

Том 69, Номер 6

ISSN 0016-7525
Июнь 2024



ГЕОХИМИЯ



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



НАУКА
— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 6, 2024

Изотопный состав серы в сульфидах и сульфатах из пород карбонатитовых комплексов девонской Кольской щелочной провинции <i>Е. Н. Козлов, Е. Н. Фомина, В. Н. Реутский, М. Ю. Сидоров</i>	497
Состав микробных сообществ цикла метана в верхних слоях донных осадков Карского моря <i>А. Л. Брюханов, В. С. Севастьянов, М. Д. Кравчишина, С. А. Воронаев, Н. В. Душенко, А. В. Кураков, В. Ю. Федулова</i>	511
Границы применимости понятия зрелости в органической геохимии. II взаимосвязь скоростей реакций разных типов <i>М. Б. Смирнов, Н. А. Ванюкова</i>	520
Исследование влияния различных факторов на рост кристаллов из раствора с помощью атомно-силовой микроскопии <i>Н. Н. Пискунова</i>	535
Потоки метана с поверхности эвтрофного болота: связь с гидрохимией болотных вод и изотопными характеристиками растворенного углерода <i>Е. А. Солдатова, В. Н. Колотыгина, Л. А. Кривенок, В. Иванов, Т. А. Кремлева</i>	549
Формирование газового, микроэлементного состава и растворенных органических веществ в железистых минеральных водах Западного Забайкалья <i>А. В. Украинцев, А. М. Плюснин, М. К. Чернявский</i>	562

УДК 552.3:550.42:546.22(470.21)

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ В СУЛЬФИДАХ И СУЛЬФАТАХ ИЗ ПОРОД КАРБОНАТИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ДЕВОНСКОЙ КОЛЬСКОЙ ЩЕЛОЧНОЙ ПРОВИНЦИИ

© 2024 г. Е. Н. Козлов^{a,*}, Е. Н. Фомина^a, В. Н. Реутский^b, М. Ю. Сидоров^a

^aГеологический институт Кольского научного центра (ГИ КНЦ) РАН
Россия, 184209, Апатиты, ул. Ферсмана, 14

^bИнститут геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения (ИГМ СО) РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр-кт академ. Коптюга, 3

*e-mail: kozlov_e.n@mail.ru

Поступила в редакцию 20.01.2024 г.

После доработки 29.02.2024 г.

Принята к публикации 05.03.2024 г.

Выполнено изучение изотопных характеристик серы барита из карбонатитов массива Салланлатва и сульфидов, преимущественно пирита и пирротина, из карбонатитов, фоскоритов и продуктов их контактового взаимодействия с вмещающими силикатными породами большинства карбонатитосодержащих комплексов девонской Кольской щелочной провинции (КЩП). Для некоторых комплексов (Озёрная Варака, Контозеро) такое исследование проведено впервые. Установлено, что для сульфидов из одного комплекса вариации $\delta^{34}\text{S}$ в большинстве случаев не превышают 4 ‰, однако если рассматривать всю Кольскую щелочную провинцию в целом, то диапазон вариаций $\delta^{34}\text{S}$ достигает 20 ‰. Это может быть объяснено спецификой эволюции карбонатитов и ассоциирующих с ними пород. Показано, что величина $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидах снижается от (1) карбонатитовых вулканитов Контозерского комплекса ($\delta^{34}\text{S}_{\text{ср.}} = -1.3$ ‰) через (2) карбонатиты и фоскориты Ковдора, Озёрной Вараки, Сокли и Салмагоры в сторону (3) пород Себлявры, Вуориярви и, наконец, карбонатитов Салланлатвы ($\delta^{34}\text{S}_{\text{ср.}} = -14.7$ ‰), в которых сульфиды отличаются от сульфидов прочих карбонатитов КЩП своими исключительно низкими значениями $\delta^{34}\text{S}$. Карбонатитовые вулканиты Контозера практически лишены какой-либо редкоземельной минерализации; для второй группы комплексов характерны карбонатиты, в которых минералы РЗЭ встречаются в аксессуарных количествах; в третьей группе комплексов широко распространены поздние разновидности карбонатитов, для многих из которых карбонаты РЗЭ являются породообразующими. Таким образом прослежена тенденция: чем обильней РЗЭ минерализация представлена в карбонатитах комплекса, тем ниже значение $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов карбонатитов и ассоциирующих с ними пород данного комплекса. При изучении карбонатитов Салланлатвы впервые для КЩП проведено исследование изотопного состава серы ассоциирующих пар барит-пирит. Показано, что изотопные характеристики серы соответствуют завершающему низкотемпературному (250–350 °С) этапу эволюции карбонатитового вещества в окисленных условиях, отвечающему параметрам кристаллизации барита. Учитывая то, что изученные образцы карбонатитов Салланлатвы являются эксплозивными брекчиями, окисленный состав флюидов может свидетельствовать об их фреатомагматической природе, т.е. формировании за счет взаимодействия внедрявшегося горячего вещества (расплава/флюида) с метеорными водами.

Ключевые слова: карбонатиты, сульфиды, сульфаты, изотопы серы, Кольская щелочная провинция

DOI: 10.31857/S0016752524060014, **EDN:** JBNWCS

ВВЕДЕНИЕ

Богатые разнообразными металлами флюиды, циркулирующие в магмато-гидротермальных системах, способствуют образованию широкого спектра экономически значимых рудных месторождений. Расшифровка происхождения и эволюции этих флюидов имеет решающее значение для понимания того, как формируются металлические ресурсы Земли. Одним из широко используемых современных инструментов для отслеживания этих процессов является анализ отношений стабильных

изотопов лёгких элементов, включая серу, форма и концентрация которой во флюиде во многом определяет вещественные характеристики самых разных геологических объектов. Это в полной мере справедливо и для щелочно-карбонатитовых систем, в которых с воздействием флюидов, богатых серой, связывают формирование, например, месторождений редкоземельных элементов (Cangelosi et al., 2019; Smith et al., 2018; Zhang et al., 2021; Zheng et al., 2021; Xie et al., 2015). Сера, в зависимости от степени окисления (от S^{2-} до S^{6+}), может существовать в различных состояниях (растворы,

расплавы, минералы, жидкости и газы) и участвовать во многих химических реакциях. В результате сера часто показывает большое изотопное фракционирование между сосуществующими серосодержащими минералами, что обеспечивает высокую информативность при изотопно-геохимических исследованиях (Kokh et al., 2020; Schauble, 2006; Seal, 2004). Как продемонстрировано в работе (Hutchison et al., 2020), щелочные магматические системы хорошо подходят для применения изотопного состава серы в качестве индикатора окислительно-восстановительных процессов, которые определяют минералогию руд и могут быть полезны для поиска и разведки. Кроме того, изотопный состав серы применим для мониторинга процессов эволюции магмы (например, фракционной кристаллизации) и дегазации магматических SO_2 и H_2S , оценки температуры, летучести кислорода, определения природы (магматической или гидротермальной) серосодержащих флюидов и исследования процессов метасоматического воздействия, оказываемого отделяющимися от карбонатитовых расплавов флюидами (Никифоров и др., 2006; Drüppel et al., 2006; Gomide et al., 2013; Yongfei, 1990). Изучение изотопных характеристик сосуществующих серосодержащих минералов дало ценнейшую петрологическую информацию о становлении некоторых карбонатитовых комплексов, например, Маунтин-Пасс, США (Mountain Pass; Mitchell, Krouse, 1975), бразильских комплексов Салитри, Тапира и Каталан (Salitre, Tapira, Catalão соответственно; Gomide et al., 2013), комплексов редкоземельного пояса Мянньин-Дэчан в Китае — Маонюпин, Мулочжай, Далуцао и Личжуан (Maoniuping, Muluozhai, Dalucao, Lizhuang соответственно; Zhang et al., 2021a), а также уникального месторождения РЗЭ Баян-Обо в Китае (Bayan Obo; Liu et al., 2018). Однако подобные исследования всё ещё немногочисленны.

Девонская Кольская щелочная провинция (КЩП) является одной из наиболее изученных щелочных провинций мира (Arzamastsev et al., 2001; Downes et al., 2005). Она привлекает внимание исследователей не только двумя крупнейшими агпайтовыми нефелин-сиенитовыми массивами Хибин и Ловозера, но и целым рядом щелочно-ультраосновных комплексов, многие из которых содержат карбонатиты. В фокусе предшествующих изотопных исследований карбонатитов КЩП в первую очередь оказались радиогенные (Sm-Nd, Rb-Sr, U-Pb) системы (Bell, Rukhlov, 2004; Downes et al., 2005; Dunworth, Bell, 2001; Kramm, 1993; Kramm et al., 1993; Lee et al., 2006; Verhulst et al., 2000; Wu et al., 2013; Zaitsev, Bell, 1995; Zaitsev et al., 2002). Был изучен изотопный состав благородных газов (Kozlov et al., 2021; Tolstikhin et al., 2002). Из легких элементов основное внимание уделено изотопным характеристикам углерода и кислорода (Дубинина и др., 2023; Demény et al., 2004; Fomina, Kozlov,

2021). Систематического изучения изотопного состава серы для КЩП до сих пор, к сожалению, не проведено. Отметим, что к настоящему моменту определены значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов из карбонатитов многих комплексов (Покровский, 2000; Bell et al., 2015; Mäkelä, Vartiainen, 1978). Настоящим исследованием мы расширяем информацию об изотопном составе серы сульфидных минералов карбонатитов, а также впервые представляем результаты определения $\delta^{34}\text{S}$ сульфатов. Задействованная при выполнении исследования коллекция каменного материала включает образцы семи комплексов и тем самым охватывает большинство комплексов девонской Кольской щелочной провинции, содержащих карбонатиты (Vulakh et al., 2004). Для двух комплексов (Озёрная Варака и Контозеро) изотопные характеристики серы сульфидов из карбонатитов получены впервые. Для карбонатитов Салланлатвы впервые определен изотопный состав серы сульфата (барита). Сопоставление полученных изотопных характеристик серы ассоциирующих баритов и пиритов позволило оценить температуру кристаллизации этих минералов, сделать выводы об окислительно-восстановительных условиях среды минералообразования и выдвинуть предположение о механизме формирования пород, содержащих данные минералы.

МАТЕРИАЛЫ

Для исследования была использована коллекция кернового материала, включающая породы щелочно-ультраосновных карбонатитовых комплексов Себляяр (5 образцов), Озёрная Варака (2 образца), Салмагора (3 образца), Салланлатва (7 образцов), Контозерского вулканоплутонического комплекса (11 образцов) и Хибинского агпайтового нефелин-сиенитового массива (5 образцов), а также коллекция штучных образцов пород щелочно-ультраосновного массива Ковдор (5 образцов) из фондов Музея геологии и минералогии имени И.В. Белькова при ГИ КНЦ РАН (рис. 1).

В рамках настоящего исследования были изучены как карбонатиты, так и ассоциирующие с ними фоскориты, а также породы, возникшие при контактовом взаимодействии карбонатитовых расплавов и более ранних силикатных пород. Здесь и далее под фоскоритами мы, вслед за Г.М. Якли с соавторами (Yaxley et al., 2022), подразумеваем породы, содержащие в различной пропорции апатит, магнетит и силикаты с преобладанием магния (в основном оливин, но также клинопироксен и флогопит) \pm кальцит и/или доломит, и тесно связанные с карбонатитами. В большинстве изученных образцов сульфидная минерализация представлена пиритом (*Pu*; рис. 2а), реже — пиротином (*Po*; рис. 2б), в единичных случаях — галенитом (*Gln*) и халькопиритом (*Ccp*). Комплекс Себляяр был охарактеризован тремя образцами

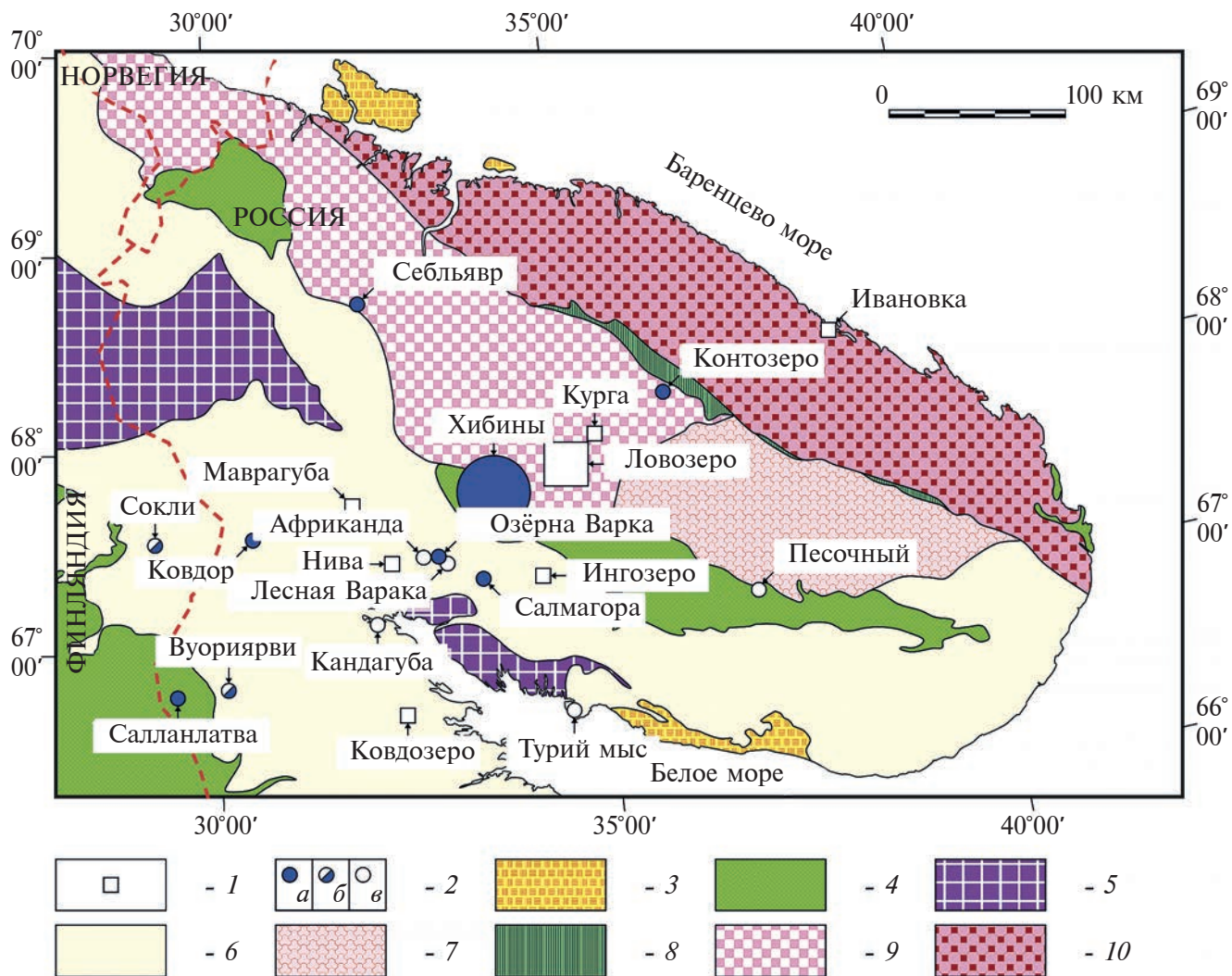


Рис. 1. Положение щелочных интрузий Кольской щелочной провинции на схематической геологической карте Кольского региона. Условные обозначения: 1 — комплексы КЩП без карбонатов (D); 2 — комплексы КЩП с карбонатами (a — изученные в настоящем исследовании, b — есть опубликованные данные по $\delta^{34}\text{S}$, v — нет данных по $\delta^{34}\text{S}$) (D); 3 — осадочные породы (PR₂); 4 — метаморфизованные вулканогенно-осадочные породы (PR₁); 5 — метаморфические породы Лапландского гранулитового пояса (AR₂-PR₁?); 6 — область преимущественного распространения амфиболитов и гнейсов блоков Беломорского, Инари и др. (AR₂-PR₁?); 7 — глиноземистые сланцы, гнейсы и щелочные граниты Кейвского блока (AR₂); 8 — зеленые сланцы, амфиболиты и гнейсы зоны Колмозеро-Воронья (AR₂); 9 — гнейсы и граниты Кольско-Норвежского блока (AR₂); 10 — гранито-гнейсы Мурманского блока (AR₂).

фоскоритов (*Pu* и *Po*), одним образцом кальцитового карбонатита (*Pu*) и одним образцом приконтактной силикатно-карбонатной породы (*Gln*). Озёрная Варака в настоящем исследовании представлена одним образцом среднезернистого кальцитового карбонатита (*Po*) и образцом фоскорита (*Pu*), Салмагорский массив — образцом мелкозернистого кальцитового карбонатита (*Pu*) и двумя образцами фоскоритов (*Po*). Из пород Контозерского вулканоплутонического комплекса были изучены, главным образом, образцы кальцитовых карбонатитов (преимущественно туфов и лав) с пиритом, а также один образец фоскоритов (*Pu*) и два — силикатно-карбонатных пород (*Po*). Так как изотопный состав сульфидов карбонатитов Салланлатвы

был представлен ранее в работе (Bell et al., 2015), в рамках настоящего исследования были изучены сульфиды лишь одного типичного образца сидеритового карбонатита данного массива. Основной фокус был перенесен с рядовых карбонатитов Салланлатвы на породы, которые предшественники именовали «эксплозивными брекчиями Салланлатвы» (Афанасьев, 2011). Необходимо уточнить, что по своим минералогическим и геохимическим характеристикам эти породы являются карбонатитами *sensu stricto*. В исследованных карбонатитах Салланлатвы помимо сульфидов (*Pu*) был изучен ассоциирующий с ними барит (рис. 2в). Сульфиды из карбонатитов массива Хибины также ранее изучались (Покровский, 2000; Bell et al., 2015).



Рис. 2. (а) Пирит в кальцитовом карбонатите массива Контозеро. (б) Пирит в кальцитовом карбонатите массива Себлявр. (в) Барит в ассоциации с пиритом из анкеритового карбонатита (эксплозивной брекчи) массива Салланлатва, изображение в обратно рассеянных электронах. Аббревиатуры: *Ap* — апатит, *Brt* — барит, *Chl* — хлорит, *Po* — пирротин, *Py* — пирит.

В опубликованных работах внимание было уделено галениту из поздних разновидностей — анкеритовых карбонатитов с РЗЭ минерализацией (Bell et al., 2015), а также изучению изотопного состава серы в смеси сульфидов из разнообразных карбонатитов, отобранных с различной глубины (Покровский, 2000). В настоящем исследовании акцент сделан на наиболее ранних мелкозернистых кальцитовых карбонатитах Хибин без РЗЭ минералов, причем сосуществующие в них пирит и пирротин анализировались отдельно. Коллекция проб пород комплекса Ковдор включила два образца кальцитовых карбонатитов (*Py* и *Po*), два образца фоскоритов (*Po* и *Scp*) и один образец карбонатно-силикатной приконтактной породы (*Py*).

МЕТОДЫ

Для исследования серосодержащие минералы были отобраны механическим путем с контролем чистоты отбора под биноклем. При работе с образцами карбонатитов Контозера и Салланлатвы отбор осуществлялся из предварительно раздробленных проб. Анализ изотопного состава серы ($\delta^{34}\text{S}$) проведён в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН на базе Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (Новосибирск). Пробоподготовка осуществлялась по методике, предложенной в работе (Han et al., 2002). Образец сульфида/сульфата (от 1.5 до 3 мг) смешивали с пентаксидом ванадия (V) и толчёным кварцем в пропорции 1:10:10 и помещали в реактор из плавленого кварца. Реактор откачивали до давления 10^{-4} Па и проводили дегазацию пробы при температуре 450 °С в течение 30 минут. Затем пробу вакуумировали и выдерживали при температуре 850 °С в течение 30 минут. В результате происходило полное окисление серы образца до SO_2 . Определение отношений стабильных изотопов серы проводили с использованием газового изотопного масс-спектрометра Delta V Advantage (Thermo Finnigan, Германия) в режиме двойного напуска. Процедуру подготовки проб и масс-спектрометрических

измерений контролировали набором образцов стандартного изотопного состава: IAEA-S-1 (сульфид серебра, $\delta^{34}\text{S} = -0.3 \text{ ‰}$), IAEA-S-2 (сульфид серебра, $\delta^{34}\text{S} = +22.7 \text{ ‰}$), IAEA-S-3 (сульфид серебра, $\delta^{34}\text{S} = -32.3 \text{ ‰}$) и NBS-127 (барит, $\delta^{34}\text{S} = +20.3 \text{ ‰}$), а также лабораторных стандартов. Воспроизводимость значений $\delta^{34}\text{S}$ была не хуже 0.2 ‰ (2 σ). Величины $\delta^{34}\text{S}$ приведены относительно стандарта VCDT.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты анализа изотопного состава серы серосодержащих минералов из карбонатитов массивов КЩП представлены в табл. 1. Если рассматривать всю провинцию в целом, то сульфиды в карбонатитовых комплексах демонстрируют весьма широкий диапазон вариаций $\delta^{34}\text{S}$ от -18.1 ‰ (Салланлатва) до $+1.5 \text{ ‰}$ (Контозеро). Однако в пределах каждого частного комплекса вариации $\delta^{34}\text{S}$ для большинства проанализированных объектов не превышают 4 ‰ (рис. 3).

Самые изотопно легкие сульфиды фиксируются в карбонатитах массива Салланлатва ($\delta^{34}\text{S}$ от -18 ‰ до -13 ‰). Стоит отметить, что полученные нами значения $\delta^{34}\text{S}$, хотя и со значимым перекрытием, оказались несколько ниже, чем было определено ранее (Bell et al., 2015). Напомним, что исследованные нами образцы являются не рядовыми карбонатитами Салланлатвы, а специфическими «эксплозивными брекчиями» (Афанасьев, 2011), по своим минералогическим и геохимическим характеристикам являющимися карбонатитами *sensu stricto*. Однако даже с учетом данного нюанса любые из изученных сульфидов карбонатитов Салланлатвы заметно отличаются от сульфидов из карбонатитов других комплексов КЩП, в которых $\delta^{34}\text{S}$ ограничены диапазоном от -8 ‰ до $+2 \text{ ‰}$. Сульфиды имеют тенденцию к накоплению тяжелого изотопа серы в ряду Вуориярви — Себлявр — Ковдор — Салмагора и Озёрная Варака — Соколи — Контозеро (рис. 3). Отдельного рассмотрения требуют сульфиды карбонатитов Хибин. Для изученных нами образцов значения $\delta^{34}\text{S}$ легли в узкий

Таблица 1. Изотопные характеристики серы ($\delta^{34}\text{S}$) изученных сульфидов из карбонатитов различных массивов девонской Кольской щелочной провинции и барита из карбонатитов массива Салланлатва

№ п.п.	Шифр анализа	Массив	Порода	Минерал	$\delta^{34}\text{S}$, ‰
1	SBL_334/126.6	Себлявр	Фоскорит	Пирит	-3.8
2	SBL_334/142.8	«»	Карбонатит	Пирит	-2.6
3	SBL_334/500.3	«»	Фоскорит	Пирит	-5.3
4	SBL_334/614.0	«»	Фоскорит	Пирротин	-2.1
5	SBL_334/699.1	«»	Контактная порода	Галенит	-8.4
6	OZV_2045/072.5	Озёрная Варака	Фоскорит	Пирит	-5.7
7	OZV_2052/097.7	«»	Карбонатит	Пирротин	-1.6
8	SGR_2015/320.0	Салмагора	Карбонатит	Пирит	-4.2
9	SGR_2017/284.0	«»	Фоскорит	Пирротин	-1.6
10	SGR_2017/291.8	«»	Фоскорит	Пирротин	-2.4
11	SAL_50/172.9	Салланлатва	Карбонатит	Пирит	-18.1
12	«»	«»	«»	Барит	+5.6
13	SAL_50/179.0	«»	Брекчия	Пирит	-14.1
14	«»	«»	«»	Барит	+6.5
15	SAL_50/184.0	«»	Брекчия	Пирит	-13.6
16	«»	«»	«»	Барит	+7.0
17	SAL_50/186.0	«»	Брекчия	Пирит	-13.6
18	«»	«»	«»	Барит	+6.0
19	SAL_50/187.6	«»	Брекчия	Пирит	-14.3
20	«»	«»	«»	Барит	+6.9
21	SAL_50/189.1	«»	Брекчия	Пирит	-16.2
22	«»	«»	«»	Барит	+7.3
23	SAL_50/229.5	«»	Брекчия	Пирит	-13.3
24	«»	«»	«»	Барит	+5.1
25	GIM3680	Ковдор	Фоскорит	Пирротин	-3.8
26	GIM4199	«»	Карбонатит	Пирротин	-4.5
27	GIM5751	«»	Карбонатит	Пирит	-8.0
28	GIM5792/1	«»	Контактная порода	Пирит	-7.3
29	GIM7793/2	«»	Фоскорит	Халькопирит	-3.7
30	KNT_7/050.1	Контозеро	Карбонатит	Пирит	-0.3
31	KNT_7/054.0	«»	Карбонатит	Пирит	-1.6
32	KNT_7/059.3	«»	Карбонатит	Пирит	-1.1
33	KNT_7/080.7	«»	Карбонатит	Пирит	-2.0
34	KNT_7/102.8	«»	Фоскорит	Пирит	-3.0
35	KNT_7/108.5	«»	Карбонатит	Пирит	-1.8
36	KNT_7/109.4	«»	Карбонатит	Пирит	-1.5
37	KNT_7/166.6	«»	Контактная порода	Пирротин	-2.1
38	KNT_7/167.3	«»	Контактная порода	Пирротин	-2.3
39	KNT_6/671.8	«»	Карбонатит	Пирит	-0.3
40	KNT_6/763.4	«»	Карбонатит	Пирит	+1.5
41	KHI_602/260.0	Хибины	Карбонатит	Пирротин	+0.7
42	«»	«»	Карбонатит	Пирит	+0.8
43	KHI_602/302.0	«»	Карбонатит	Пирротин	+0.7
44	KHI_602/326.0	«»	Карбонатит	Пирротин	-0.5
45	KHI_602/402.3	«»	Карбонатит	Пирротин	0.0
46	«»	«»	Карбонатит	Пирит	+0.2
47	KHI_602/586.0	«»	Карбонатит	Пирротин	-0.5
48	«»	«»	Карбонатит	Пирит	-0.6

