея (~2.8 млрд лет назад) привело к росту площадей водосборных бассейнов рек. Так, в работе [Rainbird, Young, 2009], посвященной “колоссальным рекам прошлого”, отмечено, что тектонический стиль и соответственно речные системы существенно эволюционировали уже к концу архея. Примерно между 2.8 и 2.5 млрд лет назад интенсивная магматическая активность привела к формированию крупных и стабильных кратонов, на поверхности которых появились речные системы более крупные, чем современная Амазонка. Такие системы были образованы многочисленными мелководными переплетающимися руслами. Реки указанного типа брали начало из “точечных источников”, расположенных вдоль огромных горных систем, и, сливаясь воедино, формировали сложный узор на громадных по своей площади водосборах. Это и привело, по всей видимости, к появлению отложений, тяготеющих на диаграммах  $(La/Yb)_N-Eu/Eu^*$  и  $(La/Yb)_N-Th$  к областям 1 и 2 [Маслов, Подковыров, 2021б].

Вместе с тем, многие исследователи до сих пор считают, что в мезопротерозое, когда не было наземной растительности, реки в их современном понимании существовать не могли. Например, в работе [Davies et al., 2011] появление и экспансия в палеозое наземной растительности рассматривается как одно из наиболее фундаментальных изменений в фанерозойской истории нашей планеты. Выполненное авторами исследование аллювиальных систем Северной Америки и Европы показало, что в кембрии и ордовике, когда наземная растительность отсутствовала, в них накапливались преимущественно грубо- и крупнозернистые пески, а количество тонкой алюмосиликокластиков было весьма небольшим. В архитектуре аллювиальных систем раннего палеозоя доминировали, по представлениям этих авторов, обширные песчаные покровы. С середины ордовика среди аллювиальных отложений увеличивается доля “пойменных” аргиллитов; это коррелируется с появлением наземной растительности, которая по представлениям [Наугольных, 2019 и др.], способствовала усилению процессов выветривания и продуцированию тонкой алюмосиликокла-

стики. Первые свидетельства появления русловых отложений с признаками формирования за счет меандрирования русла и латеральной аккреции прирусловых отмелей характерны для позднего силура. “Пойменные” аргиллиты этого времени обнаруживают присутствие разнообразных палеопочв (palaeosols), особенно калькрет. На ранний девон приходится существенный рост стабильности берегов и связности слагающих их отложений, а в позднем девоне аллювиальные отложения становятся во многом похожими на современные [Davies et al., 2011 и ссылки в этой работе].

Однако, все это и так, и не так. Докембрийские аллювиальные системы, отложения которых накапливались в отсутствие наземной растительности, традиционно считаются сходными по своим физическим характеристикам с более молодыми речными системами аридных зон [Schumm, 1968; Cotter, 1978; Corenblit, Steiger, 2009; Gibling et al., 2014; Santos, Owen, 2016; и др.]. Очевидно, такие системы состояли из множества ветвящихся/переплетающихся относительно мелководных русел значительной ширины, которые быстро меняли положение в пространстве (подробный обзор и анализ этого вопроса см. в работе [Маслов, Подковыров, 2021б]). В публикации [Santos et al., 2016] со ссылкой на работу [Ронов, 1964], подчеркивается, что объемы глинистых пород и их метаморфизованных эквивалентов в континентальных и морских осадочных последовательностях архея, протерозоя и фанерозоя можно считать более или менее постоянными. Формирование тонкозернистых осадков и глин задолго до появления наземной растительности могло контролироваться микробными сообществами [Ohmoto, 1996; Dott, 2003; Kennedy, Droser, 2011 и др.]. Не было принципиально иным в период отсутствия наземной растительности и химическое выветривание [Keller, Wood, 1993]; ряд авторов предполагает, что микробиальное выветривание лишь на порядок менее эффективно, чем выветривание, вызванное наземными растениями [Schwartzman, Volk, 1989]. Предложено несколько механизмов сохранения/улавливания тонкозернистых пойменных отложений в аллювиальных системах без наземной растительности [Winston, 1978; Fralick, Zaniwski, 2012; Marconato et al., 2014 и др.]. Однако большинство досилурийских речных систем характеризуется все же относительно небольшими объемами тонкозернистых обломочных/глинистых отложений, возможно вследствие того, что основная их масса накапливалась вблизи приемных бассейнов [Long, 2011 и др.]. В то же время, при определенных условиях, досилурийские аллювиальные осадочные системы могли сохранять значительные объемы глинистых отложений и архитектуру основных элементов, аналогичную более молодым речным осадочным последова-

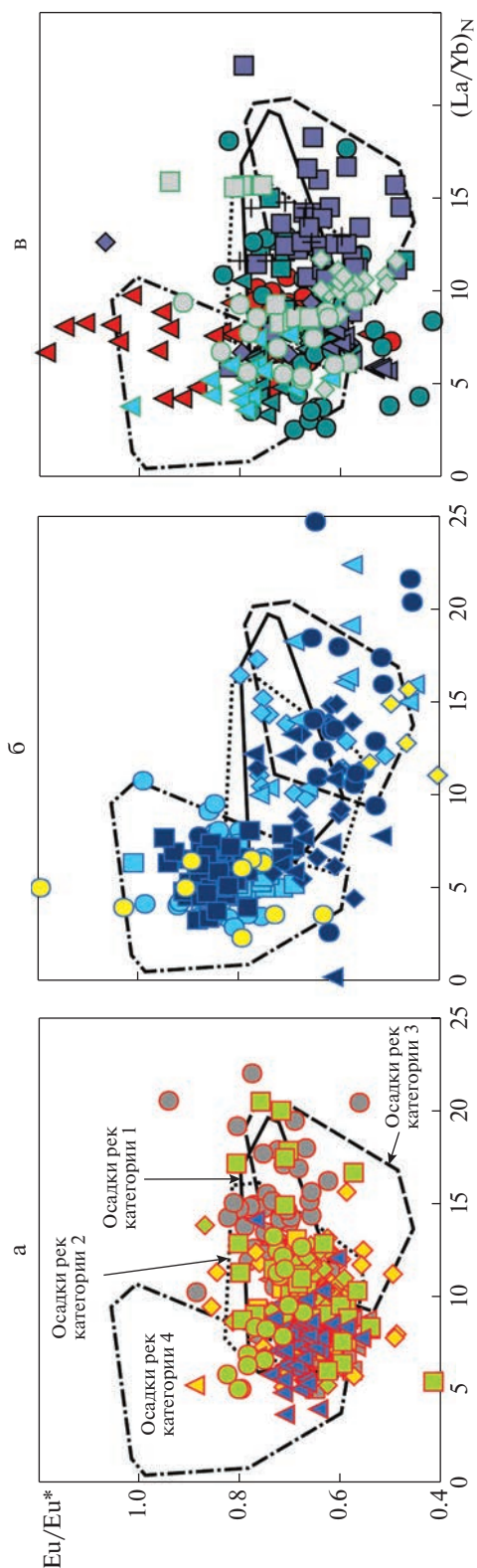
тельным [Santos, Owen, 2016; Santos et al., 2016 и др.].

Еще одно немаловажное обстоятельство состоит в том, что, как справедливо отметили авторы работы [Ielpi et al., 2017], гипотеза о невысокой стабильности берегов рек при отсутствии растительности “никогда не проверялась из-за отсутствия морфометрических данных по докембрийским речным руслам”. В то же время авторам названной публикации удалось показать с помощью ряда независимых подходов, что основные параметры речных русел могли существенно не меняться на протяжении последних почти 2 млрд лет.

На отсутствие в современных аллювиальных системах статистически достоверной причинно-следственной связи между плотностью растительности и извилистостью рек указывают и авторы публикации [Ielpi, Lapotre, 2019]. Исследование влияния физических и биотических параметров на извилистость водотоков в бассейне озера Бонневиль (Bonneville) (штат Юта, США) привело авторов к выводу о том, что основную роль в формировании речных русел (речном морфогенезе) играют базис эрозии и размер площади водосбора. Напротив, между плотностью растительности и другими параметрами русел (ширина, площадь самого большого меандра и т.п.) статистически значимой корреляции не наблюдается. Нет ее и между плотностью растительности и индексом извилистости рек (более крупные и извилистые меандры неизменно связаны с участками, характеризующимися меньшей плотностью растительности). Таким образом, меандрирующие реки могут возникать, по-видимому, исключительно под воздействием физических процессов в условиях отсутствия наземной растительности.

Гипотеза о доминировании в досилурийское время многорусловых аллювиальных систем не согласуется также и с панконтинентальными масштабами раннепротерозойских рек, так как подобные крупные системы требуют для обеспечения необходимых уклона и/или градиента рельефа существования чрезвычайно высоких гор, что несовместимо с физическими ограничениями на толщину литосферы [Ganti et al., 2019 и ссылки в этой работе]. Современные оценки палеоградиентов и морфологии досилурийских рек на примере отложений серии Торридон (Torridon Group) Шотландии показывают, что эти реки характеризовались пологим профилем, были относительно глубокими и по своей морфологии существенно не отличались от современных равнинных рек [Ganti et al., 2019].

Таким образом, все сказанное выше позволяет предполагать широкое распространение в протерозое монорусловых рек с низкими градиентами

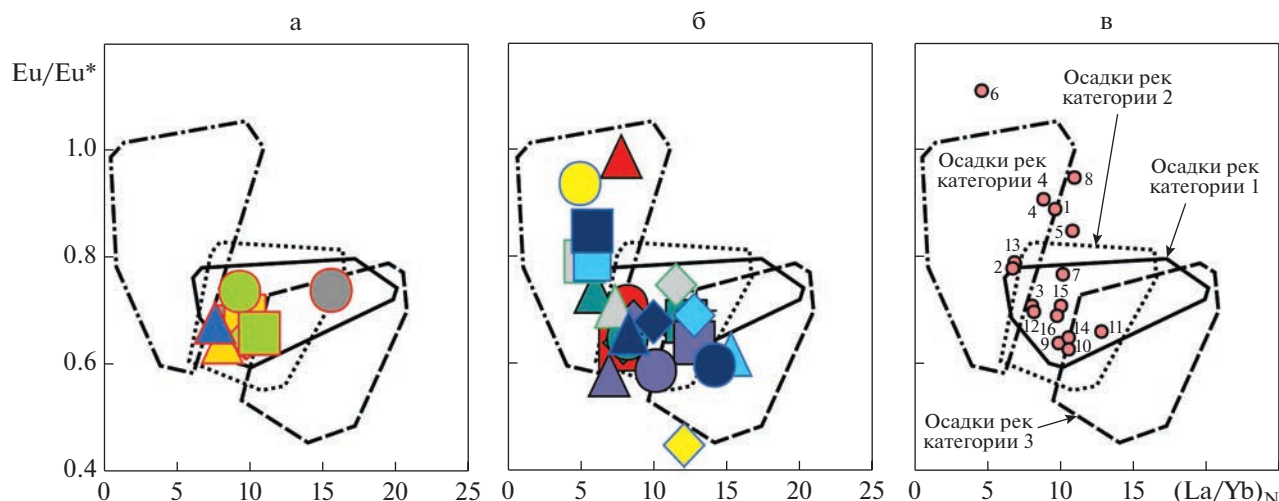


**Рис. 7.** Распределение фигуративных точек индивидуальных образцов глинистых пород неопротерозойско–ордовикского (а), девонско–триасового (б) и верхнетриасово–голоценового (в) возраста на диаграмме  $(La/Yb)_N$ – $Eu/Eu^*$ . Условные обозначения см. рис. 2, 3.

уклона русла и приводит к выводу, что такие реки были, по-видимому, постоянной (или характерной на протяжении длительных интервалов времени) особенностью нашей планеты. Следовательно, мы можем сравнивать валовый химический состав тонкой взвеси, переносившейся реками досилурийского и реками более молодого возраста, и интерпретировать его с использованием диаграмм  $(La/Yb)_N$ – $Eu/Eu^*$ ,  $(La/Yb)_N$ – $Th$  и др.

На диаграмме  $(La/Yb)_N$ – $Eu/Eu^*$  (рис. 7а) фигуративные точки индивидуальных образцов глинистых пород неопротерозойско–ордовикского возраста в основном сосредоточены в полях 1 (алеврито-пелитовые осадки приустьевых частей крупных рек) и 2 (алеврито-пелитовые осадки приустьевых частей рек, питающихся продуктами размыва преимущественно осадочных образований). Заметно меньше их в областях перекрытия полей 1 и 2 с полем 3 (тонкозернистые терригенные осадки приустьевых частей рек, дренирующих магматические и метаморфические провинции), а также полем 4 (тонкозернистые осадки приустьевых участков рек, текущих по вулканическим провинциям). Более наглядно это проявляется для точек усредненного состава глинистых пород различных осадочных последовательностей (рис. 8а).

Индивидуальные точки глинистых пород девонско–голоценового возраста на этой диаграмме характеризуются более широким распределением (см. рис. 7б, в). Значительная часть их сосредоточена в области перекрытия полей тонкозернистых обломочных осадков рек категорий 1 и 2, однако и в областях 3 и 4 количество фигуративных точек также достаточно велико. Локализация точек со средним составом глинистых пород из осадочных последовательностей данного возраста на диаграмме соответствует этому типу распределения (см. рис. 8б). Анализ двух этих рисунков позволяет сделать вывод о возможном доминировании в неопротерозое–ордовике в составе осадочных толщ тонкозернистых терригенных осадков, привнесенных в области осадконакопления реками категорий 1 и 2, т. е. крупными реками и реками, размывавшими преимущественно осадочные последовательности. Однако ранее нами было показано, что дорифейские метаосадочные толщи также образованы тонкой алюмосиликокластикой, транспортировавшейся в бассейны осадконакопления реками не только первых двух категорий [Маслов, Подковыров, 2021а, 2021в] (см. рис. 8в). Поэтому различное положение фигуративных точек глинистых пород, накапливавшихся в период отсутствия растительного покрова на поверхности Земли (ордовик и древнее) и в “зеленый период” (силур и моложе), на диаграмме  $(La/Yb)_N$ – $Eu/Eu^*$  и других диаграммах, представляется, скорее, артефактом, причины появления



**Рис. 8.** Локализация усредненных фигуративных точек глинистых пород осадочных последовательностей неопротерозойско–ордовикского (а), девонско–голоценового (б) и метааллевропелитов дорифейского (в) возраста (по данным из работы [Маслов, Подковыров, 2021б]) на диаграмме  $(La/Yb)_N$ – $Eu/Eu^*$ .