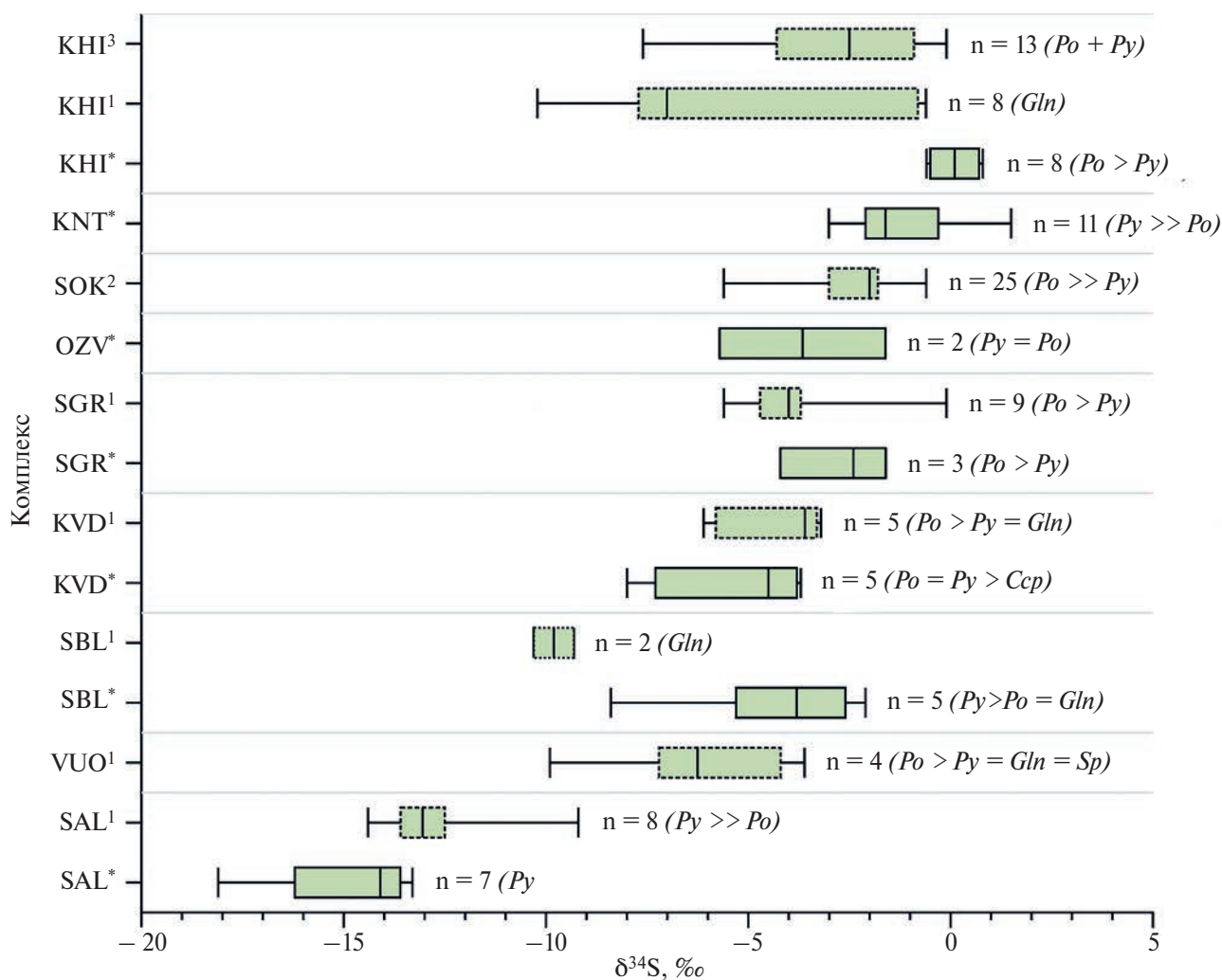


Рис. 3. Блочная диаграмма для изотопных характеристики серы ($\delta^{34}\text{S}$) сульфидов из карбонатов различных массивов девонской Кольской щелочной провинции (непрерывные контуры — настоящее исследование, пунктирные — по литературным данным). Для обозначения комплексов использованы аббревиатуры: SAL — Салланлатва; VUO — Вуориярви; KVD — Ковдор; SBL — Себлявр; SGR — Салмагора; OZV — Озёрная Варакка; SOK — Сокли; KNT — Контозеро; KHI — Хибины. Индексы при аббревиатурах отражают источник данных: * — настоящая работа (см. табл. 1); 1 — (Bell et al., 2015); 2 — (Mäkelä, Vartiainen, 1978); 3 — (Покровский, 2000). Прямоугольники (блоки) отвечают выборочным данным, ограниченным первым и третьим квартилями, разделяющие блоки вертикальные линии — медианы. Справа от блоков указаны размеры выборок и вещественный состав этих выборок (Py — пирит, Po — пирротин, Gln — галенит, Sp — сфалерит, Ccp — халькопирит), последовательность аббревиатур и символы сравнения отражают соотношение в выборке количества проанализированных проб указанных минералов («+» — анализировались без разделения).

диапазон 0 ± 1 ‰ (табл. 1), однако в работе (Покровский, 2000) представлены анализы множества образцов с изотопно более лёгкой серой ($\delta^{34}\text{S}$ до -7.6 ‰), а галенит из работы (Bell et al., 2015) достигает значений $\delta^{34}\text{S}$, близких таковым у пирита Салланлатвы ($\delta^{34}\text{S}$ до -10.2 ‰). С учетом этих данных, вариации изотопного состава серы сульфидов из карбонатов Хибин перекрывают весь диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов в карбонатах КЩП, за исключением сульфидов Салланлатвы.

В образцах пород массива Салланлатва был проанализирован изотопный состав серы сульфатов (барита), сосуществующих с сульфидами

(пиритом) (рис. 4а). Значения $\delta^{34}\text{S}$ для изученного барита варьируют от $+5.1$ ‰ до $+7.3$ ‰ (табл. 1). В исследованных образцах разница между изотопными характеристиками серы в сосуществующем барите и пирите $\delta^{34}\text{S}_{\text{Brt}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Py}}$ составила от 18 ‰ до 24 ‰. При этом наблюдается обратная корреляция между значениями $\delta^{34}\text{S}$ у пирита и у барита (снижение первого сопровождается ростом второго) (рис. 4б). Отметим, что на диаграмме сравнения значений $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов и сульфатов фигуративные точки образцов карбонатитовой брекчии формируют линейный тренд, в то время как изотопные характеристики серы изученного

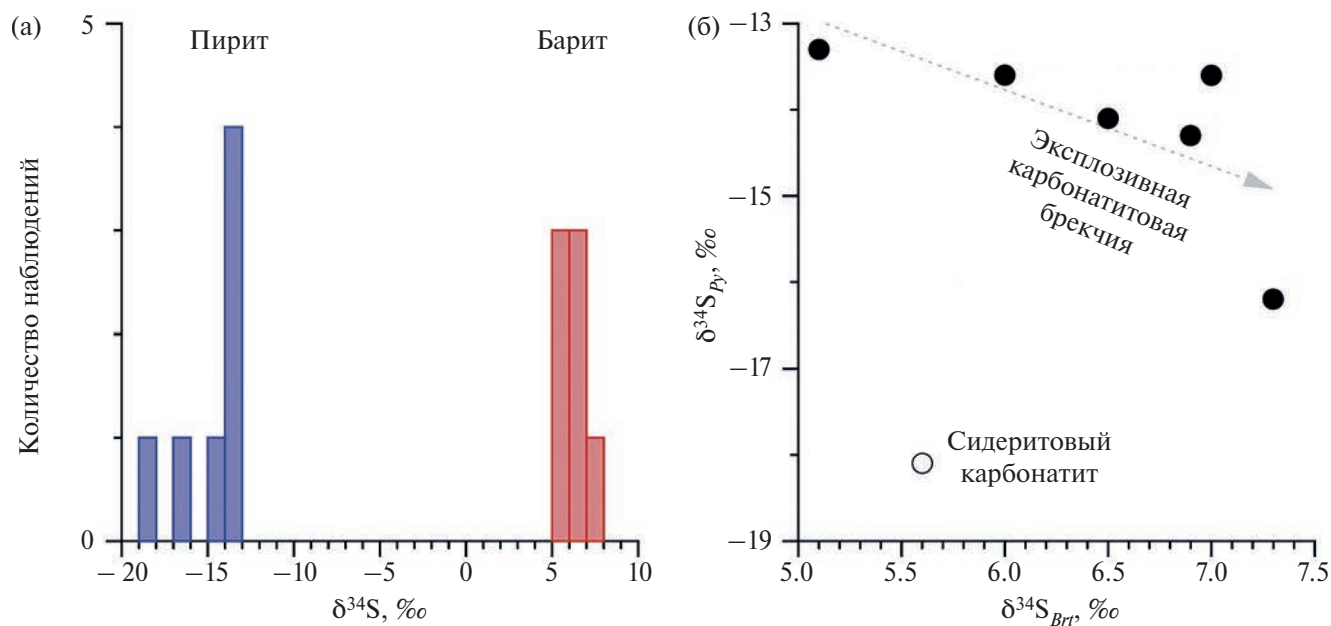


Рис. 4. Изотопные характеристики серы ($\delta^{34}\text{S}$) сульфидов и сульфатов из карбонатов щелочно-ультраосновного массива Салланлатва: (а) гистограмма распределения значений $\delta^{34}\text{S}$; (б) сравнение величин $\delta^{34}\text{S}$ ассоциирующих пирита (*Py*) и барита (*Br*).

сидеритового карбоната выпадают из общей последовательности.

ОБСУЖДЕНИЕ

Серa в процессе формирования карбонатов в целом и карбонатов КЩП в частности

Содержание серы в карбонатах в среднем существенно выше, чем в остальных магматических породах и составляет 0.62 мас. % против 0.01–0.04 мас. % соответственно (Helz, Wyllie, 1979). Это в полной мере справедливо и для карбонатов КЩП. Во многих из них сульфиды и сульфаты являются породообразующими или второстепенными минералами, а с карбонатами щелочно-ультраосновного массива Салланлатва связано крупное месторождение барита (Афанасьев, 2011). Такое обогащение серой отражает высокую растворимость S в карбонатных расплавах. О том же свидетельствуют и результаты экспериментальных исследований карбонатных расплавов, моделировавших как мантийные (Баталева и др., 2023), так и коровые (Helz, Wyllie, 1979) условия. Серa контролирует поведение в магматических системах многих экономически важных элементов, таких как Cu, Ni, Au и элементы платиновой группы (Jugo et al., 2005). Однако в случае карбонатных систем большой интерес представляет то, что сера может влиять и на поведение РЗЭ (Cangelosi et al., 2019; Smith et al., 2018; Zhang et al., 2021; Zheng et al., 2021; Xie et al., 2015). Предполагается, что при становлении карбонатных комплексов накопление

РЗЭ контролируется флюидной активностью, и именно эта активность является определяющим фактором формирования промышленных концентраций РЗЭ, связанных с поздними карбонатами (Goodenough et al., 2018; Wall, 2013). При затухании карбонатного процесса на низкотемпературном этапе в присутствии кварца есть возможность образования чрезвычайно богатых сульфатами флюидов, представляющих собой высокоэффективную среду для мобилизации РЗЭ (Cui et al., 2019). Несмотря на то, что низкая активность кремнезема в карбонатных расплавах препятствует кристаллизации кварца (Barker, 2001), для поздних карбонатов (в т.ч. богатых РЗЭ), возникших при участии флюидов различной природы, кварц является обычным минералом. Справедливо это и для поздних карбонатов КЩП (Kozlov et al., 2020; Wall, Zaitsev, 2004). Кроме того, показано (Cui et al., 2021), что в присутствии кварца возможно формирование трех несмешивающихся жидкостей: (i) богатого сульфатом водного раствора, (ii) обедненной сульфатом разбавленной водной фазы и (iii) водосодержащего сульфатного расплава. Именно несмешиваемость в сульфатсодержащих системах может привести к образованию богатых сульфатами и РЗЭ флюидов, ответственных за образование рудных тел с высокой концентрацией РЗЭ (Cui et al., 2021; Wan et al., 2021). Таким образом, роль серы в карбонатогенезе и локализации РЗЭ можно считать определяющей. Отметим, что для редкоземельных карбонатов КЩП характерно присутствие барита (Kozlov et al., 2020; Zaitsev et al., 2002), а изучение флюидных включений показало, что формирование постмагматической РЗЭ

минерализации в комплексе Вуориярви произошло под воздействием высококонцентрированного среднетемпературного (300–350 °С) сульфатного флюида (Prokoryev et al., 2020). Это делает очевидной важность изучения геохимии серы в применении к карбонатитам КЩП.

Ключом к расшифровке поведения серы в процессе формирования карбонатитов являются ее изотопные характеристики. Дело в том, что формирование нескольких серосодержащих фаз (как, например, в случае вышеописанной несмесимости) неминуемо ведет к изотопному фракционированию серы. Для той же несмесимости это обсуждается в работе (Rye, 2005). Однако особенно эффективным является фракционирование изотопов между соединениями серы в различной степени окисления, например, при сокристаллизации сульфатов и сульфидов, а также при дегазации H_2S/SO_4 (Marini et al., 2011 и ссылки в этой работе). Как известно, кристаллизация минералов сопровождается изотопным фракционированием, величина которого, в общем случае, зависит от количества и свойств кристаллизующихся минералов, температуры, давления и скорости реакций. При термодинамическом изотопном равновесии $\delta^{34}S$ сокристаллизующихся сульфидов будет следовать закономерности: $\delta^{34}S_{\text{пирит}} > \delta^{34}S_{\text{пирротин, сфалерит}} > \delta^{34}S_{H_2S \text{ во флюиде}} > \delta^{34}S_{\text{халькопирит}} \gg \delta^{34}S_{\text{галенит}}$ (Seal, 2006). В закрытой системе кристаллизация изотопно отличных от исходного флюида сульфидов очевидным образом модифицирует изотопный состав оставшегося флюида.

Как показано многими исследователями (Dowman et al., 2017; Giebel et al., 2017; Ruberti et al., 2008; Smith et al., 2015), карбонатиты зачастую являются продуктами многоступенчатого внедрения химически эволюционирующих карбонатных расплавов и воздействия отделяющихся от них агрессивных флюидов на фоне изменяющихся температур и окислительно-восстановительных условий. Это позволяет ожидать реализации всех упомянутых сценариев. Действительно, при изучении карбонатитов КЩП мы наблюдали смену разнообразной сульфидной минерализации сульфатной, что в целом характерно для карбонатитовых комплексов (Hutchison et al., 2019; Mitchell, Krouse, 1975). Кроме того, результаты изучения изотопного состава благородных газов, захваченных сульфидами карбонатитов одного из комплексов КЩП, свидетельствуют о том, что их кристаллизация происходила на фоне дегазации (Kozlov et al., 2021). Отражением сложного пути развития карбонатитовых систем являются широкие вариации изотопного состава серы, наглядно показанные в обобщении (Hutchison et al., 2020). Согласно данной работе, в щелочных магматических рудных системах, составляющей которых являются карбонатиты, кристаллизуются изотопно легкие

сульфиды ($\delta^{34}S$ от –20 до +10 ‰) и более тяжелые сульфаты ($\delta^{34}S$ от –4 до +24 ‰).

Как показывает анализ опубликованных данных (Покровский, 2000; Bell et al., 2015; Mäkelä, Vartiainen, 1978) и настоящее исследование (табл. 1), сульфиды карбонатитов КЩП и сульфаты карбонатитов Салланлатвы вписываются в эти рамки, перекрывая значительную часть установленных диапазонов $\delta^{34}S$. Столь широкие вариации сложно объяснить гетерогенностью мантийного источника. Вероятнее всего, они являются результатом специфической эволюции карбонатитового вещества. Анализ опубликованных материалов, приведенный в работе (Hutchison et al., 2019), показал, что в пределах единого комплекса почти всегда наблюдается уменьшение значений $\delta^{34}S$ сульфидов от ранних к более поздним генерациям. Единичные исключения связаны с привнесением серы из дополнительных источников и её восстановлением в магмато-гидротермальной среде. Для ранних карбонатитов сульфиды являются обычными минералами, а сульфаты не характерны. С понижением температуры гидротермальной системы окисленная сера (сульфат) становится доминирующей, что приводит к значительному уменьшению $\delta^{34}S$ в самых поздних сульфидах. Таким образом, величина $\delta^{34}S$ сульфидов исключительно чувствительна к низкотемпературному окислению серы во флюиде и является отличным инструментом для выявления этих фундаментальных изменений в химии флюидов в щелочных системах. Экстраполируя эти представления с единого комплекса на совокупность комплексов, составляющих единую магматическую провинцию, мы можем заметить ту же тенденцию для КЩП. Значение $\delta^{34}S$ сульфидов снижается от (1) карбонатитов Контозерского комплекса через (2) карбонатиты Ковдора, Озёрной Вараки, Сокли и Салмагоры в сторону (3) карбонатитов Себлявра, Вуориярви и, наконец, карбонатитов Салланлатвы, сульфиды которой отличаются от сульфидов прочих карбонатитов КЩП своими исключительно низкими значениями $\delta^{34}S$ (рис. 3). Отметим, что столь низкие значения $\delta^{34}S$ не могут быть объяснены спецификой изученных образцов, а именно — флюидно-эксплозивным механизмом формирования, так как сходные изотопные характеристики серы сульфидов имеют и прочие карбонатиты Салланлатвы (Bell et al., 2015). Карбонатитовые вулканы Контозера практически лишены какой-либо редкоземельной минерализации (Fomina et al., 2020), в то время как для второй группы комплексов характерны карбонатиты, в которых минералы РЗЭ встречаются в акцессорных количествах, а в третьей группе комплексов широко распространены поздние разновидности карбонатитов, для многих из которых карбонаты РЗЭ являются породообразующими (Афанасьев, 2011; Kozlov et al., 2020; Wall, Zaitsev, 2004; Zaitsev et al., 2014). Таким образом прослежена тенденция:

чем обильней РЗЭ минерализация представлена в карбонатах комплекса, тем ниже значение $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов карбонатов и ассоциирующих с ними пород данного комплекса. Ранее схожее наблюдение было сделано при изучении изотопных характеристик серы галенита из карбонатов КЩП (Bell et al., 2015).

В этом свете представляет интерес широта диапазона $\delta^{34}\text{S}$, установленная для сульфидов карбонатов Хибин. Выдвигались предположения (Покровский, 2000), что большой диапазон $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов отражает участие в их образовании серы из различных источников. Согласно автору упомянутой работы, на это указывает выявленное постепенное обогащение пирита ^{34}S сверху вниз по разрезу, а также согласованные вариации прочих изотопных систем (Sr, O, C). Исследование редкоземельных карбонатов Вуориярви также показало влияние на радиогенные и стабильные изотопные системы контаминации мантийных флюидов коровым веществом (Fomina, Kozlov, 2021). Однако в отношении серы наблюдающаяся картина, вероятно, продиктована спецификой выборки, задействованной в исследовании (Покровский, 2000). Как показано в работе (Zaitsev, 1996), штокверк карбонатов Хибин имеет сложное строение, и разновозрастные карбонаты в его структуре перемежаются, а не сменяются закономерно. По всей видимости, в выборку (Покровский, 2000) попали как ранние карбонаты с изотопно тяжелой серой, так и поздние — с изотопно легкой. Проанализированные в настоящем исследовании сульфиды Хибин, отобранные из керна скважины № 602 с разных глубин (от 260 до 586 м), не показали каких-либо значимых изотопных вариаций. Установленные для них значения $\delta^{34}\text{S}$ указывают на участие исключительно мантийной, неизменной (не претерпевшей фракционирования) серы, что указывает на примитивный характер изученных карбонатов. И это подтверждается их петрографической характеристикой: все пять изученных образцов представляют собой мелкозернистые кальцитовые карбонаты, лишенные редкоземельной минерализации.

Условия формирования пород взрывной карбонатитовой брекчии Салланлатвы

Из карбонатов Салланлатвы изотопному исследованию помимо пирита был подвергнут и барит, что позволило воспользоваться эффективным методом визуализации результатов изучения изотопных характеристик серы и оценки источника и эволюции флюида. Этот метод основан на графическом сопоставлении значений $\delta^{34}\text{S}$ сосуществующих сульфатной и сульфидной фаз (рис. 5). Диаграммы значений $\delta^{34}\text{S}$ пар сульфат-сульфид впервые были рассмотрены в работе (Fifarek, Rye, 2005) и позже обобщены в геологических

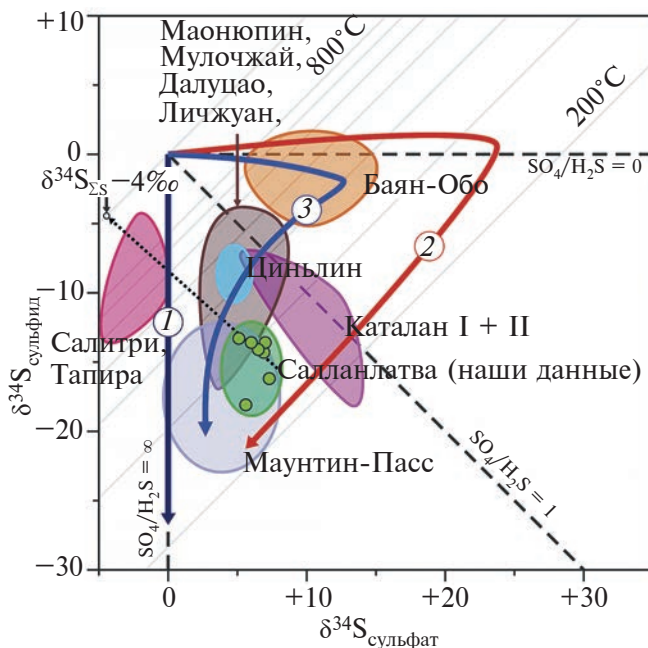


Рис. 5. Изотопный состав серы ($\delta^{34}\text{S}$) пар сульфат-сульфид из карбонатов массива Салланлатва (точки и оконтуривающее их поле). Для сравнения приведены данные для пар сульфатов-сульфидов из карбонатов комплексов Маунтин-Пасс (Mitchell, Krouse, 1975), Салитри, Тапира, Каталан (Gomide et al., 2013), Баян-Обо (Liu et al., 2018), Маонюпин, Мулочжай, Далуцао, Личжуан (Zhang et al., 2021) и Циньлин (Song et al., 2016). Стрелками показаны характерные для природных систем тренды эволюции изотопного состава серы при (1) остывании окисленного флюида, (2) остывании флюида в восстановительных условиях с последующим быстрым окислением при низких T (характерно для щелочно-силикатных систем) и тренд (3), отражающий типовую эволюцию остывающих карбонатитовых флюидов (Hutchison et al., 2020). Точечная линия — проекция линии тренда с рис. 4 в область высоких температур, позволяющая оценить значение $\delta^{34}\text{S}_{\text{SS}}$ (пояснения в тексте). Основа для диаграммы (линии эквивалентных температур — серые, линии отношений $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ — пунктирные, пояснения в тексте) из работы (Rye, 2005).

обзорах (Hutchison et al., 2020; Marini et al., 2011; Seal, 2006). На таких диаграммах минералы, кристаллизующиеся в изотопном равновесии из флюида с фиксированным отношением $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$, при охлаждении должны образовывать линейную последовательность. На диаграмме $\delta^{34}\text{S}_{\text{сульфат}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{сульфид}}$, восстановленные системы (с преобладанием H_2S) будут формировать горизонтальные линии ($\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S} = 0$), окисленные системы (с преобладанием SO_4^{2-}) — вертикальные линии ($\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S} = \infty$), а системы с равным содержанием H_2S и SO_4^{2-} ($\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S} = 1$) будут формировать линии с наклоном, равным -1 . Проецируя линию в область высоких температур, в которой

фракционирование изотопов серы между SO_4^{2-} и H_2S пренебрежимо мало, можно теоретически оценить суммарный изотопный состав серы источника $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$. Помимо прочего, использование коэффициентов равновесного фракционирования для пар сульфат-сульфид (Ohmoto, Lasaga, 1982) позволяет оценить температуру их кристаллизации. При этом делается допущение об изотопном равновесии, в качестве подтверждения которого рассматривают согласованное изменение значений $\delta^{34}\text{S}$ сульфата и сульфида (Fifarek, Rye, 2005). Таким образом, диаграммы значений $\delta^{34}\text{S}$ пар сульфат-сульфид дают информацию о температуре гидротермальных флюидов, соотношении окисленных и восстановленных соединений серы ($\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$) и суммарного изотопного состава серы источника флюида $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$, при условии изотопно равновесной кристаллизации сульфидов и сульфатов.

На практике интерпретация рассматриваемых диаграмм несколько более сложна. Это обусловлено несколькими факторами. Например, магмы и выделяемые ими флюиды демонстрируют значительные изменения в окислительно-восстановительных параметрах во время подъема (Burgisser, Scaillet, 2007), что сопровождается изменением отношения $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$. Окисление магматического флюида может произойти и по другим причинам, например в результате его смешения с коровым флюидом. Также есть вероятность того, что сульфат и сульфид в исследуемом образце могли осаждаться из разных флюидов, так что составы этих минералов отражают переменные источники серы и/или физико-химическую эволюцию различных генераций флюидов. Однако, несмотря на эти факторы, осложняющие интерпретацию, к настоящему времени накоплен и обобщен большой объем аналитических данных, что позволило проследить основные тенденции эволюции изотопного состава серы в разнообразных геологических системах.

Так, для щелочных (в т.ч. карбонатитовых) систем типичны три пути эволюции (Hutchison et al., 2020): 1 — путь остывания окисленного флюида; 2 — путь остывания флюида в восстановительных условиях с последующим быстрым окислением при низких T (характерно для щелочно-силикатных систем); 3 — путь быстрой смены восстановленных условий окисленными, типовой для эволюции остывающих карбонатитовых флюидов. На диаграмме $\delta^{34}\text{S}$ пар сульфат-сульфид, представленной на рис. 5, данные пути эволюции изотопного состава серы обозначены стрелками. Исследование (Hutchison et al., 2020) показало, что фигуративные точки анализов большинства карбонатитовых комплексов располагаются вдоль линии 3, однако есть примеры карбонатитов, в которых пары сульфат-сульфид кристаллизовались из флюидов как изначально окисленных 1 (массивы Тапира, Салитри), так и шедших по пути восстановления

вплоть до низкотемпературных условий 2 (часть карбонатитов комплексов Каталун I и II). Рассмотрим линию 2, подтвержденную данными по природным объектам, преимущественно по щелочным породам провинции Гардар, Гренландия (Hutchison et al., 2020). Эволюция по этому пути при высоких и средних температурах в случае магматического источника предполагает величину $\delta^{34}\text{S}$ для сульфидов близкую к 0, с уклоном в область положительных значений. С другой стороны, положительные значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов рассматриваются как атрибут, характерный для древних (докембрийских) комплексов (Hutchison et al., 2019). Отметим, что часть полученных нами изотопных характеристик сульфидов также находится в положительной области. Помимо рассмотренных выше примитивных карбонатитов Хибин положительное значение $\delta^{34}\text{S}$ имеет один из образцов карбонатитов комплекса Контозеро, представляющего собой палеокальдеру, заполненную карбонатными и алюмосиликатными эффузивами. Обсуждаемый образец отобран с глубины ~760 метров в районе границы карбонатитовых и мелилититовых вулканитов Контозера. Отметим, что изотопный состав сульфидов из нефелиновых сиенитов Хибин и Ловозера варьирует от +1 от +6 ‰ (Huber, Mokrushin, 2021). С учетом геологического сходства рассмотренных комплексов (девонских — Хибин и Ловозера и протерозойских — щелочных интрузий Гренландии), можно заключить, что тренд 2 отражает не специфику возраста объекта, а геологическую обстановку. Для объяснения морфологии данного тренда в работе (Hutchison et al., 2020) привлечена модель, согласно которой на поздних стадиях становления щелочно-силикатных комплексов отделяющиеся от них флюиды с температурами 200–300 °C инфильтруются в более окисленные вмещающие породы, что приводит к резкой смене восстановленной спецификации флюида на окисленную. Таким образом, наблюдаемые в сульфидах карбонатитов Хибин и Контозера положительные величины $\delta^{34}\text{S}$ и широкие вариации изотопных составов серы со смещением в область лёгких значений, опубликованных ранее (Покровский, 2000), могут быть обусловлены инфильтрацией остывающего восстановленного флюида в более окисленные вмещающие породы. В пределах интрузии флюид буферирован восстановленными щелочными породами и кристаллизация сульфидов следует линии $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}=0$. Инфильтрация флюида в породы рамы и смешение с более окисленными флюидами резко меняет состояние серы во флюиде и обуславливает кристаллизацию более изотопно лёгких сульфидов.

Полученные нами величины $\delta^{34}\text{S}_{\text{Brt}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Py}}$ составили от 18 ‰ до 24 ‰, что соответствует диапазону равновесных температур кристаллизации барита и пирита 250–330 °C (Ohmoto, Lasaga, 1982). Такие температуры вполне реалистичны для рассматриваемого процесса. Фигуративные

точки анализов пар сульфатов-сульфидов из карбонатитов комплекса Салланлатва расположились между линиями трендов 2 и 3 в самом их конце (см. рис. 5). При этом поле, оконтуривающее точки анализов Салланлатвы, пересекается с полями карбонатитов месторождения РЗЭ Маунтин-Пасс, США (Mitchell, Krouse, 1975) и комплексов редкоземельного пояса Мяннин-Дэчан в Китае (Zhang et al., 2021a).

Предполагая, что наблюдаемая корреляция изотопных составов серы пирита и барита в образцах карбонатитовой брекчии Салланлатвы (рис. 4б) обусловлена изотопным равновесием между ними, проекция связывающей их линии в область высоких температур даёт суммарный изотопный состав серы исходного флюида $\delta^{34}\text{S}_{\text{SS}}$ около -4‰ при $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S} \sim 1$ (рис. 5). Полученное значение попадает в интервал изотопного состава серы магматического источника (-2‰ – -4‰), полученным для щелочно-ультраосновных карбонатитовых комплексов Ковдор, Вуориярви и Салмагора (Hutchison et al., 2019). С другой стороны петрографо-минералогические данные свидетельствуют о более ранней кристаллизации пирита (рис. 2в), поэтому нельзя исключать, что наблюдаемые изотопные взаимоотношения сульфидов и сульфатов являются следствием переуравновешивания изотопного состава пирита с более поздним баритом. В этом случае изотопное равновесие соответствует кристаллизации барита из окисленного флюида при температурах $250\text{--}350\text{ °C}$. С учетом указанных взаимоотношений между пиритом и баритом такая интерпретация изотопных данных представляется предпочтительной. Отметим, что при схожих параметрах происходила кристаллизация барита и осаждение РЗЭ еще в одном комплексе КЩП — Вуориярви (Прокуров et al., 2020). Именно низкие температуры протекания процесса объясняют масштаб различия $\delta^{34}\text{S}$ изученных сульфатов и сульфидов из карбонатитов массива Салланлатва, составляющий в среднем 21‰ (рис. 4а). Учитывая то, что изученные образцы карбонатитов Салланлатвы являются взрывными брекчиями, окисленный состав флюидов может свидетельствовать об их фреатомагматической природе, т.е. формировании за счет взаимодействия внедрявшегося горячего вещества с метеорными водами (Walter et al., 2023). То, что изотопные характеристики пирита и барита изученного сидеритового карбонатита явно не соответствуют закономерности, установленной для пород карбонатитовой брекчии, может иметь не одно объяснение. Возможно, участвовавшие в формировании сидеритовых карбонатитов и карбонатитовых брекчий флюиды отличались по отношению $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ и/или по величине $\delta^{34}\text{S}$ источника.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что для сульфидов из карбонатитов, фоскоритов и продуктов их контактового взаимодействия с вмещающими силикатными породами комплексов девонской Кольской щелочной провинции диапазон вариаций $\delta^{34}\text{S}$ составляет около 20‰ : от -18.1‰ у карбонатитов массива Салланлатва до $+1.5\text{‰}$ у карбонатитов Контозерского вулканоплутонического комплекса. При этом изотопные характеристики серы сульфидов меняются закономерно. Наиболее изотопно лёгкие сульфиды установлены в комплексах, карбонатиты которых богаты РЗЭ, а наиболее тяжёлые — в безрудных комплексах. Специфика накопления РЗЭ при карбонатитогенезе заключается в их прогрессивном накоплении к концу процесса. Таким образом, изотопный состав серы сульфидов карбонатитов (1) отражает степень дифференциации вещества и (2) может являться индикатором потенциального обогащения карбонатитов комплекса РЗЭ. Подобная связь прослеживается и в пределах отдельного комплекса, что продемонстрировано на примере карбонатитов Хибин (изотопно тяжёлые сульфиды установлены для примитивных безрудных карбонатитов, изотопно лёгкие — для редкоземельных). Изучение изотопного состава серы ассоциирующих пар барит-пирит из карбонатитов Салланлатвы подтверждает это наблюдение. Показано, что изотопное равновесие в этих породах, скорее всего, было достигнуто на завершающем низкотемпературном ($250\text{--}350\text{ °C}$) этапе эволюции карбонатитового вещества в окисленных условиях, что отвечает параметрам кристаллизации барита. Учитывая то, что изученные образцы карбонатитов Салланлатвы являются взрывными брекчиями, окисленный состав флюидов может свидетельствовать об их фреатомагматической природе, т.е. формировании за счет взаимодействия внедрявшегося горячего вещества (расплава/флюида) с метеорными водами.

Авторам представляется, что в рамках продолжения представленного исследования дальнейшие усилия рационально направить на увеличение количества наблюдений, сравнение изотопных характеристик серы пар сульфат-сульфид для карбонатитов других комплексов КЩП и сравнение динамики значений $\delta^{34}\text{S}$ с поведением прочих изотопных систем (в первую очередь — изотопным составом Pb, а также изотопным составом благородных газов, захваченных сульфидами).

Авторы выражают искреннюю признательность рецензентам Анне Геннадьевне Дорошкевич и Татьяне Алексеевне Веливецкой, а также научному редактору Елене Олеговне Дубининой, чьи конструктивные критические замечания позволили улучшить рукопись.

Изучение геологии редкоземельных карбонатитов и изотопный анализ серы выполнены при финансовой поддержке проекта РНФ № 19-77-10039-П,

первичное исследование использованного каменного материала осуществлено в рамках темы НИР ГИ КНЦ РАН (Апатиты) № FMEZ-2024-0004. Методическая и инструментальная база исследований стабильных изотопов разработаны и поддерживаются в рамках государственного задания ИГМ СО РАН (Новосибирск) № 122041400171-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Афанасьев Б.В. (2011) Минеральные ресурсы щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. СПб: Изд-во «Роза ветров», 224 с.
- Баталева Ю.В., Фурман О.В., Борздов Ю.М., Пальянов Ю.Н. (2023) Экспериментальное исследование растворимости серы в Са, Mg-карбонатном расплаве при P , T -параметрах литосферной мантии. *Геология и геофизика* **64** (4), 479–493.
- Дубинина Е.О., Морозова А.С., Расс И.Т., Авдеенко А.С. (2023) Изотопное фракционирование кислорода в системе силикат–карбонат при формировании пород массива Ковдор (Кольский п-ов). *ДАН. Науки о Земле* **512** (2), 212–218.
- Никифоров А.В., Болонин А.В., Покровский Б.Г., Сугракова А.М., Чугаев А.В., Лыхин Д.А. (2006) Геохимия изотопов (O, C, S, Sr) и Rb-Sr-возраст карбонатитов центральной Тувы. *Геология рудных месторождений* **48** (4), 296–319.
- Покровский Б.Г. (2000) Коровая контаминация мантийных магм по данным изотопной геохимии. М.: Наука, 228 с.
- Arzamastsev A.A., Glaznev V.N., Arzamastseva L.V., Bea F., Montero P. (2001) Kola alkaline province in the Paleozoic: evaluation of primary mantle magma composition and magma generation conditions. *Russ. J. Earth Sci.* **3** (1), 1–32.
- Barker D.S. (2001) Calculated silica activities in carbonatite liquids. *Contrib. Mineral. Petrol.* **141** (6), 704–709.
- Bell K., Rukhlov A.S. (2004) Carbonatites from the Kola Alkaline Province: origin, evolution and source characteristics. *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.). London: Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, 433–468.
- Bell K., Zaitsev A.N., Spratt J., Fröjdö S., Rukhlov A.S. (2015) Elemental, lead and sulfur isotopic compositions of galena from Kola carbonatites, Russia — implications for melt and mantle evolution. *Mineral. Mag.* **79** (2), 219–241.
- Bulakh A.G., Ivanikov V.V., Orlova M.P. (2004) Overview of carbonatite-phoscorite complexes of the Kola Alkaline Province in the context of a Scandinavian North Atlantic Alkaline Province. *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.). London: Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, 1–43.
- Burgisser A., Scaillet B. (2007) Redox evolution of a degassing magma rising to the surface. *Nature* **445** (7124), 194–197.
- Cangelosi D., Smith M., Banks D., Yardley B. (2019) The role of sulfate-rich fluids in heavy rare earth enrichment at the Dashigou carbonatite deposit, Huanglongpu, China. *Mineral. Mag.* **84** (1), 65–80.
- Cui H., Zhong R., Xie Y., Wang X., Chen H. (2021) Melt–Fluid and Fluid–Fluid Immiscibility in a Na_2SO_4 – SiO_2 – H_2O System and Implications for the Formation of Rare Earth Deposits. *Acta Geol. Sin. (Engl. Ed.)* **95** (5), 1604–1610.
- Cui H., Zhong R., Xie Y., Yuan X., Liu W., Brugger J., Yu C. (2019) Forming sulfate- and REE-rich fluids in the presence of quartz. *Geology* **48** (2), 145–148.
- Demény A., Sitnikova M.A., Karchevsky P.I. (2004) Stable C and O isotope compositions of carbonatite complexes of the Kola Alkaline Province: phoscorite-carbonatite relationships and source compositions. *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.). London: Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, 407–431.
- Dowman E., Wall F., Treloar P.J., Rankin A.H. (2017) Rare-earth mobility as a result of multiple phases of fluid activity in fenite around the Chilwa Island Carbonatite, Malawi. *Mineral. Mag.* **81** (6), 1367–1395.
- Downes H., Balaganskaya E., Beard A., Liferovich R., Demaiffe D. (2005) Petrogenetic processes in the ultramafic, alkaline and carbonatitic magmatism in the Kola Alkaline Province: A review. *Lithos* **85** (1–4), 48–75.
- Drüppel K., Hoefs J., Okrusch M. (2005) Fenitizing Processes Induced by Ferrocarnatite Magmatism at Swartbooisdrif, NW Namibia. *J. Petrol.* **46** (2), 377–406.
- Dunworth E.A., Bell K. (2001) The Turiy Massif, Kola Peninsula, Russia: Isotopic and geochemical evidence for multi-source evolution. *J. Petrol.* **42** (2), 377–406.
- Fifarek R.H., Rye R.O. (2005) Stable-isotope geochemistry of the Pierina high-sulfidation Au–Ag deposit, Peru: influence of hydrodynamics on SO_4^{2-} – H_2S sulfur isotopic exchange in magmatic-steam and steam-heated environments. *Chem. Geol.* **215** (1–4), 253–279.
- Fomina E., Kozlov E., Bazai A. (2020) Factor Analysis of XRF and XRPD Data on the Example of the Rocks of the Kontozero Carbonatite Complex (NW Russia). Part I: Algorithm. *Crystals* **10** (10), 874.
- Fomina E.N., Kozlov E.N. (2021) Stable (C, O) and radiogenic (Sr, Nd) isotopic evidence for REE-carbonatite formation processes in Petyayan-Vara (Vuoriyarvi massif, NW Russia). *Lithos* **398–399**, 106282.
- Giebel R.J., Gauert C.D.K., Marks M.A.W., Costin G., Markl G. (2017) Multi-stage formation of REE minerals in the Palabora Carbonatite Complex, South Africa. *Am. Mineral.* **102** (6), 1218–1233.
- Gomide C.S., Brod J.A., Junqueira-Brod T.C., Buhn B.M., Santos R.V., Barbosa E.S.R., Cordeiro P.F.O., Palmieri M., Grasso C.B., Torres M.G. (2013) Sulfur isotopes from Brazilian alkaline carbonatite complexes. *Chem. Geol.* **341**, 38–49.
- Goodenough K.M., Wall F., Merriman D. (2018) The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations. *Nat. Resour. Res.* **27** (2), 201–216.
- Han L., Tanweer A., Szaran J., Halas S. (2002) A Modified Technique for the Preparation of SO_2 from Sulphates and Sulphides for Sulphur Isotope Analyses. *Isot. Environ. Health Stud.* **38** (3), 177–183.
- Helz G.R., Wyllie P.J. (1979) Liquidus relationships in the system CaCO_3 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – CaS and the solubility of sulfur in carbonatite magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43** (2), 259–265.

- Huber M., Mokrushin A.V. Sulfur isotope signatures of sulfides from the Khibina and Lovozero massifs (Kola Alkaline Province, Fennoscandian Shield). *Vestnik of MSTU* **24** (1), 80–87.
- Hutchison W., Babiak R.J., Finch A.A., Marks M.A.W., Markl G., Boyce A.J., Stüeken E.E., Friis H., Borst A.M., Horsburgh N.J. (2019) Sulphur isotopes of alkaline magmas unlock long-term records of crustal recycling on Earth. *Nat. Commun.* **10**, 4208.
- Hutchison W., Finch A.A., Boyce A.J. (2020) The sulfur isotope evolution of magmatic-hydrothermal fluids: insights into ore-forming processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **288**, 176–198.
- Jugo P.J., Luth R.W., Richards J.P. (2005) An Experimental Study of the Sulfur Content in Basaltic Melts Saturated with Immiscible Sulfide or Sulfate Liquids at 1300 °C and 1.0 Gpa. *J. Petrol.* **46** (4), 783–798.
- Kokh M.A., Assayag N., Mounic S., Cartigny P., Gurenko A., Pokrovski G.S. (2020) Multiple sulfur isotope fractionation in hydrothermal systems in the presence of radical ions and molecular sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta* **285**, 100–128.
- Kozlov E., Fomina E., Sidorov M., Shilovskikh V., Bocharov V., Chernyavsky A., Huber M. (2020) The Petyayan-Vara Carbonatite-Hosted Rare Earth Deposit (Vuoriyarvi, NW Russia): Mineralogy and Geochemistry. *Minerals* **10** (1), 73.
- Kozlov E., Skiba V., Fomina E., Sidorov M. (2021) Noble gas isotopic signatures of sulfides in carbonatites of the Vuoriyarvi alkaline-ultrabasic complex (Kola Region, NW Russia). *Arab. J. Geosci.* **14**, 1725.
- Kramm U. (1993) Mantle components of carbonatites from the Kola Alkaline Province, Russia and Finland: A Nd–Sr study. *Eur. J. Mineral.* **5** (5), 985–990.
- Kramm U., Kogarko L.N., Kononova V.A., Vartiainen H. (1993) The Kola Alkaline Province of the CIS and Finland: Precise Rb–Sr ages define 380–360 Ma age range for all magmatism. *Lithos* **30** (1), 33–44.
- Lee M., Lee J., Hur S., Kim Y., Moutte J., Balaganskaya E. (2006) Sr–Nd–Pb isotopic compositions of the Kovdor phoscorite–carbonatite complex, Kola Peninsula, NW Russia. *Lithos* **91** (1–4), 250–261.
- Liu S., Fan H.-R., Yang K.-F., Hu F.-F., Wang K.-Y., Chen F.-K., Yang Y.-H., Yang Z.-F., Wang Q.-W. (2018) Mesoproterozoic and Paleozoic hydrothermal metasomatism in the giant Bayan Obo REE–Nb–Fe deposit: Constraints from trace elements and Sr–Nd isotope of fluorite and preliminary thermodynamic calculation. *Precambrian Res.* **311**, 228–246.
- Mäkelä M., Vartiainen H. (1978) A study of sulfur isotopes in the Sokli multi-stage carbonatite (Finland). *Chem. Geol.* **21** (3–4), 257–265.
- Mitchell R.H., Krouse H.R. (1975) Sulphur isotope geochemistry of carbonatites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39** (11), 1505–1513.
- Ohmoto H., Lasaga A.C. (1982) Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46** (10), 1727–1745.
- Prokopyev I., Kozlov E., Fomina E., Doroshkevich A., Dyomkin M. (2020) Mineralogy and Fluid Regime of Formation of the REE–Late-Stage Hydrothermal Mineralization of Petyayan-Vara Carbonatites (Vuoriyarvi, Kola Region, NW Russia). *Minerals* **10** (5), 405.
- Ruberti E., Enrich G.E.R., Gomes C.B., Comin-Chiaromonte P. (2008) Hydrothermal REE fluorocarbonate mineralization at Barra do Itapirapuã, a multiple stockwork carbonate, southern Brazil. *Can. Mineral.* **46** (4), 901–914.
- Rye R.O. (2005) A review of the stable-isotope geochemistry of sulfate minerals in selected igneous environments and related hydrothermal systems. *Chem. Geol.* **215** (1–4), 5–36.
- Schauble E.A. (2004) Applying Stable Isotope Fractionation Theory to New Systems. *Rev. Mineral. Geochem.* **55** (1), 65–111.
- Seal R.R. (2006) Sulfur Isotope Geochemistry of Sulfide Minerals. *Rev. Mineral. Geochem.* **61** (1), 633–677.
- Smith M., Kynicky J., Xu C., Song W., Spratt J., Jeffries T., Brtnicky M., Kopriva A., Cangelosi D. (2018) The origin of secondary heavy rare earth element enrichment in carbonatites: Constraints from the evolution of the Huanglongpu district, China. *Lithos* **308–309**, 65–82.
- Smith M.P., Campbell L.S., Kynicky J. (2015) A review of the genesis of the world class Bayan Obo Fe–REE–Nb deposits, Inner Mongolia, China: Multistage processes and outstanding questions. *Ore Geol. Rev.* **64**, 459–476.
- Song W., Xu C., Smith M.P., Kynicky J., Huang K., Wei C., Zhou L., Shu Q. (2016) Origin of unusual HREE–Mo-rich carbonatites in the Qinling orogen, China. *Sci. Rep.* **6**, 1–10.
- Tolstikhin I.N., Kamensky I.L., Marty B., Nivin V.A., Vetrin V.R., Balaganskaya E.G., Ikorsky S.V., Gannibal M.A., Weiss D., Verhulst A., Demaiffe D. (2002) Rare gas isotopes and parent trace elements in ultrabasic-alkaline-carbonatite complexes, Kola Peninsula: identification of lower mantle plume component. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66** (5), 881–901.
- Verhulst A., Balaganskaya E., Kirnarsky Y., Demaiffe D. (2000) Petrological and geochemical (trace elements and Sr–Nd isotopes) characteristics of the Paleozoic Kovdor ultramafic, alkaline and carbonatite intrusion (Kola Peninsula, NW Russia). *Lithos* **51** (1–2), 1–25.
- Wall F. (2013) Rare earth elements. *Critical Metals Handbook* (Ed. Gunn G.). Oxford: John Wiley & Sons. 312–339.
- Wall F., Zaitsev A.N. (2004) Rare earth minerals in Kola carbonatites. *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province* (Eds. Wall F., Zaitsev A.N.). London: Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, 341–373.
- Walter B.F., Giebel R.J., Siegfried P.R., Gudelius D., Kolb J. (2023) The eruption interface between carbonatitic dykes and diatremes — The Gross Brukkaros volcanic field Namibia. *Chem. Geol.* **621**, 121344.
- Wan Y., Wang X., Chou I.-M., Li X. (2021). Role of sulfate in the transport and enrichment of REE in hydrothermal systems. *Earth Planet. Sci. Lett.* **569**, 117068.
- Wu F.-Y., Arzamastsev A.A., Mitchell R.H., Li Q.-L., Sun J., Yang Y.-H., Wang R.-C. (2013) Emplacement age and Sr–Nd isotopic compositions of the Afrikanda alkaline ultramafic complex, Kola Peninsula, Russia. *Chem. Geol.* **353**, 210–229.
- Xie Y., Li Y., Hou Z., Cooke D.R., Danyushevsky L., Dominy S.C., Shuping Yin (2015) A model for carbonatite hosted REE mineralisation — the Mianning–Dechang REE belt, Western Sichuan Province, China. *Ore Geol. Rev.* **70**, 595–612.
- Yaxley G.M., Anenburg M., Tappe S., Decree S., Guzmics T. (2022) Carbonatites: Classification, Sources, Evolution, and Emplacement. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **50** (1), 261–293.