Условные обозначения см. рис. 2, 3.

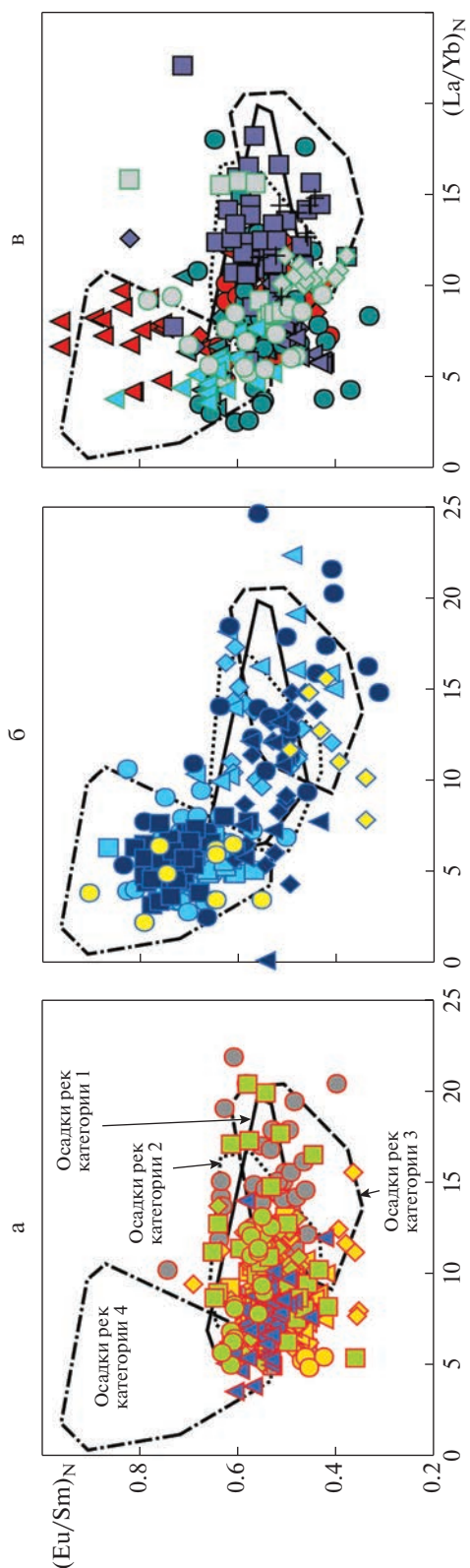
в – метааллевропелиты (1 – серии Джордж Крик, Австралия; 2 – серии Мозаан, Южная Африка; 3 – серии Витватерсранд, Южная Африка; 4 – неоархея Западной и Центральной Карелии; 5 – комплекса Нармес, Восточная Финляндия; 6 – района Камбалда, Австралия; 7 – онотского комплекса, Россия; 8 – надсерии Йеллоунайф, Канада; 9 – серии Рампур, Индия; 10 – серии Претория, Южная Африка; 11 – серии Гарвиц, Канада; 12 – канского комплекса, Россия; 13 – пояса Ва-Лавра, Гана; 14 – ладожской серии, Россия; 15 – первой толщи енисейского комплекса, Россия; 16 – четвертой толщи енисейского комплекса, Россия).

которого еще требуется установить (возможно, это связано с относительно невысокой представительностью досилурийских осадочных последовательностей в проведенном нами исследовании). Если же объединить данные по категориям рек дорифейских и рифея–ордовика, с одной стороны, и рек силура–голоцена, с другой, то скорее всего, существенного различия в расположении как индивидуальных, так и усредненных точек на использованных диаграммах, мы не увидим.

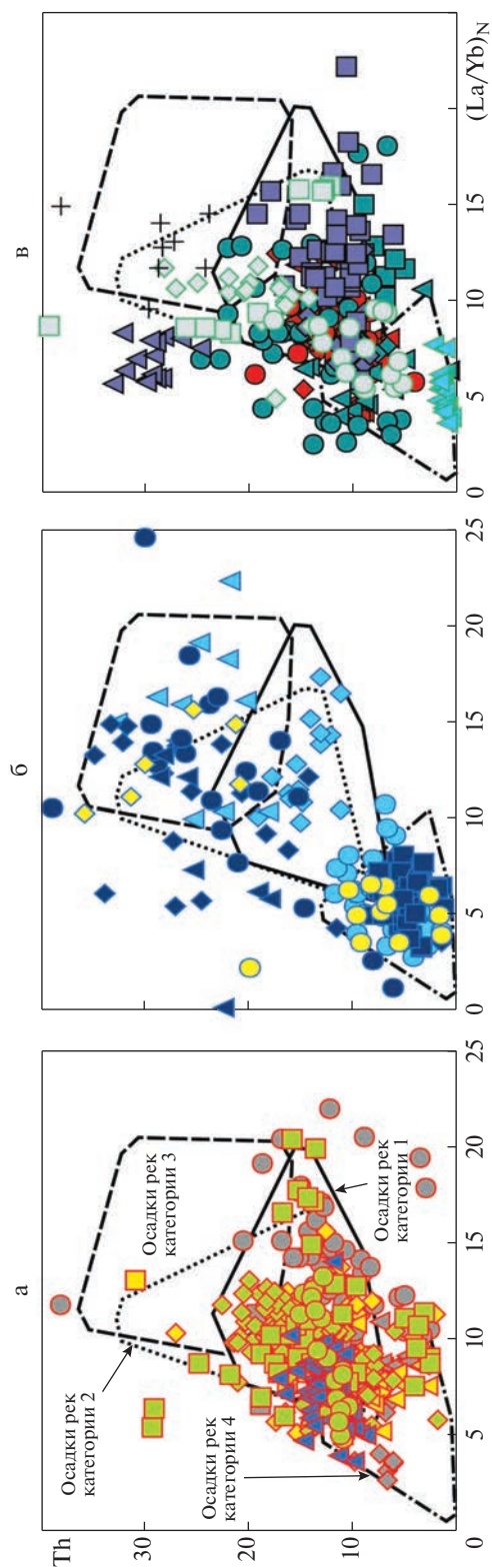
В публикации [Маслов, Шевченко, 2019] уже было отмечено, что во многих литературных источниках сведения о распределении РЗЭ в современных донных осадках шельфовых морей и впадающих в них рек по разным причинам не полные. В таких случаях при оценке величины  $Eu$  аномалии нами использовался вместо параметра  $Eu/Eu^* = Eu_N / \sqrt{(Sm_N \times Gd_N)}$  [Taylor, McLennan, 1985], его эквивалент –  $(Eu/Sm)_N$  [Дубинин, 2006]. На диаграмме  $(La/Yb)_N$ – $(Eu/Sm)_N$  конфигурация полей распределения алевроито-пелитовых осадков приустьевых частей разных категорий рек, естественно, является близкой к их конфигурации на диаграммах  $(La/Yb)_N$ – $Eu/Eu^*$ . Локализация фигуративных точек индивидуальных образцов глинистых пород неопротерозоя–ордовика и девона–голоцена из нашего банка данных на диаграмме  $(La/Yb)_N$ – $(Eu/Sm)_N$  пока-

зано на рис. 9. Нетрудно видеть, что это распределение близко соответствует расположению точек с составами тех же образцов на диаграмме  $(La/Yb)_N$ – $Eu/Eu^*$ .

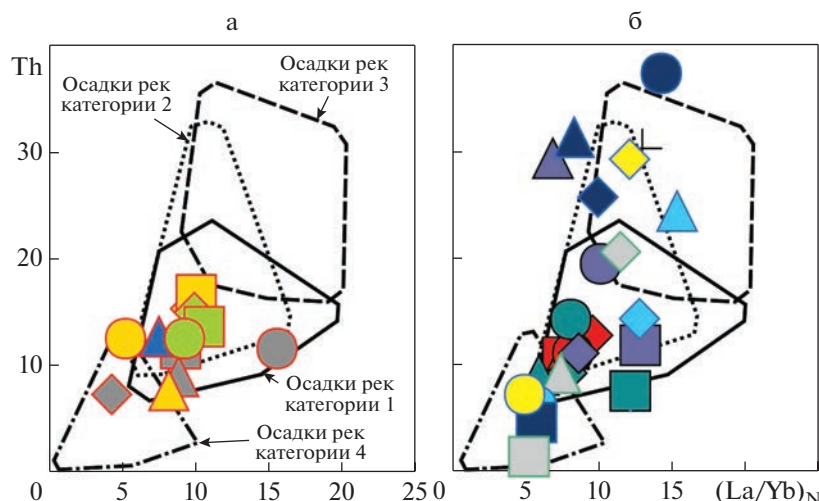
На диаграмме  $(La/Yb)_N$ – $Th$  индивидуальные фигуративные точки глинистых пород неопротерозоя–ордовика сосредоточены преимущественно в полях 1 и 2 и заметно меньше их находится в поле 4 и в области перекрытия названных полей (рис. 10а). Точки состава тонкозернистых обломочных пород девонско–голоценового возраста распределены на данной диаграмме во всех ее классификационных полях (см. рис. 10б, в). Эта особенность значительно лучше выражена для средних составов тонкозернистых пород из соответствующих осадочных последовательностей (рис. 11). На последнем рисунке видно, что для неопротерозоя–ордовика в основном были характерны тонкозернистые осадки, сходные по составу с тонкой взвесью приустьевых участков современных рек категорий 1 и 2, а также категории 4, что отмечено нами и на диаграмме  $(La/Yb)_N$ – $Eu/Eu^*$ . В более молодых осадочных последовательностях представлены осадки, по составу соответствующие осадкам приустьевых зон современных рек всех категорий.



**Рис. 9.** Положение фигуративных точек индивидуальных образцов глинистых пород неопротерозойско–ордовикского (а), девонско–триасового (б) и верхнетриасово–голоценового (в) возраста на диаграмме  $(La/Yb)_N - (Eu/Sm)_N$ . Условные обозначения см. рис. 2, 3.



**Рис. 10.** Распределение фигуративных точек индивидуальных образцов глинистых пород неопротерозойско–ордовикского (а), девонско–триасового (б) и верхнетриасово–голоценового (в) возраста на диаграмме  $(La/Yb)_N - Th$ . Условные обозначения см. рис. 2, 3.



**Рис. 11.** Локализация усредненных фигуративных точек глинистых пород осадочных последовательностей неопротерозойско–ордовикского (а) и девонско–голоценового (б) возраста на диаграмме  $(La/Yb)_N$ –Th. Условные обозначения см. рис. 2, 3.

## ВЫВОДЫ

Предпринятый анализ валового химического состава (основные породообразующие и некоторые редкие и рассеянные элементы) глинистых пород осадочных последовательностей неопротерозоя–ордовика (эпоха отсутствия наземной растительности) и девона–голоцена (время появления и широкого распространения наземной растительности — “зеленая эпоха”) существенных различий между ними не выявил. Распределение индивидуальных и усредненных фигуративных точек глинистых пород двух этих разных эпох на диаграммах  $(La/Yb)_N$ – $Eu/Eu^*$ ,  $(La/Yb)_N$ – $(Eu/Sm)_N$  и  $(La/Yb)_N$ –Th с выделенными на них полями составов алеврито–пелитовой взвеси приустьевых частей современных рек разных категорий, позволяет тем не менее увидеть некоторые отличия. Так, большинство фигуративных точек глинистых пород неопротерозоя–ордовика сконцентрировано в полях алеврито–пелитовых осадков современных рек категорий 1 и 2, тогда как фигуративные точки таких же пород девона–голоцена распределены во всех четырех классификационных полях названных диаграмм. На первый взгляд, это может свидетельствовать о доминировании в составе досилурийских осадочных последовательностей тонкой алюмосиликокластики, транспортировавшейся в конечные водоемы стока реками категорий 1 (крупные реки, текущие по водосборам сложного строения) и 2 (реки, дренирующие преимущественно осадочные породы). Вместе с тем, выполненный ранее анализ состава металаевропелитов архея и раннего протерозоя [Маслов, Подковыров, 2021б] показал, что в составе метасадочных ассоциаций этого времени присутствует тонкая алюмосиликокластика, по-

ступавшая в приемные бассейны не только благодаря деятельности рек указанных категорий. Следовательно, принципиальных отличий между типами/категориями рек “зеленой эпохи” и досилурийского этапа, судя по имеющемуся в нашем распоряжении материалу и результатам его обработки с использованием предложенной нами методики, не наблюдается. Это позволяет предполагать, что и при отсутствии наземной растительности в неопротерозое–ордовике, и в более позднее время категории рек, транспортировавших в конечные водоемы стока громадные объемы тонкого терригенного материала, не были принципиально иными, чем в настоящее время.

\*\*\*

При оценке всего сказанного выше нужно иметь в виду еще ряд обстоятельств. Ранее на большом фактическом материале А.Б. Роновым [1972, 1993 и др.] обоснован вывод о том, что осадочная оболочка нашей планеты, гидро-, атмо- и биосфера в течение геологической истории представляла сложную систему, изменения в которой контролировались обменом веществ между ними, а также и всей совокупностью экзогенных и эндогенных оболочек Земли. На этом фоне с течением времени происходила необратимая эволюция петрографического состава областей денудации континентов, определявшаяся сокращением общей площади выходов основных эффузивов и ростом площадей распространения осадочных пород. Площадь выходов гранитоидов на дневную поверхность достигла максимума примерно 1.6 млрд лет назад, а далее постепенно сокращалась в результате перекрытия кристаллических комплексов осадочными образованиями чехлов. Все это, несомненно, приводило к изменению с

течением времени минерального и химического состава терригенных пород: в осадочной оболочке возрастала роль глинистых осадков, а состав песчаников менялся от преимущественно граувакк в архее — к аркозам в протерозое и господству олиго- и мономиктовых кварцевых песчаников в неогее. Еще одна важная особенность необратимой эволюции осадочной оболочки Земли, отмеченная А.Б. Роновым, заключается в постепенном возрастании роли древних осадочных пород как источника кластики для более молодых осадков, и снижении в фанерозое вклада в этот процесс основных эффузивов и гранитоидов.

В то же время В.Н. Холодовым [2006, с. 594], как мы уже отмечали ранее, показано, что с течением времени происходит усложнение строения и состава питающих провинций, при этом "...каждая последующая фаза магматизма добавляет новую порцию минералого-геохимических компонентов к прежней совокупности минералов и химических элементов, но в корне не меняет ее. Поэтому и состав суммарного континентального стока на каждом новом этапе развития, по-видимому, не менял свою структуру коренным образом, а только приобретал новый минералого-геохимический акцент".