- Yongfei Z. (1990) Sulfur isotope fractionation in magmatic systems: Models of Rayleigh distillation and selective flux. *Chin. J. Geochem.* **9** (1), 27–45.
- Zaitsev A., Bell K. (1995) Sr and Nd isotope data of apatite, calcite and dolomite as indicators of source, and the relationships of phoscorites and carbonatites from the Kovdor massif, Kola peninsula, Russia. *Contrib. Mineral. Petrol.* **121** (3), 324–335.
- Zaitsev A.N. (1996) Rhombohedral carbonates from carbonatites of the Khibina Massif, Kola Peninsula, Russia. *Can. Mineral.* **34** (2), 453–468.
- Zaitsev A.N., Demény A., Sindern S., Wall F. (2002) Burbankite group minerals and their alteration in rare earth carbonatites — source of elements and fluids (evidence from C–O and Sr–Nd isotopic data). *Lithos* **62** (1–2), 15–33.
- Zaitsev A.N., Terry Williams C., Jeffries T.E., Strekopytov S., Moutte J., Ivashchenkova O.V., Spratt J., Petrov S.V., Wall F., Seltmann R., Borozdin A.P. (2014) Rare earth elements in phoscorites and carbonatites of the Devonian Kola Alkaline Province, Russia: Examples from Kovdor, Khibina, Vuoriyarvi and Turiy Mys complexes. *Ore Geol. Rev.* **61**, 204–225.
- Zhang W., Chen W.T., Mernagh T.P., Zhou L. (2021) Quantifying the nature of ore-forming fluids in the Dalucao carbonatite-related REE deposit, Southwest China: implication for the transport and deposition of REEs. *Miner. Deposita* **57** (6), 935–953.
- Zhang Y., Liu Y., Hou Z., Zheng X. (2021a) Iron and sulfur isotopic compositions of carbonatite-related REE deposits in the Mianning–Dechang REE belt, China: Implications for fluid evolution. *Ore Geol. Rev.* **138**, 104373.
- Zheng X., Liu Y., Zhang L. (2021) The role of sulfate-, alkali-, and halogen-rich fluids in mobilization and mineralization of rare earth elements: Insights from bulk fluid compositions in the Mianning–Dechang carbonatite-related REE belt, southwestern China. *Lithos* **386–387**, 106008.

SULFUR ISOTOPIC COMPOSITION OF SULFIDES AND SULPHATES FROM ROCKS OF CARBONATITE COMPLEXES OF THE DEVONIAN KOLA ALKALINE PROVINCE

© 2024 E. N. Kozlov^{a, *}, E. N. Fomina^a, V. N. Reutsky^b, M. Yu. Sidorov^a

^aGeological Institute, Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences (GI KSC RAS), Apatity, 184209 Russia
^bV.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IGM SB RAS),
 Novosibirsk, 630090 Russia
 *e-mail: kozlov_e.n@mail.ru

This study presents the sulfur isotopic characteristics in baryte from carbonatites of the Sallanlatva massif and sulfides (mainly pyrite and pyrrhotite) from carbonatites, phoscorites and products of their contact interaction with the host silicate rocks of most carbonatite-bearing complexes of the Devonian Kola Alkaline Province (KAP). For some complexes (Ozernaya Varaka, Kontozero), these characteristics are reported for the first time. The determined range of $\delta^{34}\text{S}$ variations of sulfides in one complex does not exceed 4‰, but reaches 20‰ for the entire Kola Alkaline Province. This may be related to the evolution style of carbonatites and associated rocks. It is shown that the $\delta^{34}\text{S}$ value in sulfides decreases from (1) the least evolved volcanic carbonatites of the Kontozero complex ($\delta^{34}\text{S}_{\text{avg.}} = -1.3\text{‰}$) through (2) carbonatites and phoscorites of the Kovdor, Ozernaya Varaka, Sokli, and Salmagora massifs towards (3) the rocks of Seblyavr, Vuoriyarvi, and, finally, the carbonatites of Sallanlatva ($\delta^{34}\text{S}_{\text{avg.}} = -14.7\text{‰}$) massifs, where sulfides differ from those of other KAP carbonatites in their exceptionally low $\delta^{34}\text{S}$ values. The carbonatite volcanics of Kontozero are almost barren of REE mineralization; carbonatites of the second group contain accessory amounts of REE minerals; the third group is peculiar in the abundance of late carbonatites, where REE carbonates are frequently major minerals. Thus, the greater the volume of REE minerals in carbonatites of the complex, the lower the $\delta^{34}\text{S}$ value in sulfides from its carbonatites and associated rocks. For the first time in the KAP, the sulfur isotopic composition of associated baryte–pyrite pairs was studied in the Sallanlatva carbonatites. The sulfur isotopic characteristics are shown to correspond to the final low-temperature (250–350°C) stage of carbonatite evolution in oxidized conditions, which satisfies the parameters of baryte crystallization. Since the studied samples of the Sallanlatva carbonatites are explosive breccias, the oxidized composition of fluids may indicate their phreatomagmatic nature, i.e., formation due to the interaction of intruded hot matter (melt/fluid) with meteoric waters.

Keywords: carbonatites, sulfides, sulfates, sulfur isotopes, Kola alkaline province

УДК 550.47, 579.266

СОСТАВ МИКРОБНЫХ СООБЩЕСТВ ЦИКЛА МЕТАНА В ВЕРХНИХ СЛОЯХ ДОННЫХ ОСАДКОВ КАРСКОГО МОРЯ

© 2024 г. А. Л. Брюханов^а, В. С. Севастьянов^{б, *}, М. Д. Кравчишина^с, С. А. Воропаев^б, Н. В. Душенко^б, А. В. Кураков^а, В. Ю. Федулова^б

^аМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, биологический факультет, Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, 1/12

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

^сИнститут океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Россия, 117997, Москва, Нахимовский проспект, 36

*e-mail: vsev@geokhi.ru

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 16.02.2024 г.

Принята к публикации 26.02.2024 г.

Изучение состава микробных сообществ цикла метана в верхних слоях донных осадков над крупными залежами углеводородов Южно-Карской нефтегазоносной области Западно-Сибирской провинции показало наличие в этих слоях как аэробных метанотрофных бактерий, так и анаэробных метаногенных архей, а также многочисленных гетеротрофных микроорганизмов различных филогенетических групп. Исследования проводили в Байдарацкой губе и на востоке Пухучанской впадины (южная часть Карского моря). В поверхностных окисленных горизонтах (0–2 см, E_h от 60 до 175 мВ) донных осадков были обнаружены аэробные метанотрофные бактерии семейств *Methyloligellaceae*, *Methylolphagaceae* и *Methylomonaceae*, причём представители семейства *Methyloligellaceae* в довольно значимом количестве (1.52–2.61 % от всех чтений последовательностей гена 16S рРНК) встречались на всех исследованных станциях Карского моря. В подповерхностных восстановленных горизонтах (18–20 см, E_h от –63 до –246 мВ) донных осадков среди метаногенных архей преобладали представители порядка *Methanomassiliococcales* (до 3.3 % от всех чтений последовательностей гена 16S рРНК). Также были обнаружены метаногенные археи порядков *Methanofastidiosales*, *Methanobacteriales* и *Methanomicrobiales*. Кроме того, на этих восстановленных горизонтах встречались и аэробные/факультативно анаэробные метанотрофные бактерии семейств *Methylcocccaceae* и *Methylomonadaceae*, но относительная численность (выраженная в процентах чтений последовательностей от общего их числа) анаэробных метанотрофных архей была там крайне невысокой. По всей видимости, окисление метана в донных осадках Карского моря, где на большинстве исследованных станций его концентрация резко увеличивалась с глубиной осадка, происходит преимущественно в аэробных условиях поверхностных горизонтов, где относительная численность и филогенетическое разнообразие метанотрофов выше.

Ключевые слова: углерод, метан, метаногены, метанотрофы, морские осадки, Арктика, Карское море

DOI: 10.31857/S0016752524060029, **EDN:** JBDGVE

ВВЕДЕНИЕ

Микроорганизмы играют чрезвычайно важную роль в биогеохимических циклах углерода и других химических элементов в Мировом океане. Циклы ключевых биогенных элементов в экосистемах арктических морей имеют определённые особенности по сравнению с другими морями. Эти различия заключаются в значительной сезонной изменчивости всех биологических процессов и в их протекании в холодной окружающей среде, часто при отрицательной температуре. Во время ледниковых периодов позднего плейстоцена (Jakobsson et al., 2014) на арктическом шельфе формировался мощный слой многолетнемерзлых пород (ММП) и газогидратных отложений. Деградация ММП в Арктике приводит к естественной эмиссии метана, одного из основных парниковых газов, который

мигрирует через открытые талики на шельфе (Romanovskii et al., 2005). Было выявлено большое количество сейсмоакустических аномалий, свидетельствующих об активной дегазации в южной части Карского моря, начавшейся в результате интенсивного разрушения толщ субаквальных ММП в условиях постгляциальной трансгрессии (Portnov et al., 2013; Semenov et al., 2020). Надо отметить, что ММП покрывают 24 % Земли в северном полушарии и содержат 1700 миллиардов тонн захороненного углерода (Miner et al., 2022).

Юго-западная часть Карского моря, в первую очередь, Байдарацкая губа и Приямальский шельф — это область дегазации осадочных толщ, являющейся результатом поднятия флюидов углеводородных газов (в основном метана) из недр Земли вверх по разрезу осадочной толщи

к поверхности дна, и которые, нередко, высачиваются в водную толщу (Рокос, Тарасов, 2007; Portnov et al., 2013, 2014; Serov et al., 2015; Миронюк и др., 2019; Кохан и др., 2023). Как правило, выраженных струйно-пузырьковых газопроявлений в водной толще не обнаруживают, однако признаки газонасыщенности осадков в Байдарцкой губе и на Приямальском шельфе отмечаются практически повсеместно (Рокос, Тарасов, 2007; Portnov et al., 2013; Serov et al., 2015; Кохан и др., 2023). Тем не менее, биогеохимические процессы, протекающие в юго-западной части Карского моря и обусловленные дегазацией осадочных толщ, до сих пор крайне слабо изучены, а происхождение источников метана остается дискуссионным.

Изучение микробных сообществ в морских донных осадках позволяет понять механизм деградации органического вещества (ОВ) и косвенно оценить эмиссию парниковых газов. Метан является основным конечным газообразным продуктом разложения микроорганизмами ОВ в анаэробных условиях. Процессы, вовлеченные в цикл метана, происходят как в бескислородных восстановленных (метаногенез и анаэробное окисление метана), так и в окисленных (аэробное окисление метана) условиях.

Первые данные по метаногенезу и метанотрофии в донных осадках Карского моря были получены в 1995–1996 гг. на Обь-Енисейском взморье и на северных участках шельфа (Намсараев и др., 1995; Леин и др., 1996). Цитируемые работы и все последующие исследования скоростей микробных процессов фиксировали очень низкую продукцию метана в осадках Карского моря: от 0.02 до 18 нмоль $\text{CH}_4 \text{ л}^{-1} \text{ сут}^{-1}$ в юго-западной и северной частях моря и до 460 нмоль $\text{CH}_4 \text{ л}^{-1} \text{ сут}^{-1}$ на обском мелководье (Леин и др., 1996; Саввичев и др., 2018; Воропаев и др., 2023). Метаногенные археи были представлены семействами *Methanobacteriaceae*, *Methanococcaceae* и *Methanosarcinaceae* (филум *Euryarchaeota*), составлявшими в сумме менее 1 % от общей численности архей (Саввичев и др., 2018). Скорость окисления метана, как правило, превышала скорость его образования в донных осадках: от 2.0 до 103 нмоль $\text{CH}_4 \text{ л}^{-1} \text{ сут}^{-1}$ в юго-западной и северной частях Карского моря и до 780 нмоль $\text{CH}_4 \text{ л}^{-1} \text{ сут}^{-1}$ в эстуарных осадках р. Оби (Леин и др., 1996; Леин, Иванов, 2009; Саввичев и др., 2018). В донных осадках Карского моря были обнаружены метанотрофы семейства *Methylococcaceae*, однако, не были выявлены анаэробные метанокисляющие археи (ANME), что дало основания авторам предполагать, что процесс окисления метана в изученных осадках осуществлялся бактериями семейства *Methylococcaceae* (Саввичев и др., 2018).

Известно, что в анаэробных условиях может происходить окисление метана синтрофными консорциумами метанотрофных архей и сульфатредуцирующих

бактерий (Boetius et al., 2000; Orphan et al., 2002; Schreiber et al., 2010; Wegener et al., 2016; Yu et al., 2022), но факторы, влияющие на сопряженность процессов анаэробного окисления метана и сульфатредукции в таких уникальных экосистемах, пока ещё недостаточно изучены. Сульфатредуцирующие бактерии в Карском море были выявлены повсеместно, причем их доля в относительной численности микроорганизмов была примерно одинаковой в поверхностных и подповерхностных горизонтах осадков. Скорость сульфатредукции изменялась от 0.4–4.0 мкмоль $\text{S} \text{ дм}^{-3} \text{ сут}^{-1}$ в морских осадках акватории Карского моря до 17 мкмоль $\text{S} \text{ дм}^{-3} \text{ сут}^{-1}$ в эстуарии р. Обь (Леин и др., 1996; Саввичев и др., 2018).

Для шельфовых (глубины 20–120 м) фоновых районов Карского моря концентрация растворенного CH_4 в донных осадках варьировалась от 2.5 до 20 мкМ в переходных (от окисленных к восстановленным) и подповерхностных восстановленных горизонтах и от 0.01 до 2.0 мкМ — в поверхностных окисленных горизонтах (Леин и др., 2013; Саввичев и др., 2018).

Целью данной работы являлось изучение распределения метана как одного из основных парниковых и углеводородных газов, а также филогенетического состава сообществ микроорганизмов, потенциально участвующих в процессах его образования и окисления, в верхних слоях донных осадков Карского моря, различающихся по окислительно-восстановительному потенциалу (ОВП) — в поверхностных окисленных и в подстилающих их (т.е. ниже переходной зоны ОВП) восстановленных горизонтах. Это способствует накоплению экспериментальных данных для более глубокого понимания процессов биогеохимического цикла метана в арктических морях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В сентябре 2022 г. во время 89-го рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш» был осуществлен отбор образцов донных осадков в юго-западной части Карского моря (Кравчишина и др., 2022). Координаты и глубины станций, на которых осуществляли пробоотбор, показаны в табл. 1.

Колонка станции 7431, отобранная в Байдарцкой губе, и колонки станций 7440, 7441, 7460, отобранные на востоке Пухучанской впадины, относятся к южной Западно-Карской провинции

Таблица 1. Станции отбора образцов донных осадков в Карском море

Станция	Широта, °с.ш.	Долгота, °в.д.	Глубина моря, м
7431	69.7246	65.5349	34
7440	71.9578	67.4340	99
7441	72.3671	65.5353	105
7460	72.5827	67.3780	107



Рис. 1. Картограмма расположения станций отбора образцов донных осадков в Байдарацкой губе и на Прямыальском шельфе Карского моря (см. табл. 1).

(рис. 1) и представляют собой голоценовые осадки. Осадки состояли из практически однородного алевроито-пелитового ила насыщенного темно-серого цвета, перекрытого сверху окисленным коричневым слоем мощностью около 2 см.

Морские осадки отбирали с помощью мультикорера (МК) и геологической трубы большого диаметра (ТБД). Длина колонок осадков, отобранных МК, не превышала 50 см, а отобранных с помощью ТБД, не превышала 6 м. Затем колонки осадков из МК делили на горизонты, из которых стерильными обрезанными пластиковыми шприцами в стерильные пробирки типа Falcon отбирали образцы для изучения филогенетического состава микробных сообществ (преимущественно из поверхностных окисленных горизонтов 0–2 см и подповерхностных восстановленных горизонтов 18–20 см). Также из горизонтов колонок осадков из МК отбирали образцы для извлечения газов и экстракции органического вещества (ОВ). Осадки, отобранные ТБД, использовали для извлечения газов и экстракции ОВ из более глубоких горизонтов осадка.

Для извлечения газов из морских осадков влажные образцы осадков (по 300 мл) помещали в бутылки (0.5 л) с насыщенным раствором NaCl для фиксации и создавали в них гелиевый пузырь объемом 10 мл, в который извлекались находящиеся в осадке газы. Концентрацию газов измеряли при помощи газового хроматографа «КристалЛюкс-4000М» (Йошкар-Ола, Россия) с капиллярными колонками HP-Plot Q (30 м × × 0.53 мм × 40 мкм) и ZB-5

(30 м × 0.53 мм × 5 мкм). Поток газа-носителя гелия марки 6.0 составлял 10 мл/мин, температура термостата 120 °С. Для измерения концентрации CH₄ использовали пламенно-ионизационный детектор, для измерения концентрации CO₂ использовали детектор по теплопроводности. Погрешность измерения для CH₄ составляла 1 %, для CO₂—0.5 %. В качестве стандартных образцов использовали поверочные газовые смеси «Фёссен Эм Ай И», Россия. Концентрации газов определяли на основе градуировочных графиков, пересчитывая на объем соответствующего отобранного осадка. Среднее значение концентраций газов в осадках рассчитывали по трем измерениям.

Осадки высушивали при температуре 50 °С, ретирали в шаровой мельнице, затем в лабораторных условиях осуществляли горячую экстракцию ОВ из осадков в аппарате Сокслета смесью бензола и метанола (9:1 об.) в течение 36 ч, измерение экстрагированного ОВ проводили на аналитических весах (Галимов, Кодина, 1982).

Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП или E_h) измеряли в судовой лаборатории непосредственно после отбора осадков с помощью ОВП-метра Milwaukee MW500 PRO (Milwaukee, США). Точность измерения ±5 мВ.

Филогенетический состав микробных сообществ в осадках был изучен с помощью высокопроизводительного секвенирования фрагментов гена 16S рРНК, содержащих варибельный регион V3–V4, с использованием в качестве ПЦР-матрицы хромосомной ДНК, выделенной из образцов донных осадков. После отбора образцы кратковременно (не более 1–2 сут.) хранили при 4 °С в буферном растворе, содержащем 0.15 М NaCl и 0.1 М Na₂ЭДТА (pH 8.0). Выделение ДНК из образцов донных осадков проводили в лаборатории на борту судна с помощью набора DNeasy Power Soil Kit (Qiagen, Германия) согласно протоколу производителя. Амплификацию V3–V4 региона гена 16S рРНК осуществляли с использованием праймеров 341F и 806R. Полученные ампликоны очищали от компонентов реакционной смеси и доулавливали к ним посредством реамплификации специальные адаптеры, необходимые для дальнейшего бар-кодирования (Frey et al., 2016). Бар-кодирование проводили с помощью набора Nextera XT DNA Sample Preparation Kit (Illumina, США) согласно рекомендациям производителя. Секвенирование осуществляли на приборе MiSeq (Illumina, США) с использованием набора MiSeq Reagent Kit v3 (600 циклов, чтение с двух концов) в ЦКП «Биоинженерия» ФИЦ Биотехнологии РАН. Парные пересекающиеся чтения объединяли с помощью программы FLASH (Magoč, Salzberg, 2011). Для определения размера кластеров (оперативных таксономических единиц, ОТЕ) в каждой пробе все исходные объединенные чтения накладывались на репрезентативные последовательности ОТЕ

с минимальной идентичностью 97 % по всей длине с помощью программы Usearch (Edgar, 2010). Таксономическую классификацию полученных ОТЕ проводили по базе последовательностей 16S рРНК RDP database (Wang et al., 2007).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Вертикальное распределение концентраций CH_4 и CO_2 на различных горизонтах донных осадков исследованных станций представлено в табл. 2. В осадках Карского моря нами было зафиксировано увеличение концентрации CH_4 и CO_2 с возрастанием глубины осадка, при этом на ряде горизонтов концентрация CO_2 превышала концентрацию CH_4 от 10 до 640 раз (табл. 2). Значения pH донных осадков находились в диапазоне 6.7–8.0.

Таблица 2. Концентрация CH_4 и CO_2 на различных горизонтах в колонках донных осадков Карского моря

Станции	Горизонт, см	CH_4 , мкмоль дм ⁻³	CO_2 , мкмоль дм ⁻³
7431	0–8	0.04	11.89
	18–23	0.73	12.77
	140–145	12.99	16.34
	179–184	25.11	28.75
7440	0–5	0.02	0.52
	15–20	0.04	3.05
	48–52	0.19	4.80
	165–169	4.47	19.30
	558–562	48.79	58.96
7441	0–6	0.28	3.05
	14–18	0.08	3.02
	171–175	0.12	24.73
	260–264	0.23	34.07
7460	0–6	0.04	25.73
	14–18	0.05	13.00
	168–172	0.53	31.39
	467–471	3.17	121.11

Концентрация метана в поверхностных окисленных горизонтах (0–5 см, E_h от 60 до 175 мВ) донных осадков Карского моря составляла 0.02–0.28 мкмоль дм⁻³ и увеличивалась в подповерхностных восстановленных горизонтах (18–20 см, E_h от –63 до –246 мВ) до 0.04–0.73 мкмоль дм⁻³. Полученные в предварительном эксперименте изотопные данные указывали на то, что метан имеет биогенное происхождение.

В осадке колонки станции 7431 содержание ОВ (мг), экстрагированного из осадка (г),

с глубиной уменьшалось примерно в 2 раза (от 0.67 до 0.37 мг г⁻¹). Наибольшее количество экстрагированного ОВ находилось в поверхностных окисленных горизонтах осадков на станциях 7431, 7440 и 7460 (0.67 мг г⁻¹, 0.78 мг г⁻¹ и 1.09 мг г⁻¹ соответственно). Необходимо отметить, что в поверхностных (0–2 см) горизонтах донных осадков на всех исследованных станциях Карского моря доля основных групп аэробных морских гетеротрофных микроорганизмов (*Pseudomonadota*, *Actinomycetota*, *Bacteroidota*, *Verrucomicrobiota*, *Acidobacteriota* и др.) (Oren, Garrity, 2021), разлагающих ОВ, составляла до 70 % от всех чтений последовательностей гена 16S рРНК.

Некультивируемые строго анаэробные метаногенные археи порядка *Methanomassiliicoccales* в восстановленных подповерхностных горизонтах в Карском море были обнаружены в незначительном количестве: 0.43 % и 0.07 % от всех чтений последовательностей гена 16S рРНК на станциях 7431 и 7441 соответственно (18–20 см, E_h от –84 до –180 мВ). Однако на горизонте 65 см колонки станции 7440 (где E_h был наиболее низким и достигал –300 мВ) представителей порядка *Methanomassiliicoccales* (семейство *Methanomethylophilaceae*) было гораздо больше — 3.3 % от всех чтений (рис. 2). Надо отметить, что к этому порядку относят ацидофильных и умеренно термофильных архей, обнаруженных в желудочно-кишечном тракте млекопитающих (Xie et al., 2024), причем единственный описанный представитель семейства *Methanomethylophilaceae* восстанавливает метанол и метиламины до метана с использованием водорода в качестве донора электронов (Bogrel et al., 2023).

На станциях 7431, 7440 и 7441 (горизонт 18–20 см) детектировали также некультивируемых метаногенных архей порядка *Methanofastidiosales* (0.11 %, 0.08 % и 0.23 % от всех чтений соответственно). Представителей семейства *Methanosarcinaceae* порядка *Methanosarcinales* обнаружили на горизонте 18–20 см в колонках станций 7431 и 7460 в количестве 0.02 % и 0.3 % от всех чтений соответственно. Некоторые виды из порядка *Methanosarcinales* используют ацетат в качестве субстрата, тогда как другие способны расти на таких метилированных соединениях, как метиламины и метилсульфаты (Kendall, Boone, 2006). На горизонте 18–20 см колонок станций 7441 и 7460 детектировали *Methanocorpusculum* spp. (семейство *Methanocorpusculaceae* порядка *Methanomicrobiales*) — 0.34 % и 0.07 % от всех чтений соответственно. Известно, что эти метаногены восстанавливают CO_2 с использованием водорода или формиата (Zellner et al., 1989). Также в восстановленных горизонтах осадков станции 7460 (горизонт 18–20 см) встречались в незначительном количестве (0.08 % от всех чтений) метаногены рода

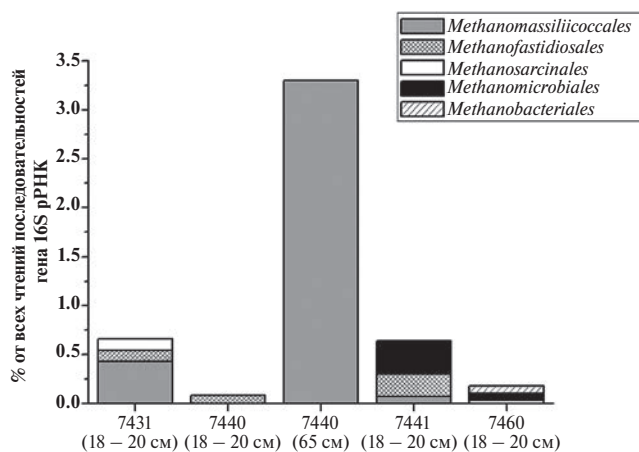


Рис. 2. Распространение метаногенных архей (на уровне порядков) в подповерхностных восстановленных горизонтах донных осадков Карского моря.

Methanobrevibacter (семейство *Methanobacteriaceae* порядка *Methanobacteriales*).

В верхних слоях донных осадков Карского моря нами были обнаружены микроорганизмы, относящиеся к некультивируемым **аэробным метанотрофным бактериям** из семейств *Methyloiligellaceae* (порядок *Rhizobiales* класса *Alphaproteobacteria*), *Methylophagaceae* (порядок *Nitrosococcales* класса *Gammaproteobacteria*) и *Methylomonaceae* (порядок *Methylococcales* класса *Gammaproteobacteria*). Так, представители семейства *Methyloiligellaceae* в довольно значимом количестве (1.52–2.61 % от всех чтений последовательностей гена 16S рРНК) встречались в поверхностных окисленных горизонтах (0–2 см) на всех исследованных станциях Карского моря (рис. 3).