К сожалению, в настоящее время нет однозначного понимания геохимических критериев, по которым можно разграничить "зеленую" и "безлесную" эпохи. По-видимому, для решения этого вопроса необходимо выбрать или найти эталонные объекты заведомо "безлесной" и заведомо "зеленой" эпох и сравнить их между собой. Необходимо также установить — есть ли различие в литогеохимических параметрах глинистых отложений "зеленого" голоцена, накапливавшихся в лесной зоне и в пустынной обстановке.

Определенные проблемы (в чем-то подобные проблемам, возникающим при конструировании композитных "глобальных хемотратиграфических кривых" [Маслов, 2020а]) существуют и при обобщении литогеохимических данных для большого числа осадочных последовательностей, сформированных за счет петрографически различных источников сноса и в разных климатических и геодинамических обстановках. Развитие высшей растительности, несомненно, оказало огромное влияние на формирование континентальных ландшафтов и почв, на режим приземного слоя атмосферы и его газовый состав, которые, в свою очередь, контролировали особенности выветривания, минеральный состав и геохимические характеристики глинистых пород. Вопрос, в какой степени все эти процессы, происходившие на фоне разнообразных геодинамических трансформаций (сборка и распад суперконтинентов) и климатических пертурбаций (гуронская, африканская, гондванская и другие гляциоэры, мезо-

зойская термоэра и др.), оказали влияние на литогеохимические характеристики тонкозернистых обломочных пород шельфовых осадочных последовательностей, еще далек, очевидно, от приемлемого для всех ответа.

Еще один, требующий ответа вопрос, состоит в оценке влияния органического вещества на осадконакопление и геохимические параметры тонкозернистых обломочных пород. Хотя органический мир морских бассейнов докембрия и фанерозоя (в т.ч. голоцена, для рек которого предложена классификация [Bayon et al., 2015]) принципиально различался по многим параметрам, вклад его до сих пор не исследован и является делом будущего.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы искренне признательны рецензентам за внимательное прочтение рукописи, доброжелательную критику и пожелания к ее улучшению; мы с большим вниманием отнеслись к предложениям по усовершенствованию методики дальнейших исследований, часть из них мы привели в заключительном разделе статьи для того, чтобы они были учтены теми исследователями, которые, возможно, продолжат работы в данной области. Мы также благодарны Н.С. Глушковой за подготовку иллюстраций к статье.

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования проведены в соответствии с темами госзадания ИГГ УрО РАН (AAAA-A18-118053090044-1) и ГИН РАН (0135-2019-0043).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев В.П., Федоров Ю.Н., Маслов А.В. и др.* Состав и генезис отложений тюменской свиты Шаимского нефтегазоносного района (Западная Сибирь). Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2007. 209 с.
- Амон Э.О., Алексеев В.П., Глебов А.Ф. и др.* Стратиграфия и палеогеография мезозойско-кайнозойского осадочного чехла Шаимского нефтегазоносного района (Западная Сибирь). Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2010. 257 с.
- Атлас и объяснительная записка к Атласу литолого-палеогеографических карт юрского и мелового периодов Западно-Сибирской равнины в масштабе 1 : 5000000. Тюмень: ЗапСибНИГНИ, 1976. 85 с.
- Беккер Ю.Р.* Позднедокембрийская моласса Южного Урала. Л.: Недра, 1968. 160 с.
- Ватрушкина Е.В.* Верхнеюрско-нижнемеловые осадочные отложения Западной Чукотки. М.: ГЕОС, 2021. 170 с.
- Вендская система. Историко-геологическое и палеонтологическое обоснование. Т. 2. Стратиграфия и геологические процессы / Отв. редакторы Б.С. Соколов, М.А. Федонкин. М.: Наука, 1985. 237 с.

- Водолазская В.П., Тетерин И.П., Кириллов В.А. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Уральская. Лист О-40 — Пермь. Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2015. 497 с.
- Гордеев В.В. Геохимия системы река—море. М.: ИП Матушкина И.И., 2012. 452 с.
- Гордеев В.В. Глобальная роль маргинального фильтра океана // Осадочные бассейны, седиментационные и постседиментационные процессы в геологической истории. Материалы VII Всерос. литологического совещания. Т. I. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2013. С. 242—244.
- Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 160 с.
- Гордеев В.В., Лисицын А.П. Геохимическое взаимодействие пресноводной и морской гидросфер // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 5—6. С. 721—744.
- Гражданкин Д.В., Маслов А.В. Место венда в международной стратиграфической шкале // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 4. С. 703—717.
- Гражданкин Д.В., Маслов А.В., Крупенин М.Т. Строение и этапы формирования вендских отложений сыльвицкой серии западного склона Среднего Урала // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2009. Т. 17. № 5. С. 20—40.
- Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
- Ехлаков Ю.А., Урюмов А.Н., Санфирова С.С. Новые данные о строении красноселькупской серии Западной Сибири // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2012. № 7. С. 16—25.
- Карасева Т.В., Маслов А.В., Ронкин Ю.Л. Особенности микроэлементного состава осадочных пород глубоких горизонтов скважины СГ-7 (Ен-Яхинская) // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2016. № 5. С. 20—27.
- Лагутенкова Н.С., Чепикова И.К. Верхнедокембрийские отложения Волго-Уральской области и перспективы их нефтегазоносности. М.: Наука, 1982. 110 с.
- Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34. № 5. С. 735—747.
- Лисицын А.П. Осадкообразование в океанах. М.: Наука, 1974. 440 с.
- Маслов А.В. Безгодовская свита западного склона Среднего Урала: некоторые геохимические характеристики тонкозернистых терригенных пород // Ежегодник-2008. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2009. С. 150—153.
- Маслов А.В. Индикаторы эндо- и экзосферных процессов в осадочных последовательностях и разрез верхнего докембрия Южного Урала // Литология и полез. ископаемые. 2020а. № 4. С. 309—336.
- Маслов А.В. К реконструкции категорий рек, сформировавших выполнение осадочных бассейнов рифея в области сочленения Восточно-Европейской платформы и современного Южного Урала // Известия вузов. Геология и разведка. 2019. № 5. С. 28—36.
- Маслов А.В. Категории водосборов-источников тонкой алюмосиликокластики для отложений серебрянской и сыльвицкой серий венда (Средний Урал) // Литосфера. 2020б. Т. 20. № 6. С. 751—770.
- Маслов А.В. Литогеохимический облик отложений ашинской серии венда западного склона Южного Урала // Литосфера. 2014. № 1. С. 13—32.
- Маслов А.В. Литолого-фациальные особенности верхнерифейских отложений Южного Урала. Сообщение 2. Фации и палеогеография времени накопления терригенно-карбонатных комплексов верхней части зильмердакской свиты // Литология и полез. ископаемые. 1986. № 3. С. 116—124.
- Маслов А.В. Литохимические особенности отложений различных макрофагий в нижнемезозойском разрезе Северо-Покачевского месторождения (Широтное Приобье) // Литология и геология горючих ископаемых. Екатеринбург: УГГУ, 2007. С. 172—178.
- Маслов А.В. Палеогеография позднего рифея Южного Урала // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1987. № 1. С. 76—85.
- Маслов А.В. Типы питающих провинций верхнедокембрийских отложений Волго-Уральской области // Вестник Пермского университета. Геология. 2020в. Т. 19. № 2. С. 101—110.
- Маслов А.В., Алексеев В.П. Особенности химического состава и РЗЭ-Th-Sc-систематика тонкозернистых терригенных пород нижнего мезозоя Шаимского нефтегазоносного района (Западная Сибирь) // Известия вузов. Геология и разведка. 2007. № 2. С. 21—30.
- Маслов А.В., Алексеев В.П., Федоров Ю.Н. Верификация генетических реконструкций по литохимическим показателям для тюменской свиты Шаимского нефтегазоносного района // Пути реализации нефтегазового и рудного потенциала Ханты-Мансийского автономного округа-Югры. Т. 1. Ханты-Мансийск: НАЦ РН им. В.И. Шпильмана, 2007а. С. 246—253.
- Маслов А.В., Ишерская М.В. Обстановки накопления терригенных отложений верхнего венда Волго-Уральской области: старопетровская свита Шкаповско-Шиханской впадины // Литосфера. 2005. № 1. С. 41—69.
- Маслов А.В., Ишерская М.В., Ронкин Ю.Л. и др. Условия формирования вендских отложений Шкаповско-Шиханской впадины по данным изучения литогеохимических особенностей аргиллитов // Литология и полез. ископаемые. 2006. № 3. С. 279—300.
- Маслов А.В., Козина Н.В., Шевченко В.П. и др. Систематика редкоземельных элементов в современных донных осадках Каспийского моря и устьевых зон рек Мира: опыт сопоставления // Докл. АН. 2017. Т. 475. № 2. С. 195—201.
- Маслов А.В., Крупенин М.Т., Петров Г.А. и др. Некоторые геохимические особенности и условия образования тонкозернистых терригенных пород серебрянской и сыльвицкой серий Среднего Урала // Литосфера. 2007б. № 2. С. 3—28.
- Маслов А.В., Мизенс Г.А., Бадида Л.В., Крупенин М.Т. К реконструкции особенностей строения среднеуральской части Уральского орогена на начальной ста-

- дии его формирования по данным геохимии глинистых пород // Геохимия. 2021. Т. 66. № 5. С. 457–463.
- Маслов А.В., Мизенс Г.А., Бадида Л.В. и др. Литогеохимия терригенных ассоциаций южных впадин Предуральяского прогиба. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2015. 308 с.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н. Категории водосборов-источников тонкой алюмосиликокластики для осадочных последовательностей венда северной и восточной частей Восточно-Европейской платформы // Литология и полез. ископаемые. 2021в. № 1. С. 3–27.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н. Метаалевропелиты раннего докембрия: РЗЭ-Th-систематика как ключ к реконструкции источников слагающей их тонкой алюмосиликокластики // Литология и полез. ископаемые. 2021б. № 3. С. 216–242.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н. Типы рек, питавших в рифее седиментационные бассейны юго-восточной окраины Сибирской платформы: эскиз реконструкции // Тихоокеан. геология. 2021а. Т. 40. № 4. С. 99–117.
- Маслов А.В., Шевченко В.П. Систематика редких земель и Th во взвеси и донных осадках устьевых зон разных категорий/классов рек Мира и ряда крупных рек Российской Арктики // Геохимия. 2019. Т. 64. № 1. С. 59–78.
- Мельничук О. Ю. Позднедевонская дельтовая система на восточном склоне Среднего Урала // Вестник Пермского университета. Геология. 2018а. Т. 17. № 1. С. 18–32.
- Мельничук О.Ю. Устькодинская свита фамена восточного склона Среднего Урала: фациально-генетические реконструкции // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2018б. № 3. С. 8–16.
- Мельничук О.Ю. Фации проделты в составе позднедевонского дельтового конуса (восток Среднего Урала) // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. Вып. 19. Пермь: Изд-во ПГНИУ, 2016. С. 201–206.
- Мельничук О.Ю., Рянская А.Д. Особенности вещественного состава аргиллитов кодинской свиты (верхний девон, восток Среднего Урала) // Литосфера. 2017. Т. 17. № 3. С. 71–86.
- Наугольных С.В. Растения первых наземных экосистем // Вестник РАН. 2019. Т. 89. № 10. С. 1052–1061.
- Ронов А.Б. Общие тенденции эволюции состава земной коры, океана и атмосферы // Геохимия. 1964. № 8. С. 715–743.
- Ронов А.Б. Стратисфера, или осадочная оболочка Земли (количественное исследование). М.: Наука, 1993. 144 с.
- Ронов А.Б. Эволюция состава пород и геохимических процессов в осадочной оболочке Земли // Геохимия. 1972. № 2. С. 137–147.
- Снитко Г.П., Гай В.В., Суслов С.Б. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 200 000. Серия Пермская. Лист О-40-XI (Нововильвенский). Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2016. 164 с.
- Федоров Ю.Н., Маслов А.В., Алексеев В.П. и др. Систематика редкоземельных и ряда элементов-примесей в породах юры Северо-Покачевского месторождения (Широтное Приобье) // Горные ведомости. 2007. № 12. С. 24–37.
- Холодов В.Н. Геохимия осадочного процесса. М.: ГЕОС, 2006. 608 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.
- Abre P., Cingolani C., Zimmermann U. et al. Provenance of Ordovician clastic sequences of the San Rafael Block (Central Argentina), with emphasis on the Ponón Trehué Formation // Gondwana Res. 2011. V. 19. P. 275–290.
- Abu El-Enen M.M. Geochemistry, provenance, and metamorphic evolution of Gabal Samra Neoproterozoic metapelites, Sinai, Egypt // J. Afr. Earth Sci. 2011. V. 59. P. 269–282.
- Acharyya S.K., Roy D.K., Mitra N.D. Stratigraphy and palaeontology of the Naga Hills Ophiolite Belt // Geol. Surv. India Memoirs. 1986. V. 119. P. 64–79.
- Armstrong-Altrin J.S., Nagarajan R., Madhavaraju J. et al. Geochemistry of the Jurassic and Upper Cretaceous shales from the Molango Region, Hidalgo, eastern Mexico: Implications for source-area weathering, provenance, and tectonic setting // C. R. Geoscience. 2013. V. 345. P. 185–202.
- Bayon G., Toucanne S., Skonieczny C. et al. Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited // Geochim. Cosmochim. Acta. 2015. V. 170. P. 17–38.
- Bes de Berc S., Soula J.C., Baby P. et al. Geomorphic evidence of active deformation and uplift in a modern continental wedge-top-foredeep transition: Example of the eastern Ecuadorian Andes // Tectonophysics. 2005. V. 399. P. 351–380.
- Braccialli L., Marroni M., Pandolfi L., Rocchi S. Geochemistry and petrography of Western Tethys Cretaceous sedimentary covers (Corsica and Northern Apennines): from source areas to configuration of margins // Sedimentary Provenance and Petrogenesis: Perspectives from Petrography and Geochemistry / Eds J. Arribas, S. Critelli, M.J. Johnsson // Geol. Soc. Am. Spec. Pap. 2007. V. 420. P. 73–93.
- Chakraborty T., Sarkar S. Evidence of lacustrine sedimentation in the Upper Permian Bijori Formation, Satpura Gondwana basin: Palaeogeographical and tectonic implications // J. Earth Syst. Sci. 2005. V. 114. P. 303–323.
- Chang K.H. A review on the stratigraphy and recent researches of the Cretaceous Gyeongsang Basin, Korea // Mesozoic Sedimentation, Igneous Activity and Mineralization in South Korea / Eds M.S. Jin, S.R. Lee, H.I. Choi, K.H. Park, S.M. Park, S.M. Koh, D.L. Cho. Daejeon: Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 2002. P. 1–9.
- Condie K.C. Chemical composition and evolution of the uppercontinental crust: contrasting results from surface samples and shales // Chem. Geol. 1993. V. 104. P. 1–37.
- Condie K.C., Wronkiewicz D.A. The Cr/Th ratio in Precambrian pelites from the Kaapvaal Craton as an index of craton