Относительная численность метанотрофов из семейств *Methylophagaceae* и *Methylomonaceae* в поверхностных окисленных горизонтах равнялась 0.03–0.25 % от всех чтений (детектировали на всех станциях) и 0.03–0.06 % от всех чтений (обнаружены на станциях 7431 и 7440) соответственно. Необходимо отметить, что представители семейства *Methyloiligellaceae* были обнаружены и в подстилающих восстановленных горизонтах 18–20 см во всех колонках (станция 7431 – 0.47 %; станция 7440 – 0.33 %; станция 7441 – 0.58 %; станция 7460 – 0.23 %), и даже на горизонте 65 см колонки станции 7440 – 1.14 % от всех чтений. На горизонте 65 см колонки станции 7440 в количестве 0.02 % детектировали и представителей рода *Methylorubrum* (семейство *Beijerinckiaceae* порядка *Rhizobiales*). Метанотрофные бактерии семейств *Methylococcaceae* и *Methylomonadaceae* также встречались в восстановленных горизонтах 18–20 см (станция 7431 – 0.45 % и станция 7440 – 0.18 % от всех чтений соответственно).

Анаэробное окисление метана в восстановленных горизонтах арктических морских донных

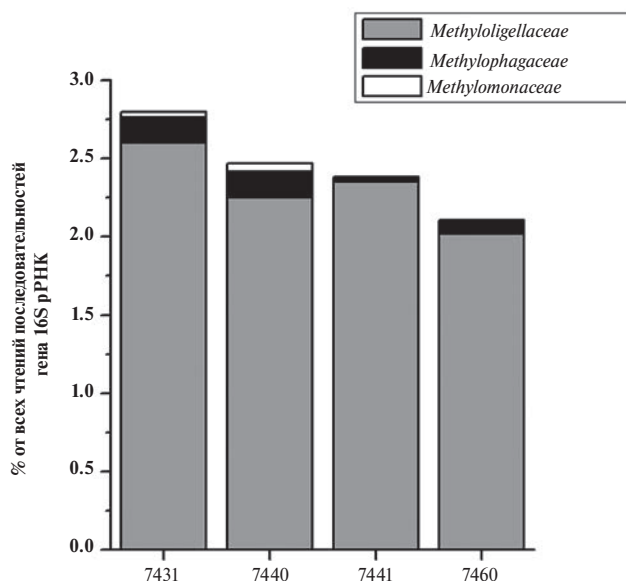


Рис. 3. Распространение метанотрофных бактерий (на уровне семейств) в поверхностных (0–2 см) окисленных горизонтах донных осадков Карского моря.

осадков происходит, по всей видимости, за счёт архей из кластеров ANME-2a-2b и ANME-2c, относящихся к филуму *Halobacterota*, часто в консорциуме с сульфатредуцирующими бактериями из филума *Desulfobacterota* (Begmatov et al., 2021). Однако эти **анаэробные метанотрофные археи**, потенциально способные к окислению метана, были обнаружены на станциях 7431, 7440 и 7460 (подповерхностный восстановленный горизонт 18–20 см) в крайне незначительном количестве (0.03–0.11 % от всех чтений последовательностей гена 16S рРНК), и лишь на более глубоком сильно восстановленном горизонте 65 см колонки осадка на станции 7440 их относительная численность немного возростала, составляя 0.34 % от всех чтений.

ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что 80–90 % ОВ, разлагающегося в процессе диагенеза, превращается в газ, в основном в CH_4 и CO_2 (Федоров и др., 2007). О деятельности многочисленных гетеротрофных микроорганизмов свидетельствует наличие большого количества CO_2 в верхних слоях донных осадков. Строго анаэробные метаногенные археи могут использовать различные субстраты для образования метана — CO_2/H_2 (гидрогенотрофный метаногенез), ацетат (ацетокластический метаногенез) и метилированные соединения (метилотрофный метаногенез) (Lang et al., 2015).

Из табл. 2 видно, что наибольшее количество CH_4 зарегистрировано в колонке осадка станции 7431 в Байдарацкой губе, а также в колонках

осадков станций 7440 и 7460 на севере Приамальского шельфа (на восточной периферии Пухучанской впадины). Метан по глубине морского осадка на этих станциях распределен неоднородно. В колонках осадков станций 7431 и 7440 концентрация CH_4 увеличивалась с глубиной на порядки. Наименьшее содержание CH_4 наблюдали в донном осадке на станции 7441. Можно предположить, что на станциях 7431 и 7440 определенный вклад в образование метана в верхних слоях осадка вносят представители порядка *Methanomassiliicoccales*, которые преобладают в подповерхностных восстановленных горизонтах среди метаногенных архей (рис. 2). Необходимо отметить, что в донных осадках Баренцева моря метаногены практически отсутствовали, лишь относительная численность метилотрофных метаногенов порядка *Methanofastidiosales* составляла менее 0.05 % (Begmatov et al., 2021).

На восстановленных горизонтах 18–20 см донных осадков на станциях 7431 и 7440 в незначительном количестве встречались метанотрофные бактерии, относящиеся к семействам *Methylococcaceae* и *Methylomonadaceae* (порядок *Methylococcales* класса *Gamma*proteobacteria). На горизонте 65 см колонки осадка станции 7440 детектировали и представителей рода *Methylorubrum* (семейство *Beijerinckiaceae* порядка *Rhizobiales* класса *Alphaproteobacteria*), но лишь в количестве 0.02 % от всех чтений последовательностей гена 16S рНК. Известных представителей семейства *Methylococcaceae* и *Beijerinckiaceae* относят к аэробным метанотрофам, а вот представители семейства *Methylomonadaceae* являются одними из ключевых метанооксиляющих бактерий именно в анаэробных (бескислородных) водах нескольких озер в северной части Западной Сибири (Cabrol et al., 2020).

Необходимо отметить, что аэробное окисление метана может осуществляться лишь метилотрофами, обладающими метанмонооксигеназой (Chistoserdova, 2015). В частности, показано, что ряд бактерий из семейства *Methyloligellaceae* способны использовать как метилированные соединения, так и метан в качестве источников углерода и энергии (Takeuchi et al., 2019), а некоторые виды из рода *Methyloceanibacter* (представители которого детектированы нами в окисленных поверхностных горизонтах донных осадков всех исследованных станций в относительно большом количестве, вплоть до 2.44 % этого семейства вообще растут только на метане (Vekeman et al., 2016). Много метанотрофов присутствует и в семействе *Methylomonadaceae* (Martin-Pozas et al., 2022). Представители семейства *Methylococcaceae* также часто встречаются в морских местообитаниях и некоторые из них, судя по анализу геномов на предмет наличия генов метанмонооксигеназы (*pmo*), могут быть метанотрофами (Knief, 2015).

По всей видимости, окисление метана в донных осадках Карского моря происходит преимущественно в аэробных условиях, где относительная численность и филогенетическое разнообразие метанотрофных микроорганизмов выше. В поверхностных (0–2 см) окисленных горизонтах колонки осадков на всех исследованных станциях были также обнаружены бактерии семейства *Hyphomicrobiaceae* (порядок *Rhizobiales* класса *Alphaproteobacteria*), чья относительная численность равнялась 0.45–1.19 % от всех чтений, а на станции 7441 достигала 2.65 %. В гораздо меньшем количестве (0.06–0.10 % от всех чтений) их детектировали в подповерхностных (18–20 см) восстановленных горизонтах донных осадков. Известно, что некоторые представители этого семейства могут использовать метанол, предполагается возможность их роста и на метане (Jeong, Kim, 2015). Присутствие аэробных метанотрофов в восстановленных подповерхностных горизонтах осадков можно объяснить наличием в этих районах Карского моря мест разгрузки углеводородных газов, а также физиологией представителей указанных семейств, многие из которых пока являются некультивируемыми бактериями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Невысокая относительная численность архей (0.18–3.6 % от всех чтений последовательностей гена 16S рНК), осуществляющих метаногенез и анаэробное окисление метана, в подстилающих восстановленных горизонтах донных осадков Карского моря косвенно свидетельствует о том, что большая часть органического вещества, достигающего дна, окисляется в поверхностных окисленных горизонтах осадков. Это подтверждается и наличием там многочисленных аэробных гетеротрофных микроорганизмов. Метаногенные архей в верхних восстановленных горизонтах донных осадков Карского моря были представлены порядками *Methanomassiliicoccales* (подавляющее большинство в осадках с наиболее низким E_h), а также *Methanofastidiosales*, *Methanomicrobiales*, *Methanosarcinales* и *Methanobacteriales*. По всей видимости, основными источниками метана являются глубокие горизонты восстановленной осадочной толщи, а также деградирующие субаквальные многолетнемерзлые породы и поднимающиеся к поверхности глубинные термогенные газы из крупных залежей углеводородов Южно-Карской нефтегазоносной области Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. Это подтверждается и нашими данными по резкому увеличению концентрации CH_4 с глубиной донного осадка на большинстве исследованных станций. Метан-содержащие флюиды мигрируют к поверхности дна, окисляясь благодаря деятельности преимущественно аэробных и факультативно анаэробных метанотрофных

микроорганизмов. Относительная численность строго анаэробных метанотрофов (кластеры архей ANME-2a-2b и ANME-2c) в верхних слоях донных осадков Карского моря была очень низкой. Однако были выявлены аэробные метанотрофные бактерии из семейств *Methyloligellaceae*, *Methylophagaceae* и *Methylomonaceae*, причём генетический материал представителей семейства *Methyloligellaceae* в довольно значимом количестве (1.52–2.61 % от всех чтений последовательностей гена 16S рРНК) встречался в поверхностных окисленных горизонтах осадков на всех исследованных станциях Карского моря и в меньшем количестве — в подстилающих восстановленных горизонтах (0.23–1.14 % от всех чтений).

Проведенное исследование распределения метана и структуры микробных сообществ его биогеохимического цикла в верхних слоях донных осадков юго-западной части Карского моря может представлять интерес при сравнительном мониторинге воздействия природных и антропогенных факторов на экосистемы морей Российской Арктики, в частности, для оценки роли бентосных микроорганизмов в поглощении парниковых газов.

Авторы благодарят Е. А. Новичкову, А. Г. Матуля, А. А. Ключиткина, А. Н. Новигатского, С. В. Сломнюка, А. В. Булохова (ИО РАН) и А. С. Саввичева (ФИЦ Биотехнологии РАН) за помощь при отборе колонок донных осадков, Н. В. Козину (ИО РАН) за литологическое описание осадков, экипаж НИС «Академик Мстислав Келдыш» за помощь в проведении экспедиционных исследований, а также научного редактора В. Ю. Русакова и рецензентов.

Экспедиционные исследования и высокопроизводительное секвенирование фрагментов гена 16S рРНК выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 20-17-00157-П, <https://rscf.ru/project/20-17-00157/>. Выделение газов из донных осадков, измерение концентрации газов и экстрагирование ОВ из донных осадков выполнены в ходе реализации государственного задания ГЕОХИ РАН № FMMZ-2024-0035. Выделение хромосомной ДНК из донных осадков и обработка результатов высокопроизводительного секвенирования выполнены в ходе реализации государственного задания по теме кафедры микробиологии МГУ «Физиология и биохимия фототрофных и хемотрофных микроорганизмов» (ЦИТус № 121032300094-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Воропаев С. А., Севастьянов В. С., Душенко Н. В., Брюханов А. Л. (2023) Оценка потока метана со дна Карского моря. *ДАН. Науки о Земле*. **512**(1), 138–142.

Галимов Э. М., Кодина Л. А. (1982) Исследование органического вещества и газов в донных толщах дна Мирового океана. М.: Наука, 228 с.

Галимов Э. М., Кодина Л. А., Степанец О. В., Коробейник Г. С. (2006) Биогеохимия Российской

Арктики. Карское море. Результаты исследований по проекту SIRRO 1995–2003 годы. *Геохимия* **44**(11), 1139–1191.

Кохан А. В., Мороз Е. А., Еременко Е. А., Денисова А. П., Ананьев Р. А., Сухих Е. А., Никифоров С. Л., Соколов С. Ю., Разумовский А. А. (2023) Флюидогенный рельеф районов распространения многолетней мерзлоты на шельфе Печорского и Карского морей. *Вестник Московского университета. Серия 5. Геогр.* **78**(3), 104–124.

Кравчишина М. Д., Ключиткин А. А., Новигатский А. Н., Глуховец Д. И., Шевченко В. П., Белан Б. Д. (2023) 89-й рейс (1-й этап) научно-исследовательского судна «Академик Мстислав Келдыш»: климатический эксперимент во взаимодействии с самолетом-лабораторией Ту-134 «Оптик» в Карском море. *Океанология*. **63**(3), 492–495.

Леин А. Ю., Иванов М. В. (2009) Биогеохимический цикл метана в океане. М.: Наука, 575 с.

Леин А. Ю., Кравчишина М. Д., Политова Н. В., Саввичев А. С., Веслополова Е. Ф., Мицкевич И. Н., Ульянова Н. В., Шевченко В. П., Иванов М. В. (2012) Трансформация взвешенного органического вещества на границе вода–дно в морях Российской Арктики (по изотопным и радиоизотопным данным). *Литология и полезные ископаемые*. **2**, 115–145.

Леин А. Ю., Маккавеев П. Н., Саввичев А. С., Кравчишина М. Д., Беляев Н. А., Дара О. М., Поняев М. С., Захарова Е. Е., Розанов А. Г., Иванов М. В., Флинт М. В. (2013) Процессы трансформации взвеси в осадок в Карском море. *Океанология*. **53**(5), 643–679.

Леин А. Ю., Русанов И. И., Саввичев А. С., Пименов Н. В., Миллер Ю. М., Иванов М. В., Павлова Г. Ф. (1996) Биогеохимические процессы циклов углерода и серы в Карском море. *Геохимия*. **34**(11), 1027–1044.

Миронюк С. Г., Колюбакин А. А., Голенок О. А., Росляков А. Г., Терехина Я. Е., Токарев М. Ю. (2019) Грязевулканические структуры (вулканоиды) Карского моря: морфологические особенности и строение // Геология морей и океанов: материалы XXIII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. М.: ИО РАН. Т. 5, 192–196.

Намсараев Б. Б., Русанов И. И., Мицкевич И. Н., Веслополова Е. Ф., Большаков А. М., Егоров А. В. (1995) Бактериальное окисление метана в эстуарии реки Енисей и Карском море. *Океанология*. **35**(1), 88–93.

Рокос С. И., Тарасов Г. А. (2007) Газонасыщенные осадки губ и заливов южной части Карского моря. Бюллетень комиссии по изучению четвертичного периода. **67**, 66–75.

Саввичев А. С., Русанов И. И., Кадников В. В., Белецкий А. В., Равин Н. В., Пименов Н. В. (2018) Состав микробного сообщества и активность микробных процессов цикла метана в поверхностных осадках Ямальского сектора юго-западной части Карского моря. *Микробиология*. **87**(2), 178–190.

- Федоров Ю. А., Тамбиева Н. С., Гарькуша Д. Н., Хо-рошевская В. О. (2007) Метан в водных экосистемах. Ростов на Дону — Москва: ЗАО «Ростиздат», 330 с.
- Begmatov S., Savvichev A. S., Kadnikov V. V., Be-letsky A. V., Rusanov I. I., Klyuvitkin A. A., Novichkova E. A., Mardanov A. V., Pimenov N. V., Ravin N. V. (2021) Microbial communities involved in methane, sulfur, and nitrogen cycling in the sediments of the Barents Sea. *Microorganisms*. **9**(11), 2362.
- Boetius A., Ravensschlag K., Schubert C. J., Rickert D., Widdel F., Gieseke A., Amann R., Jørgensen B. B., Witte U., Pfannkuche O. (2000) A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*. **407**(6804), 623–626.
- Borrel G., Fadhlou K., Ben Hania W., Gaci N., Pehau-Arnaudet G., Chaudhary P. P., Vandekerckove P., Ballet N., Alric M., O'Toole P. W., Fardeau M. L., Ollivier B., Brugère J. F. (2023) *Methanomethylophilus alvi* gen. nov., sp. nov., a novel hydrogenotrophic methyl-reducing methanogenic archaea of the order *Methanomassiliicoccales* isolated from the human gut and proposal of the novel family *Methanomethylophilaceae* fam. nov. *Microorganisms*. **11**(11), 2794.
- Cabrol L., Thalasso F., Gandois L., Sepulveda-Jauregui A., Martinez-Cruz K., Teisserenc R., Tananaev N., Tveit A., Svenning M. M., Barret M. (2020) Anaerobic oxidation of methane and associated microbiome in anoxic water of Northwestern Siberian lakes. *Sci. Total Environ.* **736**, 139588.
- Chistoserdova L. (2015). Methylophiles in natural habitats: current insights through metagenomics. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **99**(14), 5763–5779.
- Conrad R. (2009) The global methane cycle: recent advances in understanding the microbial processes involved. *Environ. Microbiol. Rep.* **1**(5), 285–292.
- Edgar R. C. (2010) Search and clustering orders of magnitude faster than BLAST. *Bioinformatics*. **26**(19), 2460–2461.
- Frey B., Rime T., Phillips M., Stierli B., Hajdas I., Widmer F., Hartmann M. (2016) Microbial diversity in European alpine permafrost and active layers. *FEMS Microbiol. Ecol.* **92**(3), fiv018.
- Jacobsson M., Andreassen K., Bjarnadottir L. R., Dove D., Dowdeswell J. A., England J. H., Funder S., Hogan K., Ingolfsson O., Jennings A., Larsen N. K., Kircher N., Landvik J. Y., Mayer L., Mikkelsen N., Moller P., Niessen F., Nilson J., O'Regan M., Polyak L., Norgaard-Pedersen N., Stein R. (2014) Arctic Ocean glacial history. *Quat. Sci. Rev.* **92**, 40–67.
- Jeong S.-Y., Kim T. G. (2019) Development of a novel methanotrophic process with the helper microorganism *Hyphomicrobium* sp. NM3. *J. Appl. Microbiol.* **126**(2), 534–544.
- Kendall M. M., Boone D. R. (2006) The order *Methanosarcinales*. In: The Prokaryotes (Dworkin M., Falkow S., Rosenberg E., Schleifer K.-H., Stackebrandt E. eds.). N.Y.: Springer. Vol. 3, 244–256.
- Knief C. (2015) Diversity and habitat preferences of cultivated and uncultivated aerobic methanotrophic bacteria evaluated based on *pmoA* as molecular marker. *Front. Microbiol.* **6**, 1346.
- Lang K., Schuldes J., Klingl A., Poehlein A., Daniel R., Brunea A. (2015) New mode of energy metabolism in the seventh order of methanogens as revealed by comparative genome analysis of “*Candidatus Methanoplasma termitum*”. *Appl. Environ. Microbiol.* **81**(4), 1338–1352.
- Magoč T., Salzberg S. L. (2011) FLASH: fast length adjustment of short reads to improve genome assemblies. *Bioinformatics*. **27**(21), 2957–2963.
- Martin-Pozas T., Cuezva S., Fernandez-Cortes A., Cañaveras J. C., Benavente D., Jurado V., Saiz-Jimenez C., Janssens I., Seijas N., Sanchez-Moral S. (2022) Role of subterranean microbiota in the carbon cycle and greenhouse gas dynamics. *Sci. Total Environ.* **831**, 154921.
- Miner K. R., Turetsky M. R., Malina E., Bartsch A., Tamminen J., McGuire A. D., Fix A., Sweeney C., Elder C. D., Miller C. E. (2022) Permafrost carbon emissions in a changing Arctic. *Nat. Rev. Earth Environ.* **3**, 55–67.
- Oren A., Garrity G. M. (2021) Valid publication of the names of forty-two phyla of prokaryotes. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* **71**(10), 005056.
- Orphan V. J., House C. H., Hinrichs K. U., McKeegan K. D., DeLong E. F. (2002) Multiple archaeal groups mediate methane oxidation in anoxic cold seep sediments. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **99**(11), 7663–7668.
- Portnov A., Mienert J., Serov P. (2014) Modeling the evolution of climate-sensitive Arctic subsea permafrost in regions of extensive gas expulsion at the West Yamal shelf. *J. Geophys. Res. Biogeosci.* **119**(11), 2082–2094.
- Portnov A., Smith A. J., Mienert J., Cherkasov G., Rekant P., Semenov P., Serov P., Vanshtein B. (2013) Offshore permafrost decay and massive seabed methane escape in water depths >20 m at the South Kara Sea shelf. *Geophys. Res. Lett.* **40**(15), 3962–3967.
- Romanovskii N. N., Hubberten H.-W., Gavrilov A. V., Eliseeva A. A., Tipenko G. S. (2005) Offshore permafrost and gas hydrate stability zone on the shelf of East Siberian Seas. *Geo-Mar. Lett.* **25**, 167–182.
- Schreiber L., Holler T., Knittel K., Meyerdierks A., Amann R. (2010) Identification of the dominant sulfate-reducing bacterial partner of anaerobic methanotrophs of the ANME-2 clade. *Environ. Microbiol.* **12**(8), 2327–2340.
- Semenov P., Portnov A., Krylov A., Egorov A., Vanshtein B. (2020) Geochemical evidence for seabed fluid flow linked to the subsea permafrost outer border in the South Kara Sea. *Geochemistry*. **80**(3), 125509.
- Serov P., Portnov A., Mienert J., Semenov P., Ilatovskaya P. (2015) Methane release from pingo-like features across the South Kara Sea shelf, an area of thawing offshore permafrost. *J. Geophys. Res. Earth Surf.* **120**, 1515–1529.
- Takeuchi M., Ozaki H., Hiraoka S., Kamagata Y., Sakata S., Yoshioka H., Iwasaki W. (2019) Possible cross-feeding pathway of facultative methylophile *Methyloceanibacter*

- caenitepidi* Gela4 on methanotroph *Methylocaldum marinum* S8. *PLOS One*. **14**(3), e0251538.
- Vekeman B., Kerckhof F. M., Cremers G., de Vos P., Vandamme P., Boon N., Op den Camp H. J., Heylen K. (2016) New *Methyloceanibacter* diversity from North Sea sediments includes methanotroph containing solely the soluble methane monooxygenase. *Environ. Microbiol.* **18**(12), 4523–4536.
- Wang Q., Garrity G. M., Tiedje J. M., Cole J. R. (2007) Naive Bayesian classifier for rapid assignment of rRNA sequences into the new bacterial taxonomy. *Appl. Environ. Microbiol.* **73**(16), 5261–5267.
- Wegener G., Krukenberg V., Ruff S. E., Kellermann M. Y., Knittel K. (2016) Metabolic capabilities of microorganisms involved in and associated with the anaerobic oxidation of methane. *Front. Microbiol.* **7**, 46.
- Xie F., Zhao S., Zhan X., Zhou Y., Li Y., Zhu W., Pope P. B., Attwood G. T., Jin W., Mao S. (2024). Unraveling the phylogenomic diversity of *Methanomassiliicoccales* and implications for mitigating ruminant methane emissions. *Genome Biol.* **25**(1), 32.
- Yu H., Speth D. R., Connon S. A., Goudeau D., Malmstrom R. R., Woyke T., Orphan V. J. (2022) Community structure and microbial associations in sediment-free methanotrophic enrichment cultures from a marine methane seep. *Appl. Environ. Microbiol.* **88**(11), e0210921.
- Zellner G., Stackebrandt E., Messner P., Tindall B. J., Conway de Macario E., Kneifel H., Sleytr U. B., Winter J. (1989) *Methanocorpusculaceae* fam. nov., represented by *Methanocorpusculum parvum*, *Methanocorpusculum sinense* spec. nov. and *Methanocorpusculum bavaricum* spec. nov. *Arch. Microbiol.* **151**(5):381–390.

COMPOSITION OF METHANE CYCLE MICROBIAL COMMUNITIES IN THE UPPER LAYERS OF BOTTOM SEDIMENTS OF THE KARA SEA

© 2024 A. L. Bryukhanov^a, V. S. Sevastyanov^b*, M. D. Kravchishina^c, S. A. Voropaev^b, N. V. Dushenko^b, A. V. Kurakov^a, V. Yu. Fedulova^b

^aFaculty of Biology, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119234 Russia

^bVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^cShirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117997 Russia

*e-mail: vsev@geokhi.ru

A study of the distribution of methane cycle microbial communities in the upper layers of bottom sediments above large hydrocarbon reservoirs in the South Kara petroleum region of the West Siberian Province revealed the presence in these layers of both aerobic methanotrophic bacteria and anaerobic methanogenic archaea, as well as numerous heterotrophic microorganisms of various phylogenetic groups. Research was carried out in the Baydaratskaya Bay and in the east of the Pukhuchan Depression (southern part of the Kara Sea). Aerobic methanotrophic bacteria belonged to the families *Methyloligellaceae*, *Methylophagaceae* and *Methylomonaceae* were detected in the surface oxidized layers (0–2 cm, E_h from 60 to 175 mV) of bottom sediments. Moreover, representatives of *Methyloligellaceae* were found in quite significant amount (1.52–2.61 % of all 16S rRNA gene sequence reads) at all studied stations of the Kara Sea. In the subsurface reduced layers (18–20 cm, E_h from –63 to –246 mV), methanogenic archaea were dominated by representatives of the order *Methanomassiliicoccales* (up to 3.3 % of all 16S rRNA gene sequence reads). Methanogenic archaea of the orders *Methanofastidiosales*, *Methanobacteriales* and *Methanomicrobiales* were also discovered. In addition, aerobic/facultative anaerobic methanotrophic bacteria of the families *Methylococcaceae* and *Methylomonadaceae* were found on these reduced layers of the bottom sediments, but the relative abundance (in percentage of sequence reads of their total number) of anaerobic methanotrophic archaea was extremely low there. Apparently, the oxidation of methane in bottom sediments of the Kara Sea, where its concentration at most of the studied stations dramatically increased with sediment depth, occurs predominantly under aerobic conditions in the surface layers, where the relative abundance and phylogenetic diversity of methanotrophs is higher.