- evolution // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1990. V. 97. P. 256–267.
- Corenblit D., Steiger J. Vegetation as a major conductor of geomorphic changes on the Earth surface: toward evolutionary geomorphology // *Earth Surf. Process. Landf.* 2009. V. 34. P. 891–896.
- Cotter E. The evolution of fluvial style, with special reference to the central Appalachian Palaeozoic // *Fluvial Sedimentology* / Ed. A.D. Miall // *Can. Soc. Petrol. Geol. Memoirs*. 1978. V. 5. P. 361–384.
- Cullers R.L. Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA // *Chem. Geol.* 2002. V. 191. P. 305–327.
- Cullers R.L. The control on the major- and trace-element evolution of shales, siltstones and sandstones of Ordovician to Tertiary age in the Wet Mountains region, Colorado, U.S.A. // *Chem. Geol.* 1995. V. 123. P. 107–131.
- Davies N.S., Gibling M.R., Rygel M.C. Alluvial facies evolution during the Palaeozoic greening of the continents: case studies, conceptual models and modern analogues // *Sedimentology*. 2011. V. 58. P. 220–258.
- Davies S.J., Pickering K.T. Stratigraphic control on mud-rock chemistry, Kimmeridgian boulder bed succession, NE Scotland // *Chem. Geol.* 1999. V. 156. P. 5–23.
- Dott R.H.J. The importance of eolian abrasion in supermature quartz sandstones and the paradox of weathering on vegetation-free landscapes // *J. Geol.* 2003. V. 111. P. 387–405.
- Fedo C.M., Cooper J.D. Sedimentology and sequence stratigraphy of Neoproterozoic and Cambrian units across a craton-margin hinge zone, southeastern California, and implications for the early evolution of the Cordilleran margin // *Sediment. Geol.* 2001. V. 141–142. P. 501–522.
- Fralick P., Zaniwski K. Sedimentology of a wet, pre-vegetation floodplain assemblage // *Sedimentology*. 2012. V. 59. P. 1030–1049.
- Ganti V., Whittaker A.C., Lamb M.P., Fischer W.W. Low-gradient, single-threaded rivers prior to greening of the continents // *PNAS*. 2019. V. 116. No. 24. P. 11652–11657.
- Ghosh S.K., Chakraborty C., Chakraborty T. Combined tide and wave influence on sedimentation of Lower Gondwana coal measures of central India: Barakar Formation (Permian), Satpura basin // *J. Geol. Soc. Lond.* 2004. V. 161. P. 117–131.
- Ghosh S., Sarkar S. Geochemistry of Permo-Triassic mudstone of the Satpura Gondwana basin, central India: Clues for provenance // *Chem. Geol.* 2010. V. 277. P. 78–100.
- Ghosh P., Sarkar S., Maulik P. Sedimentology of a muddy alluvial deposit: Triassic Denwa Formation, India // *Sediment. Geol.* 2006. V. 191. P. 3–36.
- Gibling M.R., Davies N.S., Falcon-Lang H.J. et al. Palaeozoic co-evolution of rivers and vegetation: a synthesis of current knowledge // *Proceedings of the Geologists' Association*. 2014. V. 125. P. 524–533.
- Gul M., Gurbuz K., Cronin B.T. Provenance of the northern part of the Kahramanmaraş Peripheral Foreland Basin (Miocene, S Turkey) // *J. Asian Earth Sci.* 2011. V. 40. P. 475–495.
- Herron M.M. Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data // *J. Sediment. Res.* 1988. V. 58. P. 820–829.
- Ichaso A.A., Dalrymple R.W. Tide- and wave-generated fluid mud deposits in the Tijle Formation (Jurassic), offshore Norway // *Geology*. 2009. V. 37. P. 539–542.
- Ielpi A., Lapotre M.G.A. Biotic forcing militates against river meandering in the modern Bonneville Basin of Utah // *Sedimentology*. 2019. V. 66. P. 1896–1929.
- Ielpi A., Rainbird R.H., Ventra D., Ghinassi M. Morphometric convergence between Proterozoic and post-vegetation rivers // *Nature Communications*. 2017. V. 8. № 1. 15250. <https://doi.org/10.1038/ncomms15250>
- Imchen W., Thong G.T., Pongen T. Provenance, tectonic setting and age of the sediments of the Upper Disang Formation in the Phek District, Nagaland // *J. Asian Earth Sci.* 2014. V. 88. P. 11–27.
- Karadag M.M. Geochemistry, provenance and tectonic setting of the Late Cambrian–Early Ordovician Seydisheir Formation in the Caltepe and Fele areas, SE Turkey // *Chemie der Erde*. 2014. V. 74. P. 205–224.
- Keller C., Wood B. Possibility of chemical weathering before the advent of vascular land plants // *Nature*. 1993. V. 364. P. 223–225.
- Kennedy M.J., Droser M.L. Early Cambrian metazoans in fluvial environments, evidence of the non-marine Cambrian radiation // *Geology*. 2011. V. 39. P. 583–586.
- Lee Y.I. Geochemistry of shales of the Upper Cretaceous Hayang Group, SE Korea: Implications for provenance and source weathering at an active continental margin // *Sediment. Geol.* 2009. V. 215. P. 1–12.
- Lee Y.I. Provenance derived from the geochemistry of late Paleozoic–early Mesozoic mudrocks of the Pyeongan Supergroup, Korea // *Sediment. Geol.* 2002. V. 149. P. 219–235.
- Lentz D.R. (Ed.) Geochemistry of sediments and sedimentary rocks: evolutionary considerations to mineral deposit-forming environments. Text 4. *Geol. Ass. Canada*, 2003. 192 p.
- Long D.G.F. Architecture and depositional style of fluvial systems before land plants: a comparison of Precambrian, early Paleozoic modern river deposits // *From River to Rock Record: The Preservation of Fluvial Sediments and their Subsequent Interpretation* / Eds S.K. Davidson, S. Leleu, C.P. North // *SEPM Spec. Publ.* 2011. V. 97. P. 37–61.
- Marconato A., Almeida R.P., Turra B.B., Fragoso-Cesar A.R.S. Prevegetation fluvial floodplains and channel-belts in the Late Neoproterozoic–Cambrian Santa Bárbara group (Southern Brazil) // *Sediment. Geol.* 2014. V. 300. P. 49–61.
- Maulik P.K., Chakraborty C., Ghosh P., Rudra D. Meso- and macro-scale architecture of a Triassic fluvial succession: Denwa formation, Satpura Gondwana basin, Madhya Pradesh // *J. Geol. Soc. India*. 2000. V. 56. P. 489–504.
- McLennan S.M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes //

- Geochemistry and mineralogy of rare earth elements / Eds B.R. Lipin, G.A. McKay // *Rev. Mineral. Geochem.* 1989. V. 21. P. 169–200.
- McLennan S.M., Taylor S.R., McCulloch M.T., Maynard J.B. Geochemical and Nd-Sr isotopic composition of deep-sea turbidites: crustal evolution and plate tectonic associations // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1990. V. 54. P. 2015–2050.
- Nesbitt H.W. Mobility and fractionation of rare elements during weathering of a granodiorite // *Nature.* 1979. V. 279. P. 206–210.
- Nyakairu G.W.A., Koeberl C. Mineralogical and chemical composition and distribution of rare earth elements in clay-rich sediments from central Uganda // *Geochem. J.* 2001. V. 35. P. 13–28.
- Ohmoto H. Evidence in pre-2.2 Ga paleosols for the early evolution of atmospheric oxygen and terrestrial biota // *Geology.* 1996. V. 24. P. 1135–1138.
- Okunlola O.A., Idowu O. The geochemistry of claystone-shale deposits from the Maastrichtian Patti formation, Southern Bida basin, Nigeria // *Earth Sci. Res. SJ.* 2012. V. 16. P. 57–67.
- Olariu C., Steel R.J., Petter A.L. Delta front hyperpycnal bed geometry and implications for reservoir modeling: Cretaceous Panther Tongue delta, Book Cliffs, Utah // *AAPG Bull.* 2010. V. 94. P. 819–845.
- Panahi A., Young G.M. A geochemical investigation into the provenance of the Neoproterozoic Port Askaig Tillite, Dalradian Supergroup, western Scotland // *Precambrian Res.* 1997. V. 85. P. 81–96.
- Perri F., Critelli S., Mongelli G., Cullers R.L. Sedimentary evolution of the Mesozoic continental redbeds using geochemical and mineralogical tools: the case of Upper Triassic to Lowermost Jurassic Monte di Gioiosa mudrocks (Sicily, southern Italy) // *Int. J. Earth Sci. (Geol. Rundsch.)*. 2011. V. 100. P. 1569–1587.
- Rainbird R.H., Young G.M. Colossal rivers, massive mountains and supercontinents // *Earth.* 2009. V. 54. P. 52–61.
- Ray S., Chakraborty T. Lower Gondwana fluvial succession of the Pench–Kanhana valley, India: stratigraphic architecture and depositional controls // *Sediment. Geol.* 2002. V. 151. P. 243–271.
- Roddaz M., Christophoul F., Burgos Zambrano J.D. et al. Provenance of Late Oligocene to Quaternary sediments of the Ecuadorian Amazonian foreland basin as inferred from major and trace element geochemistry and Nd-Sr isotopic composition // *J. South Am. Earth Sci.* 2012. V. 37. P. 136–153.
- Roddaz M., Hermoza W., Mora A. et al. Cenozoic Sedimentary Evolution of the Amazonian Foreland Basin System, Amazonia // *Landscape and Species Evolution: A Look into the Past* / Eds C. Hoorn, F.P. Wesselingh. Wiley-Blackwell Publishing Ltd, 2010. P. 61–88.
- Santos M.G.M., Mountney N.P., Peakall J. Tectonic and environmental controls on Palaeozoic fluvial environments: reassessing the impacts of early land plants on sedimentation // *J. Geol. Soc.* 2016. V. 174. P. 393–404.
- Santos M.G.M., Owen G. Heterolithic meandering-channel deposits from the Neoproterozoic of NW Scotland: Implications for palaeogeographic reconstructions of Precambrian sedimentary environments // *Precambrian Res.* 2016. V. 272. P. 226–243.
- Schoenborn W.A., Fedo C.M. Provenance and paleoweathering reconstruction of the Neoproterozoic Johnnie Formation, southeastern California // *Chem. Geol.* 2011. V. 285. P. 231–255.
- Schwartzman D.W., Volk T. Biotic enhancement of weathering and the habitability of Earth // *Nature.* 1989. V. 340. P. 457–460.
- Schumm S.A. Speculations concerning the palaeo-hydraulic controls of terrestrial sedimentation // *Geol. Soc. Am. Bull.* 1968. V. 79. P. 1573–1588.
- Song Y., Liu Z., Meng Q., Wang Y. et al. Petrography and geochemistry characteristics of the lower Cretaceous Muling Formation from the Laoheishan Basin, Northeast China: implications for provenance and tectonic setting // *Miner. Petrol.* 2017. V. 111. P. 383–397.
- Summa C.L. Sedimentologic, stratigraphic, and tectonic controls of a mixed carbonate-siliciclastic succession: Neoproterozoic Johnnie Formation, southeast California / PhD. Dissertation. Massachusetts: Institute of Technology, 1993. 616 p.
- Talling P.J., Masson D.G., Sumner E.J., Malgesini G. Subaqueous sediment density flows: depositional processes and deposit types // *Sedimentology.* 2012. V. 59. P. 1937–2003.
- Tao H., Sun S., Wang Q., Yang X., Jiang L. Petrography and geochemistry of Lower Carboniferous greywacke and mudstones in Northeast Junggar, China: Implications for provenance, source weathering, and tectonic setting // *J. Asian Earth Sci.* 2014. V. 87. P. 11–25.
- Taylor S.R., McLennan S.M. The Continental Crust: Its composition and evolution. Oxford: Blackwell, 1985. 312 p.
- Ugidos J.M., Valladares M.I., Recio C. et al. Provenance of Upper Precambrian-Lower Cambrian shales in the Central Iberian Zone, Spain: evidence from a chemical and isotopic study // *Chem. Geol.* 1997. V. 136. P. 55–70.
- Valladares M.I. Siliciclastic-carbonate slope apron in an immature tensional margin (Upper Precambrian-Lower Cambrian), Central Iberian Zone, Salamanca, Spain // *Sediment. Geol.* 1995. V. 94. P. 165–186.
- Verma S.P., Armstrong-Altrin J.S. New multi-dimensional diagrams for tectonic discrimination of siliciclastic sediments and their application to Precambrian basins // *Chem. Geol.* 2013. V. 355. P. 117–133.
- Winston D. Fluvial systems of the Precambrian Belt Supergroup, Montana and Idaho // *Fluvial Sedimentology* / Ed. A.D. Miall // *Canadian Soc. Petrol. Geol. Memoirs.* 1978. V. 5. P. 343–359.
- Yan Y., Xia B., Lin G. et al. Geochemistry of the sedimentary rocks from the Nanxiong Basin, South China and implications for provenance, paleoenvironment and paleoclimate at the K/T boundary // *Sediment. Geol.* 2007. V. 197. P. 127–140.
- Yan Z., Wang Z., Wang T. et al. Provenance and tectonic setting of clastic deposits in the Devonian Xicheng basin, Qinling orogen, Central China // *J. Sediment. Res.* 2006. V. 76. P. 557–574.