Keywords: carbon, methane, methanogens, methanotrophs, marine sediments, Arctic, Kara Sea

УДК550.4:552.578.2

ГРАНИЦЫ ПРИМЕНИМОСТИ ПОНЯТИЯ ЗРЕЛОСТИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ. II ВЗАИМОСВЯЗЬ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ РАЗНЫХ ТИПОВ

© 2024 г. М. Б. Смирнов^{а, *}, Н. А. Ванюкова^{а, **}

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 29

e-mail: * m1952s@yandex.ru; ** vna@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 01.11.2023 г.

После доработки 19.01.2024 г.

Принята к публикации 26.02.2024 г.

В работе рассмотрено несколько разные критерии зрелости отражают общую степень приближения к состоянию химического равновесия ископаемого ОБ. Материалом послужило ОБ из карбонатных, кремнисто-карбонатных, карбонатно-кремнистых и кремнистых пород северных и центральных районов Волго-Урала (более 100 проб). Использован аппарат непараметрического корреляционного анализа (парные коэффициенты корреляции между 27 параметрами и парциальные коэффициенты корреляции). Изучена степень взаимосвязи критериев зрелости, в основе которых лежат реакции разных типов. Показано, что ни один из 266 коэффициентов корреляции не соответствует значениям, характерным для функциональной зависимости. С использованием парциальных коэффициентов корреляции установлено, что существует всего тринадцать пар, в которых параметры, определяемые реакциями разных типов, связаны непосредственно, и сила связи существенно влияет на значения обоих параметров. Таким образом, для карбонатных и силицитных пород говорить, что измеряемые величины характеризуют общее приближение ОБ к состоянию химического равновесия, нельзя. И хотя понятие «зрелость» может иметь формальный смысл (как общее смещение в сторону равновесия), приходится признать, что методами его измерения мы не располагаем. Нет данных, позволяющих вычлнить тот единственный параметр, значение которого определяется величиной зрелости. И не факт, что такой параметр вообще существует. То есть на сегодня для характеристики степени приближения к химическому равновесию необходимо использовать множество параметров, определяемых реакциями всех четырех выделенных в работе типов.

Ключевые слова: Волго-Уральский бассейн, Южно-Татарский свод, Камско-Бельская впадина, Мухано-Ероховский прогиб, доманиковая формация, зрелость органического вещества, критерии зрелости органического вещества

DOI: 10.31857/S0016752524060034, EDN: JBBSID

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в основе геохимии ископаемого органического вещества (ОБ), включая геохимию нефти лежат ряд ключевых понятий. Как в практических, так и теоретических работах в первую очередь пользуются различными критериями, на основании которых проводят классификацию ОБ по типам, что кладут в основу определения исходного ОБ и условий его накопления (обзор см. (Peters et al., 2005)), а также понятие зрелости.

Корректное определение понятия «зрелость» в литературе не найдено. Исходя из сложившейся практики под ним обычно понимают общую степень преобразованности ОБ. Соответственно, теоретически наибольшая зрелость соответствует конечной стадии трансформации состава ОБ. Из основ термодинамики, в том числе и термодинамики

открытых систем (Пригожин, 1960) эта стадия достигается при состоянии ОБ с минимальной свободной энергией. Минимум свободной энергии соответствует так называемому состоянию химического равновесия, в котором скорости всех прямых реакций равны скоростям реакций обратных. (см. любой учебник по химической кинетике, например (Пригожин, Дефей, 1966)). Таким образом, наиболее корректным представляется определить зрелость ОБ на любой стадии его преобразования как степень приближения ОБ в целом к состоянию химического равновесия. Действительно, при достижении химического равновесия при неизменных температуре и давлении состав объекта далее не меняется. Следовательно, это — конечное состояние эволюции состава ОБ, то есть состояние с теоретически наибольшей зрелостью. Тогда зрелость ОБ на любой стадии его преобразования

определяется тем, насколько продвинулось ОВ на пути от исходного вида к химическому равновесию. Соответственно, в промежуточном по степени зрелости состоянии ОВ одни реакции дошли до равновесия, другие — в промежуточном состоянии, а третьи — практически еще не дали продуктов. Сказанное справедливо при любом исходном составе ОВ и наборе протекающих химических реакций. Изменение температуры и давления формально приведет для обратимых реакций к нарушению равновесия и система будет менять состав до достижения состояния равновесия в новых условиях. Для необратимых реакций ничего не изменится. Следует подчеркнуть, что под необратимыми реакциями понимают такие, у которых при равновесии доля исходных от суммы исходных и продуктов реакции меньше предела обнаружения, но не равна нулю. Так что для них понятие химического равновесия работоспособно.

Такое определение фактически является обобщением общепринятой практики определения степени зрелости по разным молекулярным параметрам. Действительно, в основу любого молекулярного параметра положена одна из самопроизвольно идущих химических реакций. Продукт (продукты) такой реакции имеют меньшую свободную энергию, чем исходные. Параметр всегда — отношение долей продукта (продуктов) к исходным и интерпретация: зрелость тем больше, чем ближе доля продукта от остаточного исходного к тому, что наблюдается в состоянии химического равновесия (Peters et al., 2005).

Однако корректных оценок качества используемых критериев (то есть того, в каком проценте случаев получаемые заключения соответствуют истине, а в каком — ошибочны) практически нет. Существует единственная работа (Смирнов, Фадеева, 2019), где приведены ошибки первого и второго рода для различных критериев выделения нефтей или ОВ карбонатных пород. Результат этой работы (выполнена на материале из девонских отложений северных и центральных районов Волго-Уральского НГБ) удручающий — ни один из принятых критериев не позволяет различать карбонатные и силицитные породы. Вероятность ошибочного отнесения ОВ к сформированному в глинистых породах при использовании самого распространенного критерия — отношения содержания C_{27} -диастеранов к содержанию C_{27} -регулярных стеранов — более 20 %. Что касается зрелости, то отсутствуют оценки того, насколько работоспособно само это понятие, в первую очередь для ОВ в карбонатных и силицитных нефтематеринских породах с ничтожным содержанием глины, широко распространенных в природе (подробнее см. (Смирнов и др., 2023); о катализе металлами, которые только и могут быть активны в таких породах см. (Mango, 1992, 1994, 2000)).

При рассмотрении вопроса о корректности понятия «зрелость» необходимо учесть, что, во-первых, в основе всех молекулярных параметров, по которым определяют степень зрелости ОВ в геохимии нефти и ископаемого ОВ (а в работе рассмотрены только они), лежат определенные химические реакции. При этом состоянии, соответствующее нефти, на пути от исходного ОВ к химическому равновесию является промежуточным. То есть исходные для реакций, лежащих в основе параметров зрелости уже достаточно далеки от биологических объектов, а продукты этих реакций далеки от тех, что остаются в ОВ при достижении химического равновесия. В практическом плане с учетом точности измерения из рассмотренных параметров зрелости (см. ниже) большую часть можно отнести к категории необратимых реакций, соотношение между скоростями которых не зависит от состава ОВ, а, следовательно, не зависят от состава ОВ и отношения концентраций исходных и продуктов реакций. Обратимые — только реакции изомеризации стеранов (насыщенных, моно- и триароматических). Эти параметры работоспособны лишь при малой степени преобразованности ОВ (Peters et al., 2005). Более того, при повышенном катагенезе (MK_4 и выше) стераны в изученных отложениях распались и эти параметры зрелости стали не определяемыми. Точную оценку изменения равновесных концентраций для стеранов при разных температурах и давлениях дать нельзя, поскольку в литературе данных нет. Однако для условий, представляющих интерес для геохимии нефти (температура в интервале 20–120 °С, глубины — 1000–4000 м; нефти Татарстана и Северного Предкавказья) показано, что разница в равновесных концентрациях между всеми изученными пробами лежит в пределах ошибки измерения для всех перечисленных ниже параметров. То есть и параметры зрелости, основанные на этих реакциях не зависят ни от состава ОВ, ни от температуры и давления.

Принципиально то, что какие-то из рассмотренных реакций относятся к одному классу (пример — кислотная изомеризация насыщенных соединений: параметры $C_{29}\text{-}\alpha\text{20S}/20(\text{S}+\text{R})$ (отношение $\text{S}/(\text{S}+\text{R})$ изомеров в положении 20 C_{29} - α -стеранов) и T_s/T_m — отношение $18\alpha(\text{H})\text{-}22, 29, 30$ -триснорметилгопана к $17\alpha(\text{H})\text{-}22, 29, 30$ -триснорметилгопану), а какие-то — к разным. Пример последней ситуации — стерановый показатель C_{21}/SC_{29} (или, что то же — C_{21}/SC_{27-29}) основан на реакции разрыва $\text{C}-\text{C}$ -связи алкильного заместителя в бета-положении к циклической части молекулы. А дибензотиофеновый индекс — на реакции кислотной изомеризации 1-метилдибензотиофена в 4-метилдибензотиофен. В статье (Смирнов и др., 2023) рассмотрено, насколько взаимосвязаны между собой параметры, определяемые однотипными реакциями, что можно рассматривать как первую

часть задачи. Но поскольку по определению «зрелость» должна отражать общее приближение ОВ к равновесию, ограничиться этим нельзя. Необходимо выяснить, насколько взаимосвязаны друг с другом параметры, обусловленные реакциями разных типов.

Следующий момент, требующий анализа, связан с тем, что точность измерения практически всех используемых для характеристики зрелости ОВ параметров составляет обычно около 5 отн. %. И закономерен, например, такой вопрос: можно ли говорить, что ОВ в целом более зрелое в образце, у которого дибензотиофеновый индекс равен 2 (с учетом точности измерения — 1.9–2.1) по сравнению с образцом, где он равен 1.6 (т.е. 1.52–1.68)?

Настоящая работа является второй частью исследования, первая часть которого опубликована ранее (Смирнов и др., 2023) и посвящена изучению степени взаимосвязи критериев зрелости, в основе которых лежат реакции разных типов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлороформный битумоид А экстрагировали из породы, дробленной до порошка размером частиц 0.25 мм, хлороформом в аппарате Сокслета в течение не менее 120 часов. После стандартного осаждения асфальтенов гексаном, полученные мальтены были разделены на силикагеле (Merck), импрегнированном AgNO_3 . При выделении фракции насыщенных углеводородов элюент — гексан, ароматических соединений — толуол. Выделение образцов выполнено под руководством Е. Н. Полудеткиной.

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

Соединения идентифицировали по хроматограммам, построенным по соответствующим характеристическим ионам и временам удерживания. Количественные измерения для алканов проводили по хроматограммам, построенным по полному ионному току. Для остальных соединений — по хроматограммам, построенным по следующим характеристическим ионам: $m/z = 133+134$ (свидетели аноксии в фотическом слое бассейна седиментации: триметилалкил-замещенные бензолы, изорениератен и его изомеры) 178, 192, 220 (фенантрен,

метил- и триметилфенантрены), 191 (терпаны), 198 (метилдобензотиофены), 217 (стераны), 223 (1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен), 231 (триароматические стераны), 253 (моноароматические стераны), 365 (моноароматические секогопаны) (Peters et al., 2005; Waples, Machihara, 1991; Koopmans et al., 1996; Clifford et al., 1998; Бурдельная, Бушнев, 2021).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Геологическая история района

Большая часть изученных скважин приурочено к Южно-Татарскому своду (его северной, северо-восточной и центральной частям), одна — в Камско-Бельской впадине. Остальные расположены в бортовых склонах и в центре Муханово-Ероховского прогиба, являющегося частью Камско-Кинельской системы прогибов, наложенных на западный борт Южно-Татарского свода и восточную часть Мелекесской впадины. Расположение скважин показано на рис. 1 в (Смирнов и др., 2018). В целом можно говорить, что изучен разрез север — юг, охватывающий северный и центральный районы Волго-Урала.

Изученные образцы относятся к так называемому карбонатному девону ($D_3\text{fr}^2\text{-fm}$). Эти отложения рассматриваются как нефтематеринские для всех залежей нефти от верхнего девона до перми (Хисамов и др., 2010). Среднефранская часть разреза (саргаевский и семилукский горизонты) представлена глинисто-кремнисто-карбонатными темно-серыми до черных битуминозными отложениями, формирование которых связано с морской трансгрессией, охватившей территорию Татарстана; суммарная толщина 40–100 м. Семилукские осадки по сравнению с саргаевскими накапливались в более глубоководных условиях с некомпенсированной седиментацией и застойным режимом вод; в фотическом слое бассейна существовало сероводородное заражение (Смирнов и др., 2020). С позднефранского времени (речицкий горизонт) и до конца фаменского века основное осадконакопление сместилось в Камско-Кинельские прогибы, в осевой части которых формировались депрессионные осадки, сходные с семилукскими. В сводовых участках Южно-Татарского свода в обстановках мелководно-морского шельфа накапливались преимущественно карбонатные отложения (известняки чистые и доломитизированные), формируя биогермы, а на склонах сводов и прогибов — барьерные рифы (фаменский век) и битуминозные депрессионные осадки доманикового типа в межрифовых фациях. Суммарная толщина верхнедевонских отложений достигает 190–1600 м, минимальная характерна для некомпенсированных участков.

Диапазон концентраций ОВ в породах карбонатного девона чрезвычайно велик (ТОС = 0.07–49.4 вес. %) (Хисамов и др., 2010). На изученной территории Камско-Бельской впадины и Южно-Татарского свода породы карбонатного девона относительно слабо преобразованы (градации катагенеза ПК-МК₁); в Муханово-Ероховском прогибе они находятся на градациях катагенеза МК₂-МК₃, а в районе Пешковских скважин — МК₄ и выше; таким образом, отложения карбонатного девона достигли условий главных зон нефте- и газообразования (Смирнов и др., 2018).

Для изучения ОВ были выбраны те же пробы, что и в (Смирнов и др., 2023): карбонатные, карбонатно-кремнистые, кремнисто-карбонатные и кремнистые породы (доля карбонатов — до 95 %, силицитов — до 95 %, максимальное содержание глины — 6 %, типичное — 3–4 %), то есть такие, в которых можно ожидать существенных различий в скоростях реакций, положенных в основу разных критериев зрелости ОВ. Распределение изученных образцов по площадям приведено в (Смирнов и др., 2018) (см. табл. 1). По градации катагенеза часть изученных параметров охватывает диапазон ПК — МК₃, другая часть — ПК — МК₅.

Метод решения задачи

Детально метод и обоснования его выбора описаны в (Смирнов и др., 2023). Здесь же следует отметить основные, наиболее значимые моменты. Первое: так как распределения значений параметров далеки от нормального (Смирнов и др., 2018; Смирнов и др., 2020), использован аппарат непараметрической статистики (коэффициенты корреляции Спирмена) (Орлов, 2004; Смирнов, 2013; Харченко, 2004). Второе — поскольку в работе рассмотрены парные корреляции между 27 параметрами и общее их число — 351, принято требование: вероятность единственной ложной корреляции из всего изученного набора должна быть не более 0.05 (стандартная величина). Тогда граничный уровень значимости каждого отдельного коэффициента корреляции равен 1.5×10^{-4} (если принять, что вероятность единственной ложной корреляции не более 0.01, то — 2.9×10^{-5}) (Орлов, 2004).

Предложена следующая интерпретация результатов при грубом разбиении всего диапазона абсолютных значений коэффициента корреляции Спирмена r_s и его уровня значимости (УЗ). Поскольку число образцов, по которым рассчитаны коэффициенты корреляции, от 64 до 105, при $r_s > 0.95$ можно говорить о функциональной зависимости между двумя параметрами, понимая под этим то, что разброс вокруг линии регрессии мал настолько, что позволяет однозначно различать типы регрессионной функции (хотя бы на уровне: линейная, экспонента, полином). Тогда существует единый доминирующий фактор, определяющих

значения обоих параметров. Прочие факторы выступают как возмущения. Если $r_s = 0.8–0.95$ — фактор, по которому параметры связаны, один из основных, но кроме него на их величины влияют еще либо несколько сопоставимых по значимости, либо множество достаточно существенно влияющих на величины факторов и эти прочие факторы разные для данной пары параметров. Для диапазона $r_s = 0.6–0.8$ фактор, по которому параметры связаны между собой, в существенной степени влияет на величины обоих параметров, но не является одним из основных. Возможно, факторов, которые можно было бы назвать основными, вообще нет. Случаи, когда $r_s < 0.6$, но $УЗ < 1.5 \times 10^{-4}$ (можно — и $< 2.9 \times 10^{-5}$) — соответствует ситуации, когда фактор, связывающий параметры, существует и надежно фиксируется. Однако его роль при формировании значения обоих параметров является подчиненной. Диапазон УЗ от 1.5×10^{-4} до 0.01 следует рассматривать как зону неопределенности: либо есть очень слабая связь между параметрами, либо параметры независимы. При $УЗ > 0.01$ параметры следует считать независимыми.

Параметры, характеризующие зрелость ОВ, и типы реакций, лежащих в их основе

Анализировали те же критерии зрелости, что и ранее (Смирнов и др., 2023). Они разбиты на четыре группы по типам реакций, лежащих в их основе: разрыва С–С-связей, кислотной изомеризации насыщенных углеводородов, изомеризации ароматических соединений и дегидрирования (ароматизации). К последней добавлены два параметра, которые трудно отнести к какой-либо из групп.

Ниже приведен полный список рассмотренных параметров. Обоснование выбора именно такого набора дано в (Смирнов и др., 2023). Ряд параметров введен нами (см. (Смирнов и др., 2023)).

А. Параметры, основанные на реакции разрыва С–С-связей.

1. $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$ — отношение суммы стеранов C_{21} к сумме регулярных стеранов $C_{27} - C_{29}$, в %.
2. $MAC C_{21}/\Sigma C_{27-29}$ — отношение суммы моноароматических стеранов C_{21} к сумме регулярных моноароматических стеранов $C_{27} - C_{29}$, в %.
3. $TAI/TAII$ — отношение суммы C_{20} и C_{21} триароматических стеранов к сумме триароматических стеранов $C_{26} - C_{28}$.
4. Сумма Пента % — суммарная интенсивность пиков ионов $m/z = 191$ гопанов в % от полного ионного тока. Введен.
5. Сумма Три % — суммарная интенсивность пиков ионов $m/z = 191$ хейлантанов в % от полного ионного тока. Введен.

6. Сумма стераны % — суммарная интенсивность пиков ионов $m/z = 217$ стеранов в % от полного ионного тока. Введен.

7. Сумма МАС % — суммарная интенсивность пиков ионов $m/z = 253$ моноароматических стеранов в % от полного ионного тока. Введен.

8. $K_1 = (\text{пристан} + \text{фитан}) / (n\text{-}C_{17} + n\text{-}C_{18})$, по полному ионному току.

9. Сумма бензолов/ C_{40} гидр. — отношение измеренного по сумме ионов $m/z = 133 + 134$ содержания соединений из ряда свидетелей аноксии в фотическом слое бассейна седиментации: триметилалкил-замещенных бензолов («Сумма бензолов») к сумме изорениератена и его изомеров (« C_{40} гидр.») (Clifford et al., 1998).

Б. Параметры, основанные на реакции изомеризации насыщенных циклических соединений.

1. $C_{29} \alpha\alpha 20S/20(S+R)$ — отношение S к сумме S + R-эпимеров в положении 20 регулярных аа-стеранов C_{29} .

2. $C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ — отношение изомеров $\beta\beta$ к сумме $\alpha\alpha+\beta\beta$ регулярных стеранов C_{29} .

3. C_{27} диа/рег — отношение суммы диа-стеранов C_{27} к сумме регулярных стеранов C_{27} .

4. T_s/T_m — отношение интенсивности пика $m/z = 191$ 18α (H)-22, 29, 30-триснорметилгопана к 17α (H)-22, 29, 30-триснорметилгопану.

В. Параметры, основанные на реакции изомеризации ароматических соединений.

1. DBT: 4-Me-/1-Me- — дибензотиофеновый индекс: отношение 4-метилдибензотиофена к 1-метилдибензотиофену.

2. MPR1 — отношение 2-метилфенантрена к 3-метилфенантрону.

3. MPI 1 = $1.5 \times (2\text{-метилфенантрен} + 3\text{-метилфенантрен}) / (\text{фенантрен} + 9\text{-метилфенантрен} + 1\text{-метилфенантрен})$.

4. МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S — отношение S-изомеров C_{27} диастеранов к регулярным стеранам для моноароматических стеранов.

5. МАС диа-+рег- C_{27} : S/(S+R) — отношение 20S-эпимера к сумме эпимеров 20S и 20R для суммы диа- и регулярных моноароматических стеранов C_{27} .

6. МАС C_{29} - α -рег: S/(S+R) — то же для C_{29} - α -регулярных моноароматических стеранов.

7. TAS C_{28} S/(S+R) — то же для триароматических стеранов C_{28} .

8. 1,2,8-ТМФ/ТМФ — отношение интенсивности пика с $m/z = 220$ 1,2,8-триметилфенантрена к сумме пиков прочих триметилфенантронов. Введен.

Г. Параметры, основанные на реакции дегидрирования плюс прочие параметры, не вошедшие ни в одну из групп.

1. ТГФТ/1,2,8-ТМФ — отношение интенсивностей пиков характеристических ионов 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена и 1,2,8-триметилфенантрена (Бурдельная, Бушнев, 2021).

2. ТГФТ % — интенсивность пика $m/z = 223$ 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена в % от полного ионного тока. Введен.

3. 1,2,8- ТМФ % — интенсивность пика $m/z = 220$ 1,2,8-триметилфенантрена в % от полного ионного тока. Введен.

4. ТМФ % — суммарная интенсивность пиков $m/z = 220$ прочих триметилфенантронов в % от полного ионного тока. Введен.

5. СГП % — суммарная интенсивность пиков ионов $m/z = 365$ моноароматических секогопанов в % от полного ионного тока. Введен.

6. Сумма Три-/Сумма Пента- — отношение суммарных интенсивностей пиков ионов $m/z = 191$ хейлантанов и гопанов. Введен как параметр, не зависящий от зрелости, для сравнения результатов с прочими параметрами при анализе связей между параметрами, относящимся к разным типам химических реакций.

Результаты корреляционного анализа

Рассчитаны все 266 парных коэффициентов корреляции Спирмена между перечисленными параметрами состава, относящихся к разным типам реакций. Результаты суммированы в таблицах 1–3. В таблицах 4–6 даны величины уровней значимости коэффициентов корреляции из таблиц 1–3 (Орлов, 2004; Харченко, 2004; Смирнов, 2013). Итоговые данные суммированы в таблицах 7 и 8.

При интерпретации данных таблиц следует учесть, что параметры ТАС C_{28} S/(S+R), МАС диа-+рег- C_{27} : S/(S+R), МАС C_{29} - α -рег: S/(S+R), $C_{29} \alpha\alpha 20S/20(S+R)$, $C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$, для которых различия между основной массой значений малы, для корреляционного анализа мало информативны (см. табл. 1 в (Смирнов и др., 2023)). Действительно, (см. табл. 7, 8) из 126 пар величин, которые взаимно независимы (группа «УЗ > 0.01»), у 90 одна из величин — из этих пяти. И лишь одна пара ({МАС диа-+рег- C_{27} : S/(S+R), TAI/TAII}); здесь и далее пара параметров, для которых обсуждается коэффициент корреляции, будет приводиться в фигурных скобках) относится к группе, когда фактор, связывающий параметры, существует и надежно фиксируется. Еще 12 — из предпоследней по степени взаимосвязи группы. Очевидно, это обусловлено степенью трансформации ОБ подавляющего большинства изученных проб, т.к. все эти параметры применимы на относительно ранних стадиях преобразования ОБ (достигают стадии химического равновесия тогда, когда прочие

рассматриваемые в работе параметры от него далеки) (Peters et al., 2005).

При рассмотрении остальных параметров представляется в первую очередь принципиально важным то, что наибольший наблюдаемый коэффициент корреляции равен 0.89. То есть, как и для пар характеристик зрелости, основанных на однотипных реакциях, в область значений, типичных для функциональной зависимости, не попала ни одна. Тем самым подтверждается вывод: зрелость может быть доминирующим фактором, определяющим значение не более чем одного параметра из всех. Следовательно, либо говорить об общем приближении к состоянию химического равновесия ископаемого ОВ вообще нельзя, либо на величины практически всех параметров влияет по несколько сопоставимых по значению факторов, относительно которых ничего не известно. При этом возможно, что удастся выделить группы в достаточной степени взаимосвязанных параметров так, что можно будет ввести несколько практически независимых характеристик зрелости, в совокупности адекватно описывающих ситуацию. Чтобы разобраться в этих вопросах, необходим детальный анализ полученных данных.

Общая картина такова. Имеется всего 8 пар параметров с $r_s = 0.8-0.9$ (3 % от общего числа, табл. 8). Во второй по значению r_s группе (0.6 — <0.8) их в 3.5 раза больше (30 или 11.3 %). То есть, даже если не рассматривать 5 параметров, мало пригодных для корреляционного анализа, среди остающихся 163-х пар те, в которых фактор, общий для обоих величин, существенно влияет на их значение, составляют явное меньшинство (меньше одной четверти). Следовательно, говорить, что измеряемые нами величины характеризуют общее приближение ОВ к состоянию химического равновесия, нельзя. Хотя понятие «зрелость» может иметь формальный смысл (как общее смещение в сторону равновесия), приходится признать, что методами его измерения мы не располагаем. Нет данных, позволяющих вычлнить тот единственный параметр, значение которого определяется величиной зрелости. И не факт, что такой параметр вообще существует.