## Are There Restrictions Related to the Land Plants Appearance for Reconstruction of the Different River's Categories?

A. V. Maslov<sup>1, 2, \*</sup>, O. Yu. Melnichuk<sup>1, \*\*</sup>

<sup>1</sup>*Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, acad. Vonsovsky str., 15, Yekaterinburg, 620110 Russia*

<sup>2</sup>*Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

*\*e-mail: amas2004@mail.ru*

*\*\*e-mail: o.u.melnichuk@mail.ru*

The article analyzes the position of the mudrock data points (points of individual and average samples) of almost 40 sedimentary sequences of the Neoproterozoic-Ordovician (the era of the absence of land plants) and the Devonian-Holocene (the time of the emergence and widespread distribution of land plants, the “green era”) on the diagrams  $(La/Yb)_N - Eu/Eu^*$ ,  $(La/Yb)_N - (Eu/Sm)_N$  and  $(La/Yb)_N - Th$  with classification fields of silty-pelitic particulate matter of estuarine parts of different modern rivers categories. No fundamental differences between the rivers of the “green era” and the pre-Silurian rivers have been revealed in this material. This suggest (in combination with other data) that in the absence of terrestrial vegetation (and not only in the Neoproterozoic–Ordovician), the categories of rivers that drained catchments of different square and composition and transported fine-grained particulate material to the shelf zones were not fundamentally different from those at present.

**Keywords:** river's categories that drained catchments of different square and composition, Neoproterozoic, Phanerozoic, mudrocks, Th- and REE systematics.

УДК 549.892.2.(575)

## РАЗНОВИДНОСТИ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ СРЕДНЕЙ АЗИИ И ОСОБЕННОСТИ ИХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

© 2023 г. О. В. Мартирисян<sup>а</sup>, \*, М. А. Богдасаров<sup>б</sup>, \*\*

<sup>а</sup>Геологический институт РАН,  
Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

<sup>б</sup>Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина,  
бульвар Космонавтов, 21, Брест, 224016 Беларусь

\*e-mail: mov@ginras.ru

\*\*e-mail: bahdasarau@gmail.com

Поступила в редакцию 05.12.2021 г.

После доработки 27.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Статья содержит первый современный обзор находок ископаемых смол на территории Средней Азии — далеко за пределами традиционных смолоносных районов, как в России, так и на севере Западной Европы. На основе малоизвестных фактов и случайных упоминаний, разбросанных в геологической литературе, проведена ревизия и описаны основные местонахождения ископаемых смол, дана оценка уровня их изученности. Впервые проведено изучение особенностей молекулярной структуры ископаемых смол Приаралья с использованием метода ИК-спектроскопии, которое показало, что смолы этого региона представлены двумя видами по спектральным признакам близкими к геданиту и ретиниту. Показано, что смолы данного региона, описанные ранее рядом авторов как янтарь (в современном понимании — сукцинит, относящийся к группе вязких смол) им не являются, а представлены исключительно хрупкими смолами (геданитом и ретинитом) и, соответственно, не могут быть использованы в промышленности в качестве ювелирного сырья.

**Ключевые слова:** ископаемые смолы, россыпи, генезис, молекулярная структура, геданит, ретинит, Средняя Азия.

**DOI:** 10.31857/S0024497X23010044, **EDN:** GUHSXE

### СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ ПРОБЛЕМЫ

В настоящее время разнообразное состояние сырьевой базы ископаемых смол и существующий на них спрос требуют разветвления работ по поискам новых промышленных скоплений смол и их качественной оценке не только на площадях с известными проявлениями, но и в других районах. Этому благоприятствует появление и развитие в последние десятилетия ряда новых физико-химических методов исследования вещества, что дает, наконец, возможность провести полную ревизию выделенных ранее многочисленных минеральных видов смол. При этом следует принимать во внимание, что при работе с этими объектами необходимо учитывать специфические особенности их строения [Савкевич, 1970; Anderson et al., 1992; Kosmowska-Ceranowicz, 1999; Мартирисян, 2012; Богдасаров, 2009, 2017]. Проведение подобных исследований осложняется появлением в литературе терминологических неточностей, в том числе объединением всех янтареподобных смол под термином “янтарь”, что

приводит к усреднению характеристик различных видов смол и к неправильным оценкам территорий на янтареносность.

Целью наших исследований являлось установление особенностей распространения, свойств, состава и утилитарного потенциала ископаемых смол в мезозойских и кайнозойских отложениях территории Средней Азии. Объектом исследования являются сами ископаемые смолы, предмет исследования — условия их формирования, физико-химические характеристики, связь с вмещающими породами и утилитарный потенциал.

На протяжении XIX и первой трети XX вв. новые виды ископаемых смол, отличающиеся по физическим и химическим свойствам и условиям нахождения от балтийского янтаря, зачастую выделялись под самостоятельными названиями. Появилось и множество находок смол, сходных с янтарем, которые по разным причинам не подвергались детальному изучению. Таким образом, в науке наметились две тенденции: с одной стороны, ученые стремились к выделению доступными

им в то время методами ископаемых смол, отличающихся от янтаря как по физическим свойствам, так и по химическому составу, с другой стороны, некоторые исследователи стали объединять под названием “янтарь” любые внешне похожие на него ископаемые смолы. В дальнейшем первая тенденция стала ведущей и была отмечена в важнейших работах по минералогии органических соединений, в частности в книге “Минералогия каустобиолитов” [Орлов, Успенский, 1936].

Вместе с тем выделение минералов органического происхождения в обособленную группу привело к тому, что она впоследствии оказалась как бы за пределами собственно минералогических классификаций. Этому в значительной степени способствовало отсутствие единства мнений относительно задач минералогии, вытекающее из различного толкования смыслового содержания понятия “минерал” разными авторами. До наших дней во многих работах по минералогии прослеживается мысль о том, что для минерала обязательно неорганическое происхождение, а во второй половине XX в. неперенным условием для включения каждого природного соединения или однородного тела в понятие “минерал” становится его кристаллическое фазовое состояние.

В то же время существуют и другие, более широкие взгляды на содержание понятия “минерал”, которые мы находим у В.И. Вернадского [1988], Д.П. Григорьева [1943], В.Н. Муратова [1961], А.Е. Ферсмана [1962], Е.К. Лазаренко [1963], Н.П. Юшкина [2002] и др. Эти ученые не исключают возможности отнесения к числу минералов физически и химически индивидуализированных органических соединений — продуктов природных процессов в земной коре, пусть даже биогенного происхождения и некристаллического строения.

Следует обратить внимание и на тот факт, что сам термин “янтарь” в геологической литературе по-прежнему не имеет однозначного толкования, являясь фактически термином свободного пользования для обозначения целого ряда ископаемых смол без учета их физических и химических особенностей. По правилам научной терминологии, существующим в минералогии, химии и других науках, недопустимо использование одного и того же термина для обозначения веществ или объектов различного химического строения. Понятие “балтийский янтарь” более конкретно, но и оно используется как собирательный термин для обозначения совокупности ископаемых смол, встречающихся на балтийском побережье, наиболее распространенным видом которой, составляющим 98% всех входящих в нее смол, является именно янтарь, обозначаемый международным минералогическим термином “сукцинит”. Термин “янтарь” имеет в русском языке право приорите-

та, а его использование применительно к другим ископаемым смолам недопустимо. В целях устранения неточностей и путаницы рациональным представляется использовать термин “янтарь” исключительно как синоним термина “сукцинит”. Янтареподобные ископаемые смолы, не являющиеся по своим физическим, физико-химическим и химическим особенностям сукцинитом, не следует называть “янтарем” [Савкевич, 1970; Богдасаров, 2009, 2017].

Все различия между минеральными видами смол многими авторами объясняются разницей в вещественном составе исходных живиц, из которых они произошли, и в незначительной мере теми изменениями, которые происходят в захороненном органическом веществе в течение геологического времени [Трофимов, 1974]. Вместе с тем химическое воздействие минеральной среды, вмещающей ископаемые смолы, остается без должного внимания. Сложная химическая обстановка, формирующаяся в отложениях после их накопления, приводит к изменению (подчас резко) изначальных минеральных ассоциаций и сопровождается образованием новых — аутигенных минералов [Страхов, 1960]. Следовало бы ожидать, что такая обстановка должна была наложить определенный отпечаток на состав и свойства ископаемых смол, захороненных в осадке. Однако господствующее долгое время представление о значительной химической инертности этих природных образований к воздействию на них минеральных агентов [Andrée, 1937] не допускало подобного предположения, хотя ранее и высказывались мысли о том, что различия в свойствах ископаемых смол зависят от каких-то особенностей процесса фоссилизации [Орлов, Успенский, 1936].

Учитывая недостаточный объем информации о генезисе большинства известных проявлений смол, их классификацию пока целесообразно проводить лишь в самых общих чертах, выделяя первичные месторождения (проявления), характеризующиеся отсутствием переноса смол, и вторичные месторождения (проявления), образование которых связано с процессами переотложения ископаемых смол в различных масштабах. Вследствие низкой плотности, высокой хрупкости и относительно небольшой твердости для концентрации их в россыпях требуются особые условия, которые наблюдаются в природе нечасто. Тем не менее известны россыпи смол разных генетических типов, но лишь отдельные из них имеют промышленную ценность [Богдасаров, 2006].

В настоящее время известно, что даже в одном месте могут встречаться несколько минеральных видов ископаемых смол. Современные физико-химические методы позволяют однозначно диа-

гностировать янтарь (сукцинит), равно как и прочие ископаемые смолы, как правило, уступающие янтарю как по качеству, так и по стоимости. Именно поэтому ревизия всех известных находок ископаемых смол, включая и упоминания о них в литературе, имеет вполне определенное не только научное, но и практическое значение.

Территория Средней Азии остается, пожалуй, одной из наименее изученных в этом отношении несмотря на то, что ее неоднократно посещали как отдельные путешественники и исследователи, так и целые экспедиции. Уровень изучения распространения ископаемых смол на этой территории до сих пор остается крайне низким, а сведения об их находках отрывочны и случайны.

Ввиду полного отсутствия в литературе аналитических данных по молекулярной структуре ископаемых смол территории Средней Азии нами впервые предпринято изучение ископаемых смол Приаралья с помощью ИК-спектроскопии, позволяющей проводить их точную диагностику, поскольку ИК-спектры несут значительную информацию по конструкции как сукцинита, так и других видов ископаемых смол.

Изучение особенностей распространения, физико-химических и структурных характеристик ископаемых смол Приаралья позволит сделать еще один шаг в направлении решения проблемы генезиса этих природных некристаллических образований. Современная геолого-эволюционная концепция смологенеза [Богдасаров, 2009, 2017] охватывающая спектр вопросов, касающихся ботанической принадлежности смолоносных растений, причин сукциноза (интенсивного смоловыделения древних растений), особенностей фоссилизации живицы и превращения ее в смолу, видового разнообразия ископаемых смол, условий накопления смол и образования значительных их скоплений, может развиваться лишь в тесной связи с новыми данными по смолам наименее изученных территорий.

## ОБЗОР НАХОДОК ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ

Сведения о распространенности и местонахождении ископаемых смол Средней Азии, а также характеристике вмещающих пород сведены в табл. 1. Все известные находки ископаемых смол на этой территории представлены на рис. 1.

Россыпи **юрского возраста** известны в Карагандинском угольном бассейне (Казахстан) [Агибаева, 2006]. Ископаемые смолы встречаются в среднеюрских бурых углях федоровского пласта михайловской свиты. Мощность свиты 280 м [Бувалкин, 1978]. В сложении федоровского пласта принимают участие 8 петрографических типов углей, указывающих на переменную обстановку торфонакопления в болотных условиях [Богдано-

ва, Волкова, 1961]. Накоплению смол в среднеюрское время на территории Казахстана благоприятствовали произраставшие гингово-хвойные леса, состоящие преимущественно из разнообразных хвойных примитивного строения и близких по морфологическим особенностям современным сосновым. Небольшую роль в растительном покрове играли таксодиевые и теплолюбивые араукариевые [Бувалкин, 1978].

В Ангренском бурогольном месторождении (Узбекистан) Н.Л. Николаевым найдена хрупкая ископаемая смола. Она обнаружена в юрских углях по трещинкам напластования в виде округлых и веретенообразных форм размером примерно  $0.25 \times 5$  мм, напоминающих злаковые колосья. Зерна имеют светло-, темно-желтый и коричневый цвет, прозрачные [Николаев, 1967].

Ископаемые смолы **мелового возраста** в форме отдельных капель были найдены на глубине 83.9–81.9 м в *нижнемеловых (апт–альб)* темно-серых глинах с прослоями бурых углей, вскрытых скважинами между р. Шет-Иргиз и балкой Аши-Сай [Бойцова, Михайлов, 1955].

Отдельные находки ископаемых смол были обнаружены в серых глинах леньковской свиты (апт–альб) в районах Кокчетавского массива и Прииртышья совместно с кусочками фюзена, линзами сидерита и обильными отпечатками листовой флоры [Пономаренко, Шилин, 1972].

Желтая прозрачная смола была найдена между чешуйками шишки хвойных, обнаруженной в нижнемеловых отложениях хребта Каржантау в районе Чимкента (Шымкента) [Zherikhin, Eskov, 1999].

В результате проведенной геологической съемки Качарской геолого-съемочной партией в 1953–1958 гг. редкие включения ископаемых смол были встречены в верхнемеловых (сеноман) отложениях близ п. Качар, представленных континентальными серыми глинами с большим количеством углистых растительных остатков, часто с прослоями глинистых лигнитов, крупными желваками марказита и сидерита и полевошпатово-кварцевых разнородных песков [Михайлов, 1956].

Описывая селенсодержащие обугленные растительные остатки из верхнемеловых осадочных пород Средней Азии В.Ф. Савельев [1964] упоминает о находках ископаемых смол, совместно с сидеритом замещающих древесные обломки, ассоциируя с фосфоритом, глауконитом, баритом и целестином. К сожалению, более подробной характеристики смол автор не приводит.