Если рассматривать величины, основанные на реакциях разных типов, то в наибольшей степени связаны реакции разрыва С—С-связей и смешанный тип — реакции дегидрирования плюс комплекс реакций образования моноароматических секогопанов. Из 45 пар таких параметров (напомним, что в эту группу включена величина Сумма Три-/Сумма Пента-, которая от зрелости если и зависит, то далеко не в первую очередь, и из данных таблиц 7, 8 его следует исключить) 11 % попали в категорию наибольших из наблюдаемых r_s и еще 27 % — в группу $r_s = 0.6 - <0.8$. Правда, следует учитывать, что параметры ТГФТ/1,2,8-ТФТ и ТГФТ, % сильно

взаимосвязаны, а связи величин, определяемых разрывом С—С-связей с 1,2,8-ТФТ, % либо нет, либо — незначительны (единственный значимый коэффициент корреляции, равный 0.42, с Сумма Стеранов, %; табл. 1). Так что фактически достаточно рассматривать зависимости любого из этих двух (Смирнов и др., 2023).

Между остальными типами реакций связь намного слабее. Так, величины, основанные на реакциях разрыва С—С — связей, не имеют коэффициентов корреляции 0.8 и более с обоими пригодными для работы параметрами, основанными на реакциях изомеризации насыщенных циклических углеводородов (величины C_{27} , диа/рег и T_s/T_m). В группу с $r_s = 0.6 - <0.8$ у параметра C_{27} , диа/рег попали только связи с содержанием тритерпанов (Сумма Пента-, % и Сумма Три-, %). У параметра же T_s/T_m в ней — только связь с K_1 (табл. 1).

Среди пар параметров, один из которых определяется реакциями разрыва С—С-связей, а другой — изомеризации ароматических соединений, имеются две с r_s в диапазоне 0.8–0.9. В обоих ароматический параметр один и тот же — DBT: 4-Ме-/1-Ме-. Из величин, основанных на реакции разрыва С—С-связей, в эти пары входят K_1 и Сумма МАС, %. Эти два параметра сильно связаны между собой: между ними $r_s = 0.81$ (Смирнов и др., 2023). Еще для одного параметра того же типа, для которого r_s с $K_1 \geq 0.8$ (Сумма стераны, % (Смирнов и др., 2023)), r_s с DBT: 4-Ме-/1-Ме- также значителен (равен 0.74, табл. 1). Еще в трех парах из группы $r_s = 0.6 - <0.8$ одна компонента (ароматический параметр) — МАС C_{27} -диа-/рег-С. Параметры, основанные на разрыве С—С-связей — концентрации тритерпанов (гопанов и хейлантанов) и моноароматических стеранов. Интересно, что содержание насыщенных стеранов в эту группу не попало (табл. 1).

В наименьшей степени связаны величины, основанные на реакциях изомеризации насыщенных циклов и ароматических соединений: самый большой коэффициент корреляции у пары {DBT: 4-Ме-/1-Ме-, T_s/T_m } равен 0.61 (табл. 2). В группе $r_s = 0.8-0.9$ нет ни одного. Кроме того, на нижней границе диапазона $r_s = 0.6 - <0.8$ — связь между отношениями диа-/рег- насыщенных и моноароматических стеранов (табл. 2). Надежно фиксируется связь (хотя роль связующей величины при формировании значения обоих параметров подчиненная) еще для двух пар: { T_s/T_m , 1,2,8-ТФТ/ТФТ} и { C_{27} , диа/рег, МР11}.

Второе по величине суммарное число пар параметров с r_s из диапазонов 0.8–0.9 и 0.6 — <0.8 (7) — для реакций, основанных на изомеризации ароматических соединений и смешанный тип — реакции дегидрирования плюс комплекс реакций образования моноароматических секогопанов. Если среди первого типа отбросить три мало пригодных для

Таблица 1. Реакции разрыва С–С-связей — прочие типы. Коэффициенты корреляции

Параметры	K_1	$C_{21}/\Sigma C_{27-29}$, %	ТАИ/ТАП	МАС, $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$	Сумма Пента-, %	Сумма Три-, %	Сумма стераны, %	Сумма МАС, %	Сумма бензолов/ C_{40} гидр.
C_{29} , $\alpha\alpha 20S/20(S+R)$	<u>0.16</u>	<u>-0.08</u>	<u>0.02</u>	<u>0.16</u>	<u>0.08</u>	<u>0.19</u>	<u>0.10</u>	<u>0.09</u>	<u>-0.12</u>
C_{29} , $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$	<u>-0.05</u>	<u>0.06</u>	<u>0.18</u>	<u>0.08</u>	<u>-0.26</u>	<u>-0.06</u>	<u>-0.26</u>	<u>-0.26</u>	<u>0.07</u>
C_{27} , диа/рег	-0.49	0.41	<u>-0.06</u>	<u>0.11</u>	<u>-0.64</u>	<u>-0.75</u>	-0.50	-0.47	<u>0.28</u>
T_s/T_m	<u>-0.77</u>	0.53	<u>0.17</u>	<u>0.04</u>	-0.56	-0.60	-0.54	-0.59	<u>0.30</u>
Реакции изомеризации ароматических соединений									
DBT: 4-Me-/1-Me-	<u>-0.80</u>	0.55	0.57	0.54	-0.53	<u>-0.38</u>	<u>-0.74</u>	<u>-0.82</u>	0.52
MPR1	<u>0.19</u>	<u>-0.15</u>	<u>-0.33</u>	-0.48	<u>0.25</u>	<u>0.31</u>	<u>0.18</u>	<u>0.26</u>	<u>-0.40</u>
MPI 1	<u>0.34</u>	<u>-0.37</u>	<u>-0.24</u>	<u>-0.28</u>	<u>0.37</u>	0.44	<u>0.38</u>	0.48	-0.45
МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S	-0.48	<u>0.40</u>	<u>0.38</u>	0.49	<u>-0.64</u>	<u>-0.69</u>	-0.47	<u>-0.67</u>	0.56
МАС диа-+рег- C_{27} : S/(S+R)	<u>-0.26</u>	<u>0.35</u>	0.47	<u>0.40</u>	<u>-0.08</u>	<u>0.15</u>	<u>-0.13</u>	<u>-0.26</u>	<u>0.28</u>
МАС C_{29} - α -рег: S/(S+R)	<u>-0.04</u>	<u>0.12</u>	<u>0.23</u>	<u>0.12</u>	<u>-0.19</u>	<u>0.03</u>	<u>-0.11</u>	<u>-0.18</u>	<u>0.15</u>
TAS, C_{28} , S/(S+R)	<u>0.10</u>	<u>-0.09</u>	<u>0.04</u>	<u>0.20</u>	<u>-0.08</u>	<u>-0.13</u>	<u>-0.01</u>	<u>-0.10</u>	<u>0.10</u>
1,2,8-ТФТ/ТФТ	0.50	<u>-0.36</u>	<u>-0.20</u>	<u>-0.16</u>	0.29	0.26	0.42	0.49	<u>-0.21</u>
Смешанная группа: дегидрирование и прочие									
ТГФТ/1,2,8-ТФТ	<u>0.81</u>	<u>-0.71</u>	<u>-0.71</u>	-0.57	<u>0.60</u>	0.48	<u>0.69</u>	<u>0.89</u>	<u>-0.62</u>
ТГФТ, %	<u>0.79</u>	<u>-0.66</u>	-0.49	-0.44	<u>0.70</u>	0.53	<u>0.82</u>	<u>0.89</u>	-0.51
1,2,8-ТФТ, %	0.39	<u>-0.21</u>	<u>0.23</u>	<u>0.20</u>	<u>0.28</u>	<u>0.21</u>	0.42	0.36	<u>0.10</u>
ТФТ, %	<u>-0.33</u>	<u>0.34</u>	0.50	<u>0.37</u>	<u>-0.16</u>	<u>-0.21</u>	<u>-0.11</u>	<u>-0.35</u>	<u>0.26</u>
СГП, %	<u>0.68</u>	-0.59	-0.45	-0.59	<u>0.77</u>	<u>0.68</u>	<u>0.65</u>	<u>0.85</u>	-0.56
Сумма Три-/ Сумма Пента-	-0.39	<u>0.69</u>	0.47	0.42	-0.57	<u>-0.20</u>	-0.57	-0.53	<u>0.39</u>

Примечания. Значения, выделенные жирным подчеркнутым шрифтом — $|r_s| = 0.8-0.9$; жирным — $|r_s| = 0.6 - <0.8$; стандартным — $U_3 < 1.5 \times 10^{-4} - |r_s| < 0.6$; стандартным подчеркнутым — $U_3 \leq 0.01-1.5 \times 10^{-4}$, жирным подчеркнутым курсивом — $U_3 > 0.01$. То же — в табл. 2, 3.

Таблица 2. Реакции изомеризации ароматических соединений — прочие типы. Коэффициенты корреляции

Параметры	DBT: 4-Me-/1-Me-	MPR1	MPI 1	МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S	МАС диа-+рег- C_{27} : S/(S+R)	МАС C_{29} - α -рег: S/(S+R)	TAS, C_{28} , S/(S+R)	1,2,8-ТФТ/ТФТ
C_{29} , $\alpha\alpha 20S/20(S+R)$	<u>-0.07</u>	<u>-0.05</u>	<u>0.23</u>	<u>-0.19</u>	<u>0.14</u>	<u>0.008</u>	<u>0.04</u>	<u>0.25</u>
C_{29} , $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$	0.38	<u>0.01</u>	<u>-0.19</u>	<u>0.11</u>	<u>0.14</u>	<u>0.24</u>	<u>-0.19</u>	<u>-0.02</u>
C_{27} , диа/рег	0.29	<u>-0.11</u>	-0.42	0.60	<u>-0.14</u>	<u>0.03</u>	<u>0.21</u>	<u>-0.24</u>
T_s/T_m	<u>0.61</u>	<u>-0.04</u>	<u>-0.22</u>	<u>0.20</u>	<u>-0.05</u>	<u>-0.07</u>	<u>-0.17</u>	-0.57
Смешанная группа: дегидрирование и прочие								
ТГФТ/1,2,8-ТФТ	<u>-0.76</u>	<u>0.35</u>	0.45	<u>-0.75</u>	<u>-0.12</u>	<u>0.07</u>	<u>-0.05</u>	0.43
ТГФТ, %	<u>-0.84</u>	<u>0.19</u>	0.51	-0.59	<u>-0.01</u>	<u>-0.06</u>	<u>-0.14</u>	<u>0.61</u>
1,2,8-ТФТ, %	-0.50	<u>-0.29</u>	<u>0.18</u>	<u>0.26</u>	<u>0.10</u>	<u>-0.14</u>	<u>0.08</u>	<u>0.63</u>
ТФТ, %	<u>0.34</u>	<u>-0.24</u>	<u>-0.03</u>	<u>0.19</u>	<u>0.28</u>	<u>-0.15</u>	<u>-0.06</u>	-0.53
СГП, %	<u>-0.67</u>	<u>0.33</u>	0.49	<u>-0.70</u>	<u>0.03</u>	<u>-0.10</u>	<u>-0.08</u>	0.49
Сумма Три-/ Сумма Пента-	0.45	<u>-0.01</u>	<u>-0.09</u>	<u>0.18</u>	<u>0.26</u>	<u>0.32</u>	<u>0.01</u>	<u>-0.20</u>

Таблица 3. Смешанная группа: дегидрирование и прочие типы. Коэффициенты корреляции

Параметры	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	ТГФТ, %	1,2,8-ТФТ, %	ТФТ, %	СГП, %	Сумма Три-/ Сумма Пента-
	Реакции изомеризации насыщенных углеводородов					
$C_{29}, \alpha\alpha 20S/20(S+R)$	<u>0.12</u>	<u>0.06</u>	<u>0.18</u>	<u>0.13</u>	<u>-0.11</u>	<u>0.26</u>
$C_{29}, \beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$	<u>-0.07</u>	<u>0.24</u>	<u>-0.33</u>	<u>-0.28</u>	<u>-0.27</u>	<u>-0.20</u>
$C_{27}, \text{диа/рег}$	<u>-0.45</u>	<u>0.19</u>	<u>-0.45</u>	<u>-0.21</u>	<u>0.19</u>	<u>-0.64</u>
T_s/T_m	<u>-0.63</u>	<u>0.22</u>	<u>-0.63</u>	<u>-0.46</u>	<u>0.35</u>	<u>-0.47</u>

корреляционного анализа величины, то в наименьшей степени связаны с параметрами второго типа фенантроновые индексы. Больше всего больших коэффициентов корреляции у DBT: 4-Ме-/1-Ме-, один > 0.8 и два — из группы 0.6 — <0.8. По две пары из группы с $r_s = 0.6 - <0.8$ — у MAC C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S и 1,2,8-ТФТ/ТФТ, причем у 1,2,8-ТФТ/ТФТ они меньше (табл. 2). Три величины первого типа не образуют замкнутую группу, поскольку парные им параметры второго типа разные. Так, наибольший коэффициент корреляции для DBT: 4-Ме-/1-Ме- — с ТГФТ, % (0.84). При этом у ТГФТ, % с MAC C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S r_s всего 0.59. Близкие величины r_s у DBT: 4-Ме-/1-Ме- и MAC C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S с СГП, %, но с 1,2,8-ТФТ/ТФТ у СГП, % — 0.49. Получаем, что взаимосвязаны отдельные реакции, но не их типы. Детальный анализ взаимосвязей этой группы смотри ниже.

Интересная картина получена для связей реакций изомеризации насыщенных циклов и смешанного типа реакций. Из двух пригодных для анализа

Таблица 4. Реакции разрыва C—C-связей — прочие типы. Уровни значимости

Параметры	K_1	$C_{21}/\Sigma C_{27-29}, \%$	ТАИ/ТАП	MAC, $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$	Сумма Пента-, %	Сумма Три-, %	Сумма стераны, %	Сумма MAC, %	Сумма бензолов/ C_{40} гидр.
	Реакции изомеризации насыщенных углеводородов								
$C_{29}, \alpha\alpha 20S/20(S+R)$	0.05	0.21	0.43	0.10	0.20	0.03	0.15	0.22	0.16
$C_{29}, \beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$	0.32	0.26	0.07	0.26	4.3×10^{-3}	0.29	4.9×10^{-3}	0.009	0.28
$C_{27}, \text{диа/рег}$	3.9×10^{-8}	5.2×10^{-6}	0.30	0.19	5.2×10^{-14}	$<10^{-16}$	3.9×10^{-8}	2.4×10^{-6}	0.007
T_s/T_m	$<10^{-16}$	2.1×10^{-9}	0.08	0.38	3.1×10^{-10}	6.6×10^{-12}	1.6×10^{-9}	1.0×10^{-10}	0.005
Реакции изомеризации ароматики									
DBT: 4-Ме-/1-Ме-MPR1	$<10^{-16}$	1.5×10^{-8}	1.8×10^{-8}	3.4×10^{-7}	7.3×10^{-8}	2.2×10^{-4}	$<10^{-16}$	$<10^{-16}$	1.4×10^{-7}
MPI 1	0.04	0.10	2.5×10^{-3}	1.2×10^{-5}	0.015	2.7×10^{-3}	0.06	0.008	1.9×10^{-4}
MAC C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S	7.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	0.020	0.011	3.7×10^{-4}	2.2×10^{-5}	2.4×10^{-4}	4.1×10^{-7}	1.5×10^{-5}
MAC диа-+рег- C_{27} : S/(S+R)	1.8×10^{-5}	3.4×10^{-4}	4.3×10^{-4}	5.9×10^{-6}	1.2×10^{-9}	1.3×10^{-11}	2.5×10^{-5}	5.8×10^{-12}	1.1×10^{-7}
MAC C_{29} -α-рег: S/ (S+R)	0.022	2.1×10^{-3}	2.0×10^{-5}	2.5×10^{-4}	0.27	0.13	0.15	0.015	0.011
TAS, $C_{28}, S/(S+R)$	0.38	0.18	0.029	0.16	0.07	0.41	0.19	0.07	0.12
1,2,8-ТФТ/ТФТ	0.20	0.23	0.36	0.050	0.27	0.15	0.46	0.20	0.20
	2.2×10^{-7}	4.6×10^{-4}	0.044	0.09	4.6×10^{-3}	0.009	5.1×10^{-5}	1.6×10^{-7}	0.030
Смешанная группа: дегидрирование и прочие									
ТГФТ/1,2,8-ТФТ	$<10^{-16}$	$<10^{-16}$	2.2×10^{-14}	4.0×10^{-8}	4.8×10^{-10}	1.9×10^{-6}	8.8×10^{-14}	$<10^{-17}$	6.3×10^{-11}
ТГФТ, %	$<10^{-16}$	7.5×10^{-13}	1.9×10^{-6}	5.7×10^{-5}	6.9×10^{-15}	7.4×10^{-8}	$<10^{-16}$	$<10^{-17}$	4.4×10^{-7}
1,2,8-ТФТ, %	8.7×10^{-5}	0.026	0.021	0.044	9.9×10^{-3}	0.032	3.5×10^{-5}	1.5×10^{-4}	0.18
ТФТ, %	9.3×10^{-4}	7.2×10^{-4}	1.2×10^{-6}	7.4×10^{-4}	0.076	0.028	0.17	2.5×10^{-4}	0.011
СГП, %	2.0×10^{-14}	4.7×10^{-10}	1.5×10^{-5}	1.6×10^{-8}	$<10^{-16}$	4.7×10^{-14}	2.2×10^{-12}	$<10^{-16}$	7.4×10^{-9}
Сумма Три-/ Сумма Пента-	2.5×10^{-5}	$<10^{-16}$	1.7×10^{-5}	1.8×10^{-4}	7.7×10^{-11}	0.024	6.1×10^{-11}	6.5×10^{-8}	2.2×10^{-4}

Таблица 5. Реакции изомеризации ароматики — прочие типы. Уровни значимости

Параметры	DBT: 4-Me-/1-Me-	MPRI	MPI I	MAC C ₂₇ -диа- S/C ₂₇ -рег-S	MAC диа-+рег-C ₂₇ : S/ (S+R)	MAC C ₂₉ -α-рег: S/(S+R)	TAS, C ₂₈ , S/(S+R)	1,2,8-ТФТ/ТФТ
	Реакции изомеризации насыщенных углеводородов							
C ₂₉ , αα20S/20(S+R)	0.27	0.34	0.022	0.063	0.14	0.48	0.39	0.012
C ₂₉ , ββ/(αα+ββ)	2.2 × 10 ⁻⁰⁴	0.47	0.046	0.19	0.13	0.028	0.070	0.42
C ₂₇ , диа/рег	4.0 × 10 ⁻⁰³	0.17	5.3 × 10 ⁻⁰⁵	2.3 × 10 ⁻⁰⁸	0.14	0.42	0.046	0.016
T _s /T _m	4.2 × 10 ⁻¹¹	0.35	0.021	0.05	0.35	0.29	0.085	1.3 × 10 ⁻⁰⁹
Смешанная группа: дегидрирование и прочие								
ТГФТ/1,2,8-ТФТ	< 10 ⁻¹⁶	4.5 × 10 ⁻⁰⁴	3.1 × 10 ⁻⁰⁶	< 10 ⁻¹⁶	0.17	0.29	0.33	6.1 × 10 ⁻⁰⁶
ТГФТ, %	< 10 ⁻¹⁶	0.035	7.7 × 10 ⁻⁰⁸	1.2 × 10 ⁻⁰⁸	0.47	0.31	0.12	4.9 × 10 ⁻¹²
1,2,8-ТФТ, %	7.5 × 10 ⁻⁰⁸	2.6 × 10 ⁻⁰³	0.042	0.014	0.22	0.13	0.25	7.9 × 10 ⁻¹³
ТФТ, %	3.9 × 10 ⁻⁰⁴	0.012	0.40	0.051	8.7 × 10 ⁻⁰³	0.11	0.31	5.2 × 10 ⁻⁰⁹
СГП, %	< 10 ⁻¹⁶	8.7 × 10 ⁻⁰⁴	2.4 × 10 ⁻⁰⁷	1.8 × 10 ⁻¹³	0.39	0.21	0.27	1.9 × 10 ⁻⁰⁷
Сумма Три-/ Сумма Пента-	1.1 × 10 ⁻⁰⁵	0.46	0.21	0.072	0.019	5.5 × 10 ⁻⁰³	0.47	0.040

Таблица 6. Смешанная группа: дегидрирование и прочие типы. Уровни значимости

Параметры	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	ТГФТ, %	1,2,8-ТФТ, %	ТФТ, %	СГП, %	Сумма Три-/ Сумма Пента-
	Реакции изомеризации насыщенных углеводородов					
C ₂₉ , αα20S/20(S+R)	0.15	0.06	0.13	0.18	0.009	0.29
C ₂₉ , ββ/(αα+ββ)	0.26	1.0 × 10 ⁻⁰³	4.7 × 10 ⁻⁰³	6.3 × 10 ⁻⁰³	0.03	7.7 × 10 ⁻⁰³
C ₂₇ , диа/рег	7.3 × 10 ⁻⁰⁶	8.2 × 10 ⁻⁰⁶	0.026	0.046	7.4 × 10 ⁻¹²	0.032
T _s /T _m	5.0 × 10 ⁻¹²	2.4 × 10 ⁻¹²	2.5 × 10 ⁻⁰⁶	3.9 × 10 ⁻⁰⁴	2.6 × 10 ⁻⁰⁶	0.012

параметров первого типа у C₂₇, диа/рег r_s из группы 0.6 — <0.8 — только в паре с Сумма Три-/ Сумма Пента-, то есть величины, к зрелости особого отношения не имеющей. Для тех же параметров, которые рассматривали или могут быть рассмотрены как мера зрелости, наибольший коэффициент корреляции 0.45. Для T_s/T_m же есть две пары с одинаковым r_s = -0.63 (табл. 3) — с ТГФТ/1,2,8-ТФТ и 1,2,8-ТФТ, %. При этом r_s {ТГФТ/1,2,8-ТФТ, 1,2,8-ТФТ, %} = 0.09 (УЗ = 0.19), то есть члены этой пары полностью не зависят друг от друга (Смирнов и др., 2023). И связи этой пары параметров с C₂₇, диа/рег достоверно меньше. Интерпретировать эти данные можно единственным образом. Во-первых, наличие фактора, существенно влияющего на величины как T_s/T_m, так и ТГФТ/1,2,8-ТФТ, 1,2,8-ТФТ, % при отсутствии связи между парой последних означает, что реакции превращения T_s в T_m, дегидрирования с отщеплением метила при переходе ТГФТ в 1,2,8-ТФТ (Бурдельная, Бушнев, 2021) и изомеризации 1,2,8-ТФТ в прочие ТФТ (Смирнов и др., 2023) протекают в одном направлении

и с сопоставимыми скоростями. То есть, эти три параметра образуют группу, хотя бы как-то связанную друг с другом общим движением к состоянию химического равновесия. Величина же C₂₇, диа/рег в эту группу не входит, поскольку ее слабая связь с параметрами ТГФТ/1,2,8-ТФТ и 1,2,8-ТФТ, % явно параметрическая (то есть, обусловлена только наличием связи между C₂₇, диа/рег и T_s/T_m, (Смирнов и др., 2023), см. также далее).

Дальнейший анализ требует использования ранее не применявшегося в органической геохимии аппарата частных (или — парциальных) коэффициентов корреляции (Смирнов, 2013). Его суть в том, что он позволяет для любых трех величин, которые взаимосвязаны между собой, различить две принципиально разные ситуации. Первая — каждая пара величин «напрямую» связана друг с другом вне зависимости от наличия связи с третьей. Вторая — первая величина напрямую связана со второй, вторая — с третьей, а вот прямой связи между первой и третьей нет. Фиксируемая связь между ними обусловлена исключительно наличием

Таблица 7. Разбивка по уровню взаимосвязи пар параметров для каждого из них. Параметры из разных групп

Параметры	Реакции разрыва С–С-связей — прочие типы														
	0.8–0.9					0.6 — <0.8					0.8–0.9				
	0.8–0.9	0.6 — <0.8	УЗ < 1.5×10 ⁻⁴ — <0.6	УЗ ≤ 0.01–1.5×10 ⁻⁴	УЗ > 0.01	0.8–0.9	0.6 — <0.8	УЗ < 1.5×10 ⁻⁴ — <0.6	УЗ ≤ 0.01–1.5×10 ⁻⁴	УЗ > 0.01	0.8–0.9	0.6 — <0.8	УЗ < 1.5×10 ⁻⁴ — <0.6	УЗ ≤ 0.01–1.5×10 ⁻⁴	УЗ > 0.01
	Реакции изомеризации насыщенных углеводородов					Реакции изомеризации ароматики					Смешанная группа: дегидрирование				
K _i	0	1	1	0	2	1	0	2	1	4	1	2	1	2	0
C ₂₁ /SC _{27–29} %	0	0	2	0	2	0	0	1	4	3	0	3	1	1	1
ТАI/ТАII	0	0	0	0	4	0	0	2	2	4	0	1	4	0	1
MAC, %C ₂₁ /SC _{27–29}	0	0	0	0	4	0	0	3	1	4	0	0	4	1	1
Сумма Пента-, %	0	1	1	1	1	0	1	1	2	4	0	3	1	1	1
Сумма Три-, %	0	1	1	0	2	0	1	1	3	3	0	1	2	0	3
Сумма стераны, %	0	0	2	1	1	0	1	2	1	4	1	2	2	0	1
Сумма MAC, %	0	0	2	0	2	1	1	2	1	3	3	0	1	2	0
Сумма бензолов/ C ₄₀ гидр.	0	0	0	2	2	0	0	3	1	4	0	1	2	1	2
Итого	0	3	9	4	20	2	4	17	16	33	5	13	18	8	10
Итого, %	0.0	8.3	25.0	11.1	55.6	2.8	5.6	23.6	22.2	45.8	9.3	24.1	33.3	14.8	18.5
	Реакции изомеризации насыщенных углеводородов — прочие типы														
	Реакции разрыва С–С-связей					Реакции изомеризации ароматики					Смешанная группа: дегидрирование и прочие				
C ₂₉ , α20S/20(S+R)	0	0	0	0	9	0	0	0	0	8	0	0	0	1	5
C ₂₉ , ββ/(αα+ββ)	0	0	0	2	7	0	0	0	1	7	0	0	0	4	2
C ₂₇ , диа/рег	0	2	4	1	2	0	0	2	1	5	0	1	2	0	3
T _s /T _m	0	1	5	1	2	0	1	1	0	6	0	2	2	1	1
Итого	0	3	9	4	20	0	1	3	2	26	0	3	4	6	11
Итого, %	0.0	8.3	25.0	11.1	55.6	0.0	3.1	9.4	6.3	81.3	0.0	12.5	16.7	25.0	45.8
	Реакции изомеризации ароматики — прочие типы														
	Реакции разрыва С–С-связей					Реакции изомеризации насыщенных углеводородов					Смешанная группа: дегидрирование и прочие				
DBT: 4-Ме-/1-Ме-	2	1	5	1	0	0	1	0	2	1	1	2	2	1	0
MPR1	0	0	1	4	4	0	0	0	0	4	0	0	0	3	3
MPI 1	0	0	3	4	2	0	0	1	0	3	0	0	3	0	3
MAC C ₂₇ -диа-S/C ₂₇ -рег-S	0	3	4	2	0	0	0	1	0	3	0	2	1	0	3
MAC диа-+рег-C ₂₇ : S/(S+R)	0	0	1	2	6	0	0	0	0	4	0	0	0	1	5
MAC C ₂₉ -α-рег: S/(S+R)	0	0	0	0	9	0	0	0	0	4	0	0	0	1	5
TAS, C ₂₈ : S/(S+R)	0	0	0	0	9	0	0	0	0	4	0	0	0	0	6
1,2,8-ТФТ/ТФТ	0	0	3	3	3	0	0	1	0	3	0	2	3	0	1
Итого	2	4	17	16	33	0	1	3	2	26	1	6	9	6	26
Итого, %	2.8	5.6	23.6	22.2	45.8	0.0	3.1	9.4	6.3	81.3	2.1	12.5	18.8	12.5	54.2
	Смешанная группа: дегидрирование и прочие типы														
	Реакции разрыва С–С-связей					Реакции изомеризации насыщенных углеводородов					Реакции изомеризации ароматики				
ТГФТ/1,2,8-ТФТ	2	5	2	0	0	0	1	1	0	2	0	2	2	1	3
ТГФТ, %	2	3	4	0	0	0	1	1	1	1	1	1	2	0	4
1,2,8-ТФТ, %	0	0	1	3	5	0	0	1	1	2	0	1	1	1	5
ТФТ, %	0	0	1	4	4	0	0	0	2	2	0	0	1	2	5
СГП, %	1	4	4	0	0	0	1	1	1	1	0	2	2	1	3
Сумма Три-/ Сумма Пента-	0	1	6	1	1	0	0	0	1	3	0	0	1	1	6
Итого	5	13	18	8	10	0	3	4	6	11	1	6	9	6	26
Итого, %	9.3	24.1	33.3	14.8	18.5	0.0	12.5	16.7	25.0	45.8	2.1	12.5	18.8	12.5	54.2

Таблица 8. Общее число групп значений коэффициентов корреляции, выделенных по уровню взаимосвязи, для параметров, определяемых реакциями разных типов

Типы реакций	Величина	0.8–0.9	0.6 – <0.8	УЗ <1.5×10 ⁻⁴ – <0.6	УЗ ≤0.01–1.5×10 ⁻⁴	УЗ > 0.01
разрыва С–С-связей	Число	7	20	44	28	63
	%	4.3	12.3	27.2	17.3	38.9
изомеризации насыщенных углеводородов	Число	0	7	16	12	57
	%	0	7.6	17.4	13.0	62.0
изомеризации ароматических соединений	Число	3	11	29	24	85
	%	2.0	7.2	19.1	15.8	55.9
дегидрирования и прочие	Число	6	22	31	20	47
	%	4.8	17.5	24.6	15.9	37.3
Итого	Число	8	30	60	42	126
	%	3.0	11.3	22.6	15.8	47.4

связи между второй и третьей величинами. Частный коэффициент корреляции — тот, который получается для пары параметров при исключении влияния третьего (Смирнов, 2013). Из сказанного ясно, что параметрическая связь возможна только тогда, когда все три величины достаточно сильно связаны между собой. Например, из всех величин, определяемых разрывом С–С-связей с параметром C_{27} , диа/рег относительно сильная связь наблюдается только для Сумма Пента-, % и Сумма Три-, % (табл. 1). И эта же пара параметров сильно связана между собой ($r_s = 0.87$ (Смирнов и др., 2023)). Расчет парциального коэффициента корреляции $r_{s, n}$ (формулу расчета см. (Смирнов, 2013)) между C_{27} , диа/рег и Сумма Пента-, % при исключении Сумма Три-, % дал величину 0.05. Соответственно, в паре { C_{27} , диа/рег, Сумма Три-, %} при исключении Сумма Пента-, % получили $r_{s, n} = -0.52$. Следовательно, «прямая» связь у C_{27} , диа/рег только с параметром Сумма Три-, %, а с Сумма Пента-, % — связь параметрическая. Непосредственно Сумма Пента-, % и C_{27} , диа/рег друг с другом не связаны. Дополнительный аналогичный анализ показал, что и все прочие взаимосвязи C_{27} , диа/рег с величинами, определяемыми разрывом С–С-связи, у которых r_s из третьей по величине существующей группы ($>0.6 - УЗ > 1.5 \times 10^{-4}$) — параметрические: значения $r_{s, n}$ (по модулю) при исключении влияния величины Сумма Три-, % — от 0.04 до 0.16.

Для второй же пригодной для корреляционного анализа величины из определяемых изомеризацией насыщенных циклов — T_s/T_m , картина другая. Наибольший коэффициент корреляции у него с K_i . Связь K_i с Сумма Три-, % невелика ($r_s = 0.57$ (Смирнов и др., 2023)). Соответственно, при исключении Сумма Три-, % $r_{s, n} \{T_s/T_m, K_i\} = -0.64$. При исключении влияния K_i из всех остальных параметров, определяемых разрывом С–С-связи, сколько-нибудь значим только один — Сумма Три-, % ($r_{s, n} \{T_s/T_m, \text{Сумма Три-, \%}\} = -0.30$; прочие $r_{s, n}$ малы. Таким образом, фактически из

параметров, определяемых реакциями разрыва С–С-связей, имеем не 12 пар, имеющих надежно фиксируемую связь с параметрами, определяемыми реакциями изомеризации насыщенных циклов, а только 2: { C_{27} , диа/рег, Сумма Три-, %} и { $T_s/T_m, K_i$ }. Прочие связи — параметрические, обусловленные сильной связью среди величин, определяемых разрывом С–С-связей. Возможно, слабая связь имеется между T_s/T_m , и Сумма Три-, %.

Аналогичный анализ связей между параметрами, определяемыми разрывом С–С-связей и изомеризацией ароматических соединений, показал следующее. Из параметров, определяемых изомеризацией ароматики, есть смысл рассматривать только два: DBT: 4-Ме-/1-Ме- и МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S (табл. 1). У DBT: 4-Ме-/1-Ме- значения r_s из первых двух интервалов (не менее 0.6) — с параметрами K_i , Сумма стераны, % и Сумма МАС, %. Последовательное исключение влияния каждого из трех с расчетом парциального коэффициента корреляции для пар двух других с DBT: 4-Ме-/1-Ме- показал, что «прямая» зависимость DBT: 4-Ме-/1-Ме- имеется с K_i и Сумма МАС, %. Связь с Сумма стераны, % если и есть, то очень слабая: $r_{s, n}$ при исключении влияния K_i равен -0.28 , исключении Сумма МАС, % — -0.23 . Для МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S $r_s > 0.6$ — с Сумма Три-, %, Сумма Пента-, % и Сумма МАС, %. Связь с Сумма Пента-, % параметрическая, через Сумма Три-, % (при исключении влияния последнего $r_{s, n} = -0.11$). С двумя другими параметрами — «прямая». Таким образом, из величин, определяемых разрывом С–С-связи в наибольшей степени с параметрами, обусловленными изомеризацией ароматики, связано Сумма МАС, %- (с двумя). По одной «прямой» связи — у K_i (с DBT: 4-Ме-/1-Ме-) и Сумма Три-, % (с МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S).

Столь же непростая картина наблюдается для связей между параметрами, основанными на разрыве С–С-связей и смешанным типом реакций. Из сказанного ранее и данных таблицы 1 следует,

Таблица 9. Парциальные коэффициенты корреляции для связей между параметрами, определяемыми разрывом С–С-связей и смешанным типом реакций. Исключаемые параметры — из группы смешанных реакций*

И.П.	Пар. 1	Пар. 2	$r_{s1,2}$	И.П.	Пар. 1	Пар. 2	$r_{s1,2}$
ТГФТ/1,2,8-ТФТ	СГП, %	K_i	-0.02	СГП, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	K_i	0.61
ТГФТ/1,2,8-ТФТ	СГП, %	Сумма Пента-, %	0.62	СГП, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма Пента-, %	-0.14
ТГФТ/1,2,8-ТФТ	СГП, %	Сумма Три-, %	0.59	СГП, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма Три-, %	-0.23
ТГФТ/1,2,8-ТФТ	СГП, %	Сумма стераны, %	0.19	СГП, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма стераны, %	0.33
ТГФТ/1,2,8-ТФТ	СГП, %	Сумма МАС, %	0.40	СГП, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма МАС, %	0.61

* И.П. — исключаемый параметр, пар.1, пар.2 — два параметра, для которых вычислен парциальный коэффициент корреляции $r_{s1,2}$. То же в табл. 10.

что есть смысл анализировать зависимости только для двух параметров второго типа — ТГФТ/1,2,8-ТФТ и СГП, %. Из параметров первого типа для полноты картины целесообразно взять пять величин: K_i , Сумма Пента-, %, Сумма Три-, %, Сумма стераны, % и Сумма МАС, %. Чтобы дать представление о том, как работает аппарат параметрических коэффициентов корреляции, приведем полные данные о значении этих коэффициентов при исключении влияния последовательно шести из семи перечисленных параметров (табл. 9, 10; в таблице 10 не приведены данные при исключении влияния Сумма стераны, %, поскольку его связь с СГП, % и ТГФТ/1,2,8-ТФТ параметрическая и примеров такой ситуации в таблице достаточно).

Из данных табл. 9 видно, что для СГП, % зависимость от K_i и Сумма стераны, % опосредована и определяется их зависимостью от ТГФТ/1,2,8-ТФТ. На связь СГП, % с Сумма Пента-, %, Сумма Три-, % и Сумма МАС, % величина ТГФТ/1,2,8-ТФТ не влияет. Для ТГФТ/1,2,8-ТФТ параметрические — связи с содержанием терпанов (Сумма Пента-, %, Сумма Три-, %).

Последовательное исключение влияния параметров, определяемых разрывом С–С-связи показало, что СГП, % «напрямую» зависит только от Сумма Пента-, % и Сумма МАС, % (табл. 10). С K_i связь через Сумма МАС, %, с Сумма Три-, % и Сумма стераны, % — через Сумма Пента-, %. Величина ТГФТ/1,2,8-ТФТ в основном «прямо» связана только с Сумма МАС, %. Слабая «прямая» связь возможна еще с K_i . С тремя другими параметрами связь через Сумма МАС, % (при исключении его влияния коэффициенты корреляции равны 0.00, 0.09 и -0.11, соответственно). То есть, из всех параметров зрелости, определяемых разрывом С–С-связей с параметрами из смешанной группы реакций, «прямая» связь есть только у одного — Сумма МАС, %. Следовательно, говорить об общем приближении к состоянию химического равновесия реакций этих двух групп нельзя.

Последняя пара типов параметров, для которых целесообразно использовать парциальные коэффициенты корреляции — определяемые

реакциями изомеризации ароматических соединений и смешанный тип. Из величин, определяемых реакциями изомеризации ароматики, следует рассмотреть те же две, что и в их паре с реакциями разрыва С–С-связей — ДВТ: 4-Ме-/1-Ме- и МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S. Относительно сильные связи у них (табл. 2) наблюдаются с ТГФТ/1,2,8-ТФТ, ТГФТ, % и СГП, %. Связь каждого из этих трех величин с одним из пары параметров первого типа не зависит от связи с другим. При последовательном исключении влияния каждого из трех параметров, представленных смешанным типом реакций, получено следующее. Связь ДВТ: 4-Ме-/1-Ме- параметрическая и с ТГФТ/1,2,8-ТФТ, и с СГП, %. «Прямая» — только с ТГФТ, %. На связи же МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S параметр ТГФТ, % вообще не влияет. Наоборот, связь ТГФТ, % с МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S параметрическая. Параметры — и ТГФТ/1,2,8-ТФТ, и СГП, % (при исключении влияния что одного, что другого $r_{s,p}$ {МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S, ТГФТ, %} по модулю равен 0.13. Наибольшая «прямая» связь у МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S с ТГФТ/1,2,8-ТФТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной вывод, следующий из приведенных данных: общее число пар параметров, в основе которых лежат разные типы химических реакций таких, что скорости их протекания в карбонатных или силицитных породах взаимосвязаны, весьма невелико.

При этом в первую очередь принципиально важно, что наибольший наблюдаемый коэффициент корреляции равен 0.89. То есть, как и для пар характеристик зрелости, основанных на однотипных реакциях, в область значений, типичных для функциональной зависимости, не попала ни одна. Тем самым подтверждается вывод: зрелость может быть доминирующим фактором, определяющим значение не более чем одного параметра из всех.

С использованием парциальных коэффициентов корреляции, установлено, что существует всего тринадцать пар, в которых параметры, определяемые

Таблица 10. Парциальные коэффициенты корреляции для связей между параметрами, определяемыми разрывом С–С-связей и смешанным типом реакций. Исключаемые параметры — из группы реакций разрыва С–С-связей

И.П.	Пар. 1	Пар. 2	$r_{s1,2}$	И.П.	Пар. 1	Пар. 2	$r_{s1,2}$
K_i	СГП, %	Сумма Пента-, %	0.58	K_i	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма Пента-, %	0.11
K_i	СГП, %	Сумма Три-, %	0.49	K_i	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма Три-, %	0.04
K_i	СГП, %	Сумма стераны, %	0.26	K_i	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма стераны, %	0.11
K_i	СГП, %	Сумма МАС, %	0.69	K_i	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма МАС, %	0.67
Сумма Пента-, %	СГП, %	K_i	0.32	Сумма Пента-, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	K_i	0.69
Сумма Пента-, %	СГП, %	Сумма Три-, %	0.04	Сумма Пента-, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма Три-, %	-0.10
Сумма Пента-, %	СГП, %	Сумма стераны, %	-0.01	Сумма Пента-, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма стераны, %	0.41
Сумма Пента-, %	СГП, %	Сумма МАС, %	0.69	Сумма Пента-, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма МАС, %	0.82
Сумма Три-, %	СГП, %	K_i	0.47	Сумма Три-, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	K_i	0.75
Сумма Три-, %	СГП, %	Сумма Пента-, %	0.50	Сумма Три-, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма Пента-, %	0.42
Сумма Три-, %	СГП, %	Сумма стераны, %	0.35	Сумма Три-, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма стераны, %	0.56
Сумма Три-, %	СГП, %	Сумма МАС, %	0.80	Сумма Три-, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма МАС, %	0.85
Сумма МАС, %	СГП, %	K_i	-0.04	Сумма МАС, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	K_i	0.34
Сумма МАС, %	СГП, %	Сумма Пента-, %	0.51	Сумма МАС, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма Пента-, %	0.00
Сумма МАС, %	СГП, %	Сумма Три-, %	0.56	Сумма МАС, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма Три-, %	0.09
Сумма МАС, %	СГП, %	Сумма стераны, %	-0.09	Сумма МАС, %	ТГФТ/1,2,8-ТФТ	Сумма стераны, %	-0.11

реакциями разных типов, связаны непосредственно и сила связи существенно влияет на значения обоих параметров ($r_{s,p} \geq 0.5$). Из величин, определяемых разрывом С–С-связей, такие взаимосвязи с характеристиками, обусловленными изомеризацией насыщенных циклов, наблюдаются только для двух пар: {Сумма Три-, %, C_{27} , диа/рег} и { K_i , T_s/T_m }. Не исключено наличие очень слабой связи между T_s/T_m , и Сумма Три-, %. Рассматривая группы параметров, определяемых разрывом С–С-связи и изомеризацией ароматических соединений, получаем еще четыре такие пары: {ДВТ: 4-Ме-/1-Ме-, K_i }, {ДВТ: 4-Ме-/1-Ме-, Сумма МАС, %}, {МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S, Сумма Три-, %} и {МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S, Сумма МАС, %}.

Из реакций, основанных на разрыве С–С-связей и смешанного типа, существенная «прямая» связь наблюдается в трех случаях: СГП, % — с Сумма Пента-, % и Сумма МАС, %, ТГФТ/1,2,8-ТФТ — с Сумма МАС, %. Кроме того, слабая «прямая» связь возможна между ТГФТ/1,2,8-ТФТ и K_i . Реакции, определяемые изомеризацией ароматических

соединений и смешанный тип, демонстрируют заметную «прямую» зависимости еще в двух парах: {ДВТ: 4-Ме-/1-Ме-, ТГФТ, %}, {МАС C_{27} -диа-S/ C_{27} -рег-S, ТГФТ/1,2,8-ТФТ}.

Для изучения взаимозависимостей параметров, основанных на изомеризации насыщенных соединений как со смешанным типом реакций, так и с реакциями изомеризации ароматики, аппарат частных коэффициентов корреляции не нужен. Установлено, что реакции превращения T_s в T_m , дегидрирования с отщеплением метила при переходе ТГФТ в 1,2,8-ТФТ (Бурдельная, Бушнев, 2021) и изомеризации 1,2,8-ТФТ в прочие ТФТ (Смирнов и др., 2023) протекают в одном направлении и с сопоставимыми скоростями. То есть, эти три параметра образуют связанную друг с другом группу с общим движением к состоянию химического равновесия. Величина же C_{27} , диа/рег в эту группу не входит. Еще одна пара параметров — из последней группы ({ДВТ: 4-Ме-/1-Ме-, T_s/T_m }).

Общий вывод таков. Для карбонатных и силикатных пород говорить, что измеряемые нами

величины характеризуют общее приближение ОВ к состоянию химического равновесия, нельзя. И хотя понятие «зрелость» имеет формальный смысл (как общее смещение в сторону равновесия), приходится признать, что методами его измерения мы не располагаем. Нет данных, позволяющих вычленил тот единственный параметр, значение которого определяется величиной зрелости. И не факт, что такой параметр вообще существует. То есть на сегодня для характеристики степени приближения к химическому равновесию необходимо использовать множество параметров, определяемых реакциями всех четырех выделенных в работе типов. При отборе тестовых параметров целесообразно в первую очередь брать те, которые имеют наибольшее число «прямых» достаточно сильных связей с параметрами, обусловленными реакциями иных типов.

Благодарим рецензентов за внимание к нашей работе. Особая благодарность научному редактору Ю. А. Костицыну, комментарии и замечания которого существенно помогли нам при подготовке рукописи.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бурдельная Н. С., Бушнев Д. А. (2021) Новый показатель зрелости в органическом веществе доманиковых отложений. *Геология и геофизика*. **62** (2), 187–196.
- Орлов А. И. Прикладная статистика. Учебник для вузов. М.: Издательство «Экзамен». 2004. 656 с.; 2007, 672 с.
- Петров Ал.А. (1984) Углеводороды нефти. М., Наука. 263 с.
- Пригожин И. (1960) Введение в термодинамику необратимых процессов. М, Изд. иностранной литературы 150 с.
- Пригожин И., Дефей Р. (1966) Химическая термодинамика Новосибирск, Наука. 510 с.
- Смирнов М. Б. (2013) Основы обработки экспериментальных данных. Курс лекций. Учебное пособие для химиков и геохимиков. ИНХС РАН. М, 162 с. http://www.ips.ac.ru/images/stories/docs/Smirnov_part2.pdf и [_part3.pdf](http://www.ips.ac.ru/images/stories/docs/Smirnov_part3.pdf).
- Смирнов М. Б., Фадеева Н. П., Борисов Р. С., Полудеткина Е. Н. (2018) Характеристика органического вещества доманикоидных отложений верхнего девона северных и центральных районов Волго-Урала по составу насыщенных биомаркеров. *Геохимия*. (8), 774–790.
- Smirnov M. B., Borisov R. S., Fadeeva N. P., Poludetkina E. N. (2018) The characteristics of the organic matter of the upper Devonian domanic-type deposits in the northern and central regions of the Volga-Ural basin according to saturated biomarkers composition. *Geochem. Int.* **56** (8), 812–827.
- Смирнов М. Б., Фадеева Н. П. (2019) К вопросу об информативности масс-спектральных диагностических отношений и критериев на их основе для проверки геохимических гипотез. *Масс-спектрометрия*. (1), 73–78.
- Смирнов М. Б., Фадеева Н. П., Полудеткина Е. Н. (2020). Распространение аноксичных условий в фотическом слое бассейна седиментации при формировании органического вещества доманиковых отложений северных и центральных районов Волго-Уральского НГБ. *Геохимия*, **65** (3), 277–288.
- Smirnov M. B., Fadeeva N. P., Poludetkina E. N. (2020) Distribution of anoxic conditions in the photic layer of sedimentation basin during formation of organic matter in the domanic sediments of the northern and central areas of Volga-Ural petroleum basin. *Geochem. Int.* **58** (3), 321–331.
- Смирнов М. Б., Фадеева Н. П., Ванюкова Н. А. (2023) Границы применимости понятия зрелости в органической геохимии. *Геохимия* **68** (2), 149–162.
- Smirnov M. B., Fadeeva N. P. and Vanyukova N. A. (2023) Applicability Limits of the Maturity Concept in Organic Geochemistry, *Geochem. Int.* **61**(2), 137–149.
- Харченко М. А. (2004) Корреляционный анализ. Учебное пособие для вузов. Изд. Воронежского гос. университета. 301 с.
- Хисамов Р. С., Губайдуллин А. А., Базаревская В. Г., Юдинцев Е. А. (2010). Геология карбонатных сложно построенных коллекторов девона и карбона Татарстана Казань: Изд-во «ФЭН» Академии наук РТ-283 с.
- Clifford D. J., Clayton J. L., Damste J. S.S. (1998) 2,3,6-/3,4,5-Trimethyl substituted diaryl carotenoid derivatives (Chlorobiaceae) in petroleum in the Belorussian Pripyat River Basin. *Org. Geochem.* **29** (5–7), 1253–1267.
- Koopmans M. P., Koster J., van-Kaam-Peters H.M.E., Kenig F., Schouten S., Hartgers W.A., de Leeuw J. W., Damste J. S.S. (1996) Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** (22), 4467–4496.
- Mango F. D. (1992) Transition metal catalysis in the generation of petroleum and natural gas. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **56**, 553–555.
- Mango F. D. (1994) The origin of light hydrocarbons in petroleum: Ring preference in the closure of carbocyclic rings. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **58**, 895–901.
- Mango F. D. (2000) The origin of light hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 1265–1277.
- Peters K. E., Walters C. C., Moldovan J. M. (2005) The Biomarker Guide Second edition. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History.—Cambridge University Press 1029 p.
- Waples D. W., Machihara T. (1991). Biomarkers for Geologists. American Association of Petroleum Geologists, Methods in exploration series. (9), 71 p.

APPLICABILITY LIMITS OF OF THE MATURITY CONCEPT IN ORGANIC GEOCHEMISTRY. II RELATIONSHIP BETWEEN THE RATES OF REACTIONS OF DIFFERENTS TYPE

© 2024 M. B. Smirnov*, N. A. Vanyukova**

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS
Russia. 119991 Moscow, Leninsky prospekt, 29
e-mail: *m1952s@yandex.ru; vna@ips.ac.ru***

The paper considers how different maturity criteria reflect the overall degree of approach to the chemical equilibrium state of OM. The material for this study was OM from carbonate, siliceous–carbonate, carbonate–siliceous, and siliceous rocks of the northern and central regions of the Volga–Ural area (more than 100 samples). The raw data were processed using the apparatus of nonparametric correlation analysis (paired correlation coefficients between 27 parameters and partial correlation coefficients). The strengths of relations between maturity criteria based on reactions of different type (for example, reactions of C–C bond cleavage and isomerization reactions of aromatic compounds) were studied. It is shown that none of the 266 correlation coefficients corresponds to the values characteristic of a functional dependence. The partial correlation coefficients show that there are only thirteen pairs in which the parameters determined by reactions of different type are directly interrelated, and the strength of the relation significantly affects the values of both parameters. Thus, the values we measured in carbonate and silicite rocks cannot be used to characterize the general approach of their OM to chemical equilibrium. Although the concept of “maturity” may have, technically speaking, the meaning of a general tendency toward equilibrium, it