Упоминания о том, что ископаемые смолы встречаются на территории Туркмении есть у В.А. Осколкова [1938], а в комментариях Г.Г. Леммлейна к переводу трактата А.Р. Аль-Бируни “Собрание сведений для познания драгоценностей. Минералогия” упоминается, что “смола эта, мут-

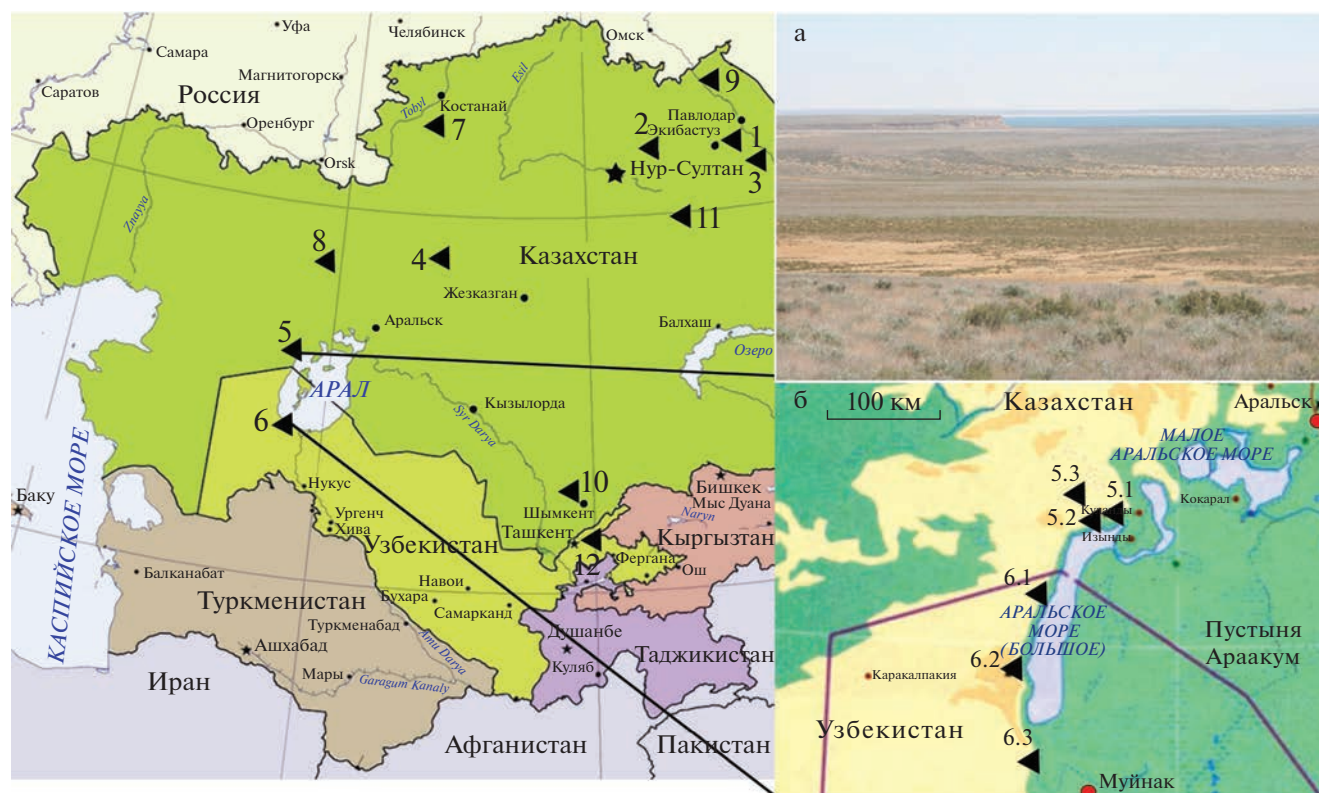
Таблица 1. Ископаемые смолы Средней Азии

| Год                             | Имя автора                    | Местонахождение                                                                   | Вмещающая порода                                           |
|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| КАЙНОЗОЙ                        |                               |                                                                                   |                                                            |
| Неогеновая система (плиоцен)    |                               |                                                                                   |                                                            |
| 1845                            | Соколовский Л.А.              | Кудайколь (Худайкуль), Казахстан                                                  | Бурый уголь                                                |
| 1895                            | Краснопольский А.А.           |                                                                                   |                                                            |
| 1929                            | Кассин Н.Г.                   |                                                                                   |                                                            |
| Палеогеновая система (олигоцен) |                               |                                                                                   |                                                            |
| 1938                            | Афанасьев Б.Л.                | Чидерты (Шыдерты), Казахстан                                                      | Глина, лигнит                                              |
| 1939                            | Смирняков Н.В.                |                                                                                   |                                                            |
| 1957                            | Антипко Б.Е.                  | р. Иртыш Казахстан                                                                |                                                            |
| 1965                            | Великий Н.М.                  | Северо-западное побережье Аральского моря, Казахстан                              | Лигнит, глина                                              |
| 1973                            | Бунина М.В.,<br>Волкова М.В.  | Жиланчинский бассейн<br>(р. Улы-Жиланшык), Казахстан                              | Лигнит                                                     |
| 1983                            | Ишниязов Д.П., Баскакова М.А. | Западное побережье Аральского моря, Узбекистан                                    | Лигнит                                                     |
| МЕЗОЗОЙ                         |                               |                                                                                   |                                                            |
| Меловая система                 |                               |                                                                                   |                                                            |
| 1955                            | Бойцова Е.П., Михайлов Б.М.   | Между р. Шет-Иргиз и балкой Ащи-Сай (апт—альб), Казахстан                         | Глины с большим количеством углистых растительных остатков |
| 1956                            | Михайлов Б.М.                 | Тургайский буроугольный бассейн, п. Качар (сеноман), Казахстан                    |                                                            |
| 1972                            | Пономаренко З.К., Шилин Т.В.  | Кокчетавский массив и Прииртышье (апт—альб), Казахстан                            |                                                            |
| 1999                            | Жерихин В.В., Есков К.Ю.      | хребет Каржантау в районе Чимкента, (Шымкента), Казахстан                         | Шишка                                                      |
| Юрская система                  |                               |                                                                                   |                                                            |
| 1967                            | Николаев Н.Л.                 | Ангренское буроугольное месторождение, Узбекистан                                 | Уголь                                                      |
| 2006                            | Агибаева Л.М.                 | Карагандинский угольный бассейн, михайловская свита, федоровский пласт, Казахстан | Бурый уголь                                                |

но-желтого цвета, с ароматичным запахом, собиралась по берегам Каспийского моря туркменами под видом янтаря и употреблялась для заживления ран” [Аль-Бируни, 1963, с. 471].

Россыпи **палеогенового возраста**, содержащие включения ископаемых смол, наиболее широко распространены в пределах исследуемой территории. В 1936 г. при гидрогеологических исследованиях, проводившихся Казахстанским геологическим трестом вдоль трассы железной дороги

Акмолинск-Павлодар, на левом берегу р. Чидерты (Шыдерты или Карасу), были встречены “янтареносные” глины [Афанасьев, 1938]. Пласты смолоносных глин представлены пластичной глиной оливково-зеленого цвета, книзу переходящей в черную. В подошве пласт глины переходит в торфянистую массу с остатками древесины. Мощность смолосодержащих отложений – 2.8 и 4.1 м, глубина залегания достигает 13.5 и 35.4 м. Б.Л. Афанасьев [1938] по находкам *Taxoxylona*, а ранее и ряд других исследователей – Н.Г. Кассин [1929],



**Рис. 1.** Места находок ископаемых смол Средней Азии.

1 – Кудайколь; 2 – Левый берег р. Шидерты; 3 – р. Иртыш к югу от Павлодара; 4 – Жиланчинский буроугольный бассейн (Яр-куе, Балаттам, Балга, р. Улы-Жиланшык); 5 – Северо-западное побережье Аральского моря (Казахстан) (5.1 – северный берег залива Кумсуат; 5.2 – западный берег залива Кумсуат; 5.3 – скважины, в кернах которых отмечена ископаемая смола); 6 – Западное побережье Аральского моря (Узбекистан) (6.1 – мыс Дуана; 6.2 – колодец Кинтыкче; 6.3 – залив Аджибай); 7 – п. Качар; 8 – между р. Шет-Иргиз и балкой Ащи-Сай; 9 – Кокчетавский массив и Прииртышье (леньковская свита); 10 – Смола в шишке (хребет Каржантау в районе Чимкента); 11 – Карагандинский угольный бассейн (михайловская свита); 12 – Ангренское буроугольное месторождение.

а – район бывшего залива Кумсуат, фото 2013 г. <http://www.vatskel.com/2013/12/25/po-dnu-sarmatskogo-morja-chast-3/>; б – карта Аральского моря на 2006 г.

Г.Е. Быков, К.Н. Пестровский считали, что “янтареносные” глины приурочены к отложениям неогенового возраста (миоцен, частично плиоцен), но К.В. Никифорова [1953], выделив вторую свиту континентальных отложений Павлодарского Прииртышья, представленную шоколадными глинами и песками с пиритом, ярозитом, гипсом, с большим количеством “янтаря”, растительных остатков и несколькими прослоями лигнита, относит эти отложения к среднему и верхнему олигоцену.

Смолоносные глины были встречены и в других местах долины р. Чидерты (на глубине 3–4 м). Кусочки “янтаря” (размером 0.5–1.5 см в поперечнике) прозрачны, но имеют красноватую корочку, некоторые из них под коркой имеют молочно-белую массу с раковистым изломом. Основываясь исключительно на внешнем виде смол, найденные кусочки Б.Л. Афанасьев диагностировал как сукцинит [Афанасьев, 1938].

Накоплению смол в олигоцене Павлодарского Прииртышья благоприятствовало произрастание хвойных деревьев (*Pinus*, *Picea*, *Cupressaceae*, *Abies*). Наличие прослоев лигнита указывает на озерное или пойменное происхождение основной массы пород этой свиты [Никифорова, 1953].

Кроме того, мелкие кусочки ископаемой смолы встречаются совместно с пиритом, марказитом и ярозитом в верхнеолигоценовых лигнитах Жиланчинского буроугольного бассейна (Яр-куе (Жаркуйе), Балаттам, Балга, в бассейне р. Улы-Жиланшык) [Бунина, Волкова, 1973] и в бассейне р. Иртыш к югу от Павлодара в глинах чиликтинской свиты (средний олигоцен) [Антипко, 1957].

Самые крупные проявления ископаемых смол на территории Средней Азии – россыпи, расположенные на территориях, в 1965 г. представлявших собой северо-западное побережье Аральского моря (Казахстан), где они впервые были найдены Н.М. Великим [1974, 1975] в современных пляжевых песках залива Кумсуат и в залежах лиг-

нитов коржиндинской свиты (олигоцен, рюпельский ярус), вскрытых скважинами; а также — западное побережье Аральского моря (Узбекистан) (см. рис. 1).

В пляжевые пески залива Кумсуат смола попала в результате размыва на подводном склоне вмещающих ее лигнитов и лигнитовых глин, относящихся к так называемой тургайской серии. В углистых отложениях выявлено несколько смолосодержащих горизонтов. Форма выделения смолы — кусочки натечной или неправильной формы с неровной, шероховатой поверхностью. Размер зерен достигает  $8 \times 3,5 \times 2$  см. По цвету выделены три разновидности смол: желтый, лимонно- и оранжево-желтый. Мощность смолосодержащих отложений — от 0,5 до 12 м, глубина их залегания достигает 85 м и более [Великий, 1974, 1975].

В 1973 г. на западном побережье Аральского моря в современных пляжевых песках залива Аджибай (Узбекистан) были найдены единичные зерна ископаемой смолы хорошо отполированных, размер которых в основном  $2 \times 3$  мм, в отдельных случаях достигая  $6 \times 7$  мм [Ишниязов, Баскакова, 1980]. В 1974 г. севернее мыса Дуана (Узбекистан), примерно в 35–40 м от уреза воды обнаружено одно зерно ископаемой смолы 1,5 см длиной и 1,2 см шириной, лимонно-желтого цвета. Следует отметить, что около мыса Дуана выходы смолоносных лигнитов не наблюдались, вероятно, зерно было выброшено на пляж во время шторма в результате размыва материнских смолоносных пород подводного берегового склона.

В 1978 г. на западном побережье Аральского моря при изучении разрезов обнаженных береговых чинков со стороны пляжа, в районе колодца Кинтыкче (100 км севернее мыса Актумсук), в лигнитах верхнего олигоцена было обнаружено скопление ископаемых смол, приуроченных к линзам угля толщиной от 5 до 20 см и протяженностью 10 м. Мощность смолосодержащего пласта лигнита 0,8–1,0 м.

М.А. Баскаковой и Д.Л. Ишниязовым [1983] были выделены две цветовые разности ископаемых смол — лимонно- и оранжево-желтая, на основе их морфологических особенностей и некоторых физических свойств ими было сделано заключение, что данные ископаемые смолы схожи с балтийским сукцинитом.

Накоплению смол в олигоцене Приаралья благоприятствовали произраставшая здесь смолоносная растительность (*Pinus*, *Picea*, *Cedrus*, *Tsuga*, *Abies*, *Taxodiaceae*), свойственная субтропическому влажному климату, и мелкозаливные фации (участки мелководных зарастающих лагун, заливов и заболоченных площадей) [Великий, 1975].

Россыпи **неогенового возраста** известны в Павлодарской области Казахстана (см. табл. 1). Пер-

вое упоминание о находках ископаемых смол на данной территории можно встретить в работе Л.А. Соколовского [1845, с. 209], отметившего, что “в урочище Худай-куль ... между кусками угля, находимы были небольшие зерна янтаря”. Через полвека, проводивший исследование этой части киргизской степи А.А. Краснопольский, ссылаясь на эту статью, добавил, что янтарь встречается “в синеовато-серой глине близ этого озера [Худай-куль]” [Краснопольский, 1895, с. 59]. Худайкольское (Худайкульское), проявление ископаемых смол расположено к юго-западу от Павлодара и к востоку от Экибастуза (см. рис. 1). Оно сложено неогеновыми (плиоценовыми) серыми или белыми кварцевыми слоистыми песчаниками, нередко слюдястыми. В песчаниках встречаются линзы лигнита, древесных стволов, стеблей растений, а также включения ископаемых смол [Кассин, 1929].

Таким образом, приведенный обзор убедительно показывает достаточно широкое распространение находок ископаемых смол в пределах территории Средней Азии — практически неизученного в этом смысле, географически обособленного от других смолоносных провинций региона. Находки приурочены к отложениям довольно широкого возрастного диапазона — от юры до неогена. Изученные лучше других, вмещающие смолы верхней части коржиндинской свиты нижнего олигоцена, судя по их сопряженности с ниже лежащими морскими отложениями, горизонтальной слоистости, наличию марказита, формировались в весьма спокойных, застойных условиях, характерных для фаций мелких заливов. Видовая принадлежность ископаемых смол либо не определена, либо отдельными авторами считается, что эти смолы являются янтарем-сукцинитом [Афанасьев, 1938; Ишниязов, Баскакова, 1980].

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являются образцы ископаемых смол, найденные в пляжевых осадках на северо-западном берегу Аральского моря (залив Кумсуат, Казахстан) и западном берегу Аральского моря (залив Аджибай, Узбекистан) (рис. 2). Это единственные ископаемые смолы Средней Азии, которые в настоящее время доступны непосредственному изучению. Кроме того, нами изучался классический балтийский янтарь — сукцинит (пос. Янтарный, Калининградская область, Россия), поскольку ранее рядом авторов, сделанные в Средней Азии находки, без достаточных, на наш взгляд, оснований были отнесены к янтарю (сукциниту).

Наиболее результативными методами изучения молекулярной структуры ископаемых смол являются спектроскопические методы, прежде всего — инфракрасная спектроскопия (ИКС).



**Рис. 2.** Образцы ископаемых смол, исследованных в работе.

а – МБ-055, западное побережье Аральского моря, залив Аджибай (Узбекистан), б – АБ-044, п. Янтарный (Калининградская обл., Россия), в – МБ-054, северо-западный берег Аральского моря, залив Кумсуат (Казахстан).

ИК-спектры поглощения изученных образцов смол получены в Институте геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар, Россия). Образцы предварительно перетирали с бромидом калия, при помощи пресса изготавливали таблетки, которые исследовали на ИК-Фурье спектрометре “Инфралюм ФТ-801” фирмы “Люмэкс-Сибирь” (Россия) в диапазоне  $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ , с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$ , числом сканирований 32. Для ископаемых смол Приаралья выполнено два анализа, что связано с малым числом и большой редкостью образцов, для балтийского сукцинита таких определений в нашем распоряжении имеется несколько десятков, в работе представлен типичный из них. Оптическую плотность полос (D) определяли методом базисных линий по высоте пиков. Оптическая плотность – это безразмерная величина, равная десятичному логарифму отношения потока излучения  $F_0$ , падающего на слой вещества, к потоку прошедшего излучения  $F$ , ослабленного в результате поглощения и рассеяния:  $D = \lg(F/F_0)$ . Интерпретация полученных ИК-спектров проводилась с использованием справочных материалов [Беллами, 1971] и публикаций по ИК-спектроскопии ископаемых смол [Савкевич, 1970; Beck, 1986; Kosmowska-Ceranowicz, 1999; Богдасаров, 2009, 2017].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Физические свойства и химический состав.

В табл. 2 приведены сравнительные данные по ископаемым смолам Приаралья [Баскакова, Иш-

ниязов, 1983; Богдасаров, 2007] и сукцинита [Савкевич, 1970; Богдасаров, 2009, 2017].

Среди смол Приаралья по цвету выделяют всего две разновидности: лимонно-желтую и оранжево-желтую, причем густота окраски смол зависит от степени их окисления. В тонких пластинках цвет смол бледно-желтый до бесцветного. Поверхность зерен часто присыпана черным углистым веществом. Реже встречаются зерна, покрытые буровато-серой глинистой корочкой. Блеск смолистый до стеклянного [Баскакова, Ишниязов, 1983; Богдасаров, 2007].

Окраска сукцинита варьирует в гораздо более широких пределах – от всевозможных оттенков желтого цвета до почти красного, коричневого и бурого, а прозрачность – от прозрачной до непрозрачной [Богдасаров, 2009, 2017]. Поэтому цвет и прозрачность не могут являться хоть сколько-нибудь надежным критерием для видовой диагностики ископаемых смол.

Показатель преломления приаральских ископаемых смол колеблется в больших пределах. Более чистые разновидности пластинок (по-видимому, с внутренней стороны зерен) имеют средний показатель преломления 1.527. У окисленных же разновидностей (оранжево-желтых) он колеблется в пределах 1.534–1.546. Для сукцинита этот показатель находится в том же диапазоне [Богдасаров, 2007, 2009, 2017].

Изучение механических свойств ископаемых смол Приаралья [Богдасаров, 2007] – дает суще-

**Таблица 2.** Сравнение физических свойств и химического состава ископаемых смол Приаралья и сукцинита Прибалтики

| Цвет                                                                                          | Элементный состав,<br>мас. % |       |       | Микро-<br>твёрдость,<br>кг/мм <sup>2</sup> | Хрупкость, г | Показатель<br>преломления | Растворимость, % |        |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-------|-------|--------------------------------------------|--------------|---------------------------|------------------|--------|-------|
|                                                                                               | С                            | Н     | N     |                                            |              |                           | спирт            | бензол | эфир  |
| Ископаемые смолы Приаралья*                                                                   |                              |       |       |                                            |              |                           |                  |        |       |
| Оранжево-желтый,<br>непрозрачный                                                              | 77.67                        | 10.48 | 5.94  | 28.5—34                                    | 50           | 1.534—1.546               | 4.1              | 1.6    | 3.1   |
| Лимонно-желтый,<br>прозрачный                                                                 | 76.91                        | 9.89  | 14.11 |                                            |              | 1.527                     | 3.1              | 1.5    | 3.6   |
| Сукцинит**                                                                                    |                              |       |       |                                            |              |                           |                  |        |       |
| От желтого, красного<br>до коричневого. Прозрач-<br>ность: от прозрачного<br>до непрозрачного | 78.75                        | 10.25 | 0.17  | 26—30                                      | <200         | 1.538—1.543               | 20—25            | 9.8    | 18—23 |

Примечание. \* – данные [Баскакова, Ишниязов, 1983; Богдасаров, 2007], \*\* – данные [Савкевич, 1970; Богдасаров, 2009, 2017].

ственно больше информации об их систематической принадлежности. Микротвердость ископаемых смол колеблется в пределах 28.5–34.0 кг/мм<sup>2</sup>. Излом большинства разновидностей неровный, раковистый. Число хрупкости равно 50 г. У некоторых разновидностей небольшие сколы отмечаются уже при нагрузке в 30–40 г, в то время как у сукцинита она превышает 200 г [Богдасаров, 2009, 2017].

По растворимости в органических растворителях, смолы очень своеобразны. Приаральские смолы плохо растворяются как в спирту, так и в эфире и еще хуже в бензоле [Баскакова, Ишниязов, 1983; Богдасаров, 2007], в отличие от сукцинита, который лучше растворяется в этих растворителях [Савкевич, 1970; Богдасаров, 2009, 2017] (см. табл. 2). Эти различия отражают их разное химическое строение, так как каждая составная часть смолы (терпены<sup>1</sup>, смоляные кислоты<sup>2</sup>, резены<sup>3</sup> и т.д.) в силу разных химических свойств должна обладать различной растворимостью.

<sup>1</sup> Терпены – углеводороды, имеющие общую формулу (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>, где n > 2, имеющие углеродный скелет изопрена и содержащиеся в смоле хвойных растений и во многих эфирных маслах.

<sup>2</sup> Смоляные кислоты – карбоновые кислоты, преимущественно фенантренового ряда с общей формулой C<sub>19</sub>H<sub>27–31</sub>COOH.

<sup>3</sup> Резены – химически инертные вещества, принадлежащие к сесквитерпенам, дериватам нафталина.

Определенное затруднение в интерпретации полученных М.А. Баскаковой и Д.П. Ишниязовым [1983] результатов вызывают приводимые ими данные по элементному составу ископаемых смол Приаралья. Содержание основных компонентов – углерода и водорода составляет для лимонно-желтых разновидностей смол, соответственно, 76.91% и 9.89%, а для оранжево-желтых – 77.67% и 10.48%. Гораздо более серьезные различия наблюдаются по содержанию азота и кислорода. Согласно приведенным данным, содержание азота составляет для лимонно-желтых разновидностей смол 14.11%, а для оранжево-желтых 5.94%, при этом содержание кислорода не указано вовсе. По всей видимости, данные по азоту, представляют собой вычисленную по разности сумму содержания в образцах азота и кислорода. Интересно также полное отсутствие в образцах серы, довольно часто отмечаемой в ископаемых смолах [Богдасаров, 2009, 2017].

Естественно, что в пределах одной группы генетически и химически родственных соединений не может быть больших различий в комбинации углерод/водород, поэтому у сукцинита (см. табл. 2) мы можем наблюдать практически схожий элементный состав [Богдасаров, 2009, 2017].

Таким образом, по цвету, показателю преломления, в определенной степени по содержанию

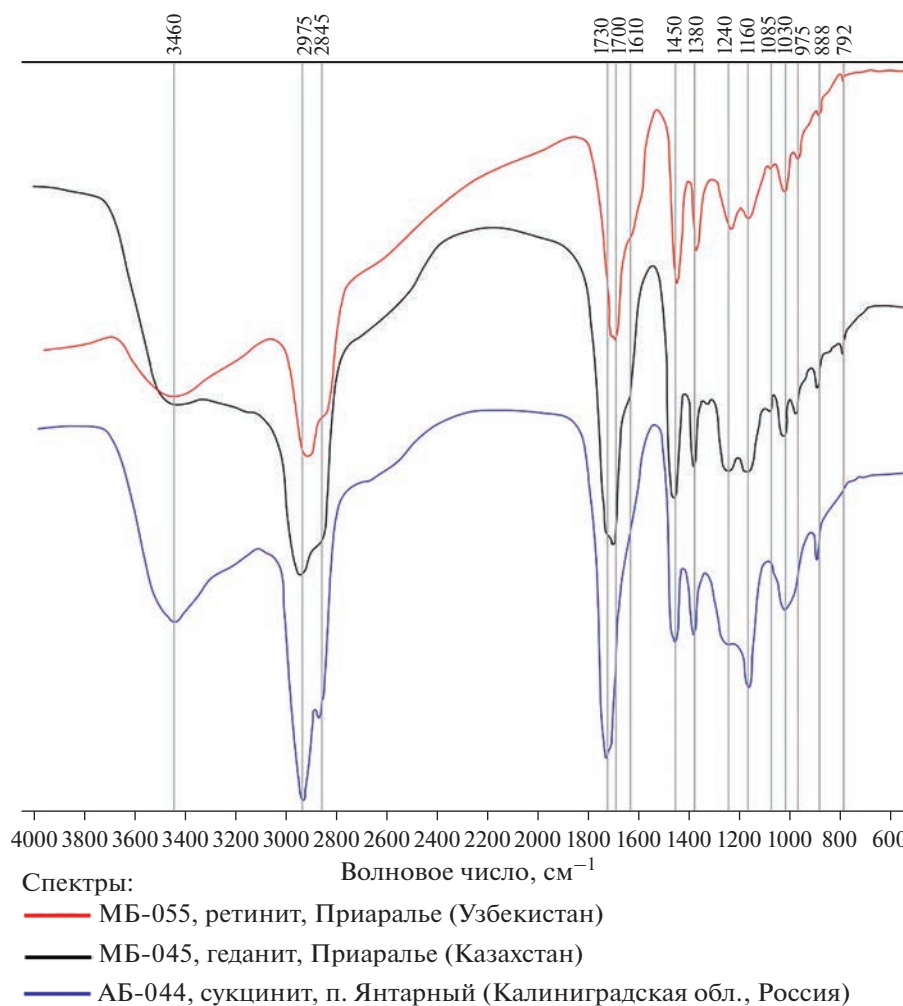


Рис. 3. ИК-спектры исследованных ископаемых смол.

углерода и водорода смолы Приаралья действительно напоминают янтарь (сукцинит), однако все указанные признаки можно использовать лишь для первичной, но не видовой диагностики ископаемых смол. При этом, следует особо отметить, что отнесение их к сукциниту (относящемуся к группе вязких смол) неправомерно хотя бы потому, что они обладают высокой хрупкостью (см. табл. 2).

**Молекулярная структура.** Рассмотрение полученных ИК-спектров ископаемых смол Приаралья (рис. 3) показало, что трудно различимые по оптическим характеристикам и химическому элементному составу смолы, четко обособляются на два вида, отличающиеся характерными особенностями спектров (табл. 3).

Первый вид (см. рис. 2, МБ-054) отличается от второго (см. рис. 2, МБ-055) различной интенсивностью полос поглощения при 1700, 1230, 1160,

1085, 975, 888  $\text{см}^{-1}$ . На ИК-спектре первого вида характерным является одинаковая интенсивность полос поглощения карбоксильных (при 1230  $\text{см}^{-1}$ ) и сложноэфирных групп С—О (при 1160  $\text{см}^{-1}$ ) и более интенсивные полосы поглощения экзоциклической связи  $>\text{C}=\text{CH}_2$  (при 888  $\text{см}^{-1}$ ), групп С—О в спиртах (полоса при 1085  $\text{см}^{-1}$ ) и связей типа  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$  (при 792  $\text{см}^{-1}$ ), причем данная полоса отсутствует на ИК-спектре сукцинита, как и полоса С—О спиртов.

Для ИК-спектра второго типа (МБ-055) характерно разное соотношение С—О карбоксильных и сложноэфирной групп (в области 120 и 1160  $\text{см}^{-1}$ ) с максимумом при 1240  $\text{см}^{-1}$ , слабая интенсивность группы С—О в спиртах (полоса при 1085  $\text{см}^{-1}$ ). Полосы при 888  $\text{см}^{-1}$  и при 792  $\text{см}^{-1}$  проявляются также значительно слабее.

Таблица 3. Структурные различия ископаемых смол Приаралья и сукцинита

| Номер образца/<br>Место отбора                                  | Цвет                                      | Химические<br>составляющие                | Содержание химических групп в структуре<br>ископаемых смол, волновое число, см <sup>-1</sup> |               |          |                           |                           |               |                                                  |                        |          | Разновидность |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|----------|---------------------------|---------------------------|---------------|--------------------------------------------------|------------------------|----------|---------------|
|                                                                 |                                           |                                           | алифатические                                                                                | C=C аром 1610 | O—H 3460 | C=O кислот/<br>C=O эфиров | C—O кислот/<br>C—O эфиров | C—O вторичных | R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> C=CHR <sub>3</sub> | >C=CH <sub>2</sub> 888 | S=O 1030 |               |
| МБ-054<br>Казахстан                                             | Лимонно-<br>желтый,<br>прозрачный         | Лабдановый<br>скелет                      | 5.03                                                                                         | 0.24          | 0.89     | 1.04/<br>0.83             | 0.45/<br>0.46             | 0.25          | 0.24                                             | 0.17                   | 0.30     | Геданит       |
| МБ-055<br>Узбекистан                                            | Оранжево-<br>желтый,<br>непро-<br>зрачный | Абиетиновый<br>и пимарано-<br>вый скелеты | 4.88                                                                                         | 0.17          | 0.43     | 0.45/<br>0.21             | 0.21/<br>0.16             | 0.10          | 0.09                                             | 0.04                   | 0.15     | Ретинит       |
| АБ-044<br>п. Янтарный<br>(Калинин-<br>градская<br>обл., Россия) | Светло-<br>желтый                         | Лабдановый<br>скелет                      | 4.17                                                                                         | —             | 0.32     | 0.85/<br>0.97             | 0.36/<br>0.50             | —             | —                                                | 0.14                   | 0.25     | Сукцинит      |

Примечание. В таблице указана оптическая плотность для различных групп, в том числе для алифатических групп — сумма оптических плотностей полос при 2975, 2845, 1450, 1380 см<sup>-1</sup>.

Преобладающей полосой для смол Приаралья, в отличие от сукцинита является полоса валентных колебаний связи C=O карбонильной группы кислот при 1700 см<sup>-1</sup>. Также, для смол Приаралья характерно наличие плеча при 1610 см<sup>-1</sup> поглощения связей C=C ароматических соединений, что не наблюдается на ИК-спектре сукцинита. Считается, что ароматические структуры являются продуктами диагенеза терпеновых углеводородов [Орлов, Успенский, 1936].

Отличительной чертой спектров сукцинита является наличие так называемого “балтийского зубца” [Савкевич, 1970; Богдасаров, 2009, 2017] присутствие широкого плеча при 1250 см<sup>-1</sup> в сочетании с острым пиком 1160 см<sup>-1</sup>. Для всех изученных ископаемых смол характерно наличие полосы при 1030 см<sup>-1</sup> связей S=O сульфоксидных групп, перекрывающейся полосой C—O фенольных гидроксидов.

Основные изменения в составе функциональных групп были рассчитаны методом базисных линий по оптической плотности полос (D) и представлены в табл. 3. Значение суммы оптиче-

ской плотности для алифатических групп показывает, что группы CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH являются основным структурным элементом ископаемых смол, что вполне согласуется с элементным составом. Образец МБ-054 имеет довольно значительные значения оптических плотностей кислотных, эфирных, гидроксильных, сульфоксидных групп. Выявленная особенность находит подтверждение в элементном составе и свидетельствует о том, что данный образец более окисленный, чем другие изученные смолы. Это может быть связано с первичной окисленностью гуминовыми кислотами, которые присутствуют в угленосной толще на стадиях диа- и раннего катагенеза.

Полученные спектроскопические результаты дают основание провести видовую диагностику изученных разновидностей ископаемых смол Приаралья. Исследуемая смола первого вида по спектральным признакам близка к геданиту, вторая — к ретиниту. Эти разновидности смол имеют разную химическую составляющую. Геданит состоит главным образом из полимеров и сополи-

меров дитерпеновых карбоновых кислот лабданового типа [Anderson et al., 1992], но, в отличие от сукцинита, имеющего тот же скелет, он не содержит янтарную кислоту, что и придает ему свойство хрупкости. Ретинит относится к семейству смол, которые не имеют полимерной структуры [Streibl et al., 1976] и обладает трициклическим углеродным скелетом дитерпеновых карбоновых кислот, таких как абиетиновая, изопимаровая и пимаровая.

По современным представлениям [Богдасаров, 2009, 2017], образование хрупких смол, в отличие от вязких, осуществляется в анаэробной восстановительной обстановке, существовавшей в пределах заболоченных почв и торфяников. По данным палеогеографических реконструкций [Великий, 1975; Ясаманов, 1978; Ахметьев, 1993] на территории Приаралья в олигоценовое время были распространены леса так называемого тургайского типа, характеризующиеся преобладанием растительности сосново-таксодиево-широколиственного состава с участием субтропических и прибрежных форм. Подобный состав свойственен влажным, часто заболоченным площадям, а широкое развитие сосновых и таксодиевых, особенно болотных кипарисов считается руководящим признаком смолоносности этих лесов. Вполне естественно предполагать, что какая-то часть деревьев после гибели захоронялась в болотах и тем самым попадала в восстановительную обстановку. Свидетельством тому служит также полное отсутствие окисленной корки на ископаемых смолах Приаралья, в отличие от изученного образца сукцинита. Химизм этого процесса определялся условиями формирования бурых углей: доминируют реакции, характеризующиеся еще А. Чирхом и Е. Стоком [Tschirch, Stock, 1933] как авторедукция, первичные смоляные кислоты подвергаются декарбоксилированию и гидратации. В такой обстановке не было условий для образования янтарной кислоты и ее эфиров. Указанные обстоятельства привели к образованию в Приаралье хрупких разновидностей ископаемых смол.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показывают, что ископаемые смолы Средней Азии приурочены к отложениям широкого возрастного диапазона — от юры до неогена. Используя приведенный в первой части работы обзор, необходимо провести специализированные поисково-ревизионные работы, с целью новых находок смол в указанных районах их распространения, поскольку они несомненно требуют своего дальнейшего изучения,

а также пополнения музейных коллекций, так как смолы данного региона отсутствуют в перечне многих известных коллекций в России, включая сборы ПИН РАН.

Лучше других изучены олигоценовые смолы Приаралья. Полученные результаты позволяют отнести их к группе хрупких смол. Впервые показано, что ископаемые смолы Приаралья разнообразны по спектрометрическим признакам. Выделены две разновидности — геданит и ретинит; они не могут служить сырьем для ювелирной промышленности, но могут рассматриваться как ценное химическое сырье. Эти янтареподобные смолы характеризуются разной молекулярной структурой и янтарем (сукцинитом) не являются. Поэтому, при промышленной оценке смолоносности данной территории должна предшествовать работа по диагностике сырья.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в соответствии с темой госзадания Геологического института РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Агибаева Л.М. О биоминеральном и органоминеральном сырье Казахстана // Изв. АНА РК. Сер. геол. 2006. № 3. С. 43—45.
- Аль-Бируни А.Р. Собрание сведений для познания драгоценностей. Минералогия. Л.: АН СССР, 1963. 518 с.
- Антипко Б.Е. Стратиграфия третичных континентальных отложений северного и восточного склонов Казахского мелкосопочника // Тр. Международного совещания по разработке унифицированных стратиграфических схем Сибири 1956 года // Доклады по стратиграфии мезозойских и кайнозойских отложений. Л., 1957. С. 236—241.
- Афанасьев Б.Л. Янтарь в Казахстане // Разведка недр. 1938. № 7. С. 17—19.
- Баскакова М.А., Ишниязов Д.П. Приаральский янтарь // Записки Узбекского отделения Всесоюзного минералогического общества. 1983. № 36. С. 76—77.
- Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.
- Богданова М.В., Волкова И.Б., Воронцов В.В., Ковальчук Г.М. История нижнемезозойского угленакпления на территории Карагандинского бассейна // История нижнемезозойского угленакпления в Казахстане. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 5—118.
- Богдасаров М.А. Ископаемые смолы Северной Евразии / Автореф. дисс. ... доктора геол.-мин. наук: 25.00.01. Минск: Беларус. научно-исслед. геологоразведочный институт, 2009. 46 с.
- Богдасаров М.А. Проблема образования янтаря и других ископаемых смол // Геолого-минералогический

- вестник Криворожского технического университета. 2006. № 2(16). С. 18–26.
- Богдасаров М.А.* Янтареподобные ископаемые смолы Приаралья: физико-химические особенности и сравнительный анализ // *Geologiya va mineral resurslar*. 2007. № 1. С. 33–38.
- Богдасаров М.А.* Янтарь и другие ископаемые смолы Евразии / 2-е изд., перераб. и доп. Брест: БрГУ, 2017. 216 с.
- Бойцова Е.П., Михайлов Б.М.* Мезозойские отложения // Геология юго-западной части Тургайского прогиба. М.: Госгеолтехиздат, 1955. С. 50–75.
- Бувалкин А.К.* Юрские отложения Восточного Казахстана (палеотектоника, палеогеография и угленосность). Алма-Ата: Наука КазССР, 1978. 164 с.
- Бунина М.В., Волкова Н.М.* Жиланшикский буроугольный бассейн // Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. 5. Угольные бассейны и месторождения Казахстана. Кн. 2. Угольные бассейны и месторождения мезо-кайнозойского возраста. М.: Недра, 1973. С. 307–318.
- Великий Н.М.* Находки янтаря на северо-западном побережье Аральского моря // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 5. С. 1163–1167.
- Великий Н.М.* Перспективы выявления россыпей янтаря в Северо-Западном Приаралье // Вестник АН КазССР. 1974. № 11. С. 64–65.
- Вернадский В.И.* Философские мысли натуралиста. М.: Наука, 1988. 520 с.
- Григорьев Д.П.* Основные проблемы минералогии // Зап. ВМО. 1943. Ч. 72. № 2. С. 444–456.
- Ишниязов Д.П., Баскакова М.А.* О находке янтаря на западном побережье Аральского моря // Узбекский геологический журнал. 1980. № 4. С. 86–97.
- Кассин Н.Г.* Очерк гидрогеологии северо-восточной части Казахстана и прилежащих к нему частей Сибирского края. Л.: Геолком, 1929. 48 с. (Подземные соды СССР. № 10. Казахская АССР. Вып. 1)
- Краснопольский А.А.* Геологические исследования в Киргизской степи: Краткий предварительный отчет // Горный журнал. 1895. № 7. С. 33–64.
- Лазаренко Е.К.* Курс минералогии. М.: Высшая школа, 1963. 462 с.
- Мартиросян О.В.* Факторы и механизмы структурной эволюции органических минералов и минералоидов. Екатеринбург: УрО РАН, 2012. 241 с.
- Михайлов Б.М.* Некоторые литологические особенности меловых и третичных отложений Тургайского прогиба // Труды Межведомственного совещания по разработке унифицированных стратиграфических схем Сибири // Доклады по стратиграфии мезозойских и кайнозойских отложений. Л.: Гостоптехиздат, 1956. С. 35–36.
- Муратов В.Н.* Опыт построения генетической классификации органических минералов // Вестник ЛГУ. Сер. Геология и география. 1961. Вып. 3. С. 125–139.
- Никифорова К.В.* Геоморфология и геологическое строение Прииртышской впадины // Тр. ИГН АН СССР. Вып. 141. Геол. сер. № 58. 1953. С. 3–33.
- Николаев Н.Л.* Декоративные камни Узбекистана. Ташкент: АН УзССР, 1967. 83 с.
- Орлов Н.А., Успенский В.А.* Минералогия каустобиолитов. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1936. 198 с.
- Осколков В.А.* Копалы и их применение // Разведка недр. 1938. № 8/9. С. 6–11.
- Пономаренко З.К., Шилин Т.В.* Меловая система // Геология СССР / Гл. ред. академик АН СССР А.В. Сидоренко // Т. 20. Центральный Казахстан. Ч. 1. Геологическое описание. Кн. 1. М.: Недра, 1972. С. 426–428.
- Савельев В.Ф.* О селеносодержащих обугленных растительных остатках из верхнемеловых осадочных пород одного района Средней Азии // Записки Узбекского отд. ВМО. 1964. № 16. С. 35–39.
- Савкевич С.С.* Янтарь. Л.: Недра, 1970. 190 с.
- Соколовский Л.А.* Геогностические замечания о северной части Баян-Аульского и Каркаралинского округов в Киргизской степи // Горный журнал. 1845. № 8. С. 175–218.
- Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза. Т. 1. Типы литогенеза и их размещение на поверхности Земли. М.: АН СССР, 1960. 212 с.
- Трофимов В.С.* Янтарь. М.: Недра, 1974. 183 с.
- Ферсман А.Е.* Драгоценные и цветные камни СССР // Избр. труды. М.: АН СССР, 1962. С. 37–39.
- Юшкин Н.П.* Биоминеральные взаимодействия: 42-е чтение им. В.И. Вернадского, 12 марта 2002 г. / Отв. ред. Э.М. Галимов. М.: Наука, 2002. 60 с.
- Anderson K.B., Winans R.E., Botto R.E.* The nature and fate of natural resins in the geosphere – II. Identification, classification and nomenclature of resinites // *Org. Geochem.* 1992. V. 18(6). P. 829–841.
- Andrée K.* Der Bernstein. Königsberg, 1937. 219 p.
- Beck C.W.* Spectroscopic investigation of amber // *Appl. Spectrosc. Rev.* 1986. V. 22. P. 57–110.
- Kosmowska-Ceranowicz B.* Succinite and some other fossil resins in Poland and Europe (deposits, finds, features and differences in IRS) // *Estudios del Museo de ciencias naturales de Alava.* 1999. V. 14. № 2. P. 73–117.
- Streibl M., Vašíčková S., Herout V., Bouška V.* Chemical composition of Cenomanian fossil resins from Moravia // *Collection Czechoslovakian Chemical Communications.* 1976. № 41. P. 3138–3145.
- Tschirch A., Stock E.* Die Harze (Resins). B. 1. Berlin: Borntraeger, 1933. 485 s.
- Zherikhin V.V., Eskov K.Yu.* Mesozoic and Lower Tertiary resins in former USSR // *Estudios del Museo de ciencias naturales de Alava.* 1999. V. 14. № 2. P. 119–131.

## Varieties of Fossil Resins of the West Central Asia and Features of Their Molecular Structure

O. V. Martirosyan<sup>1, \*</sup>, M. A. Bogdasarov<sup>2, \*\*</sup>

<sup>1</sup>*Geological Institute RAS, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

<sup>2</sup>*Pushkin Brest State University, bulvar Kosmonavtov, 21, Brest, 224016 Belarus*

*\*e-mail: mov@ginras.ru*

*\*\*e-mail: bahdasarau@gmail.com*

This article provides the first modern overview of fossil resin finds in West Central Asia — far beyond the traditional resin-bearing areas, both in Russia and in northern Western Europe. Based on little-known facts and random references scattered in the geological literature, the main locations of fossil resins have been revisited and described, and the level of their study has been assessed. Peculiarities of molecular structure of fossil resins of Priaralie using IR spectroscopy has been studied for the first time. It is shown that the resins of this region, previously described as amber (in modern understanding — succinite), are not such, but are represented by exclusively fragile varieties — retinite, gedanite and do not represent practical interest as jeweller raw material.

*Keywords:* fossil resins, placers, genesis, molecular structure, gedanite, retinite, West Central Asia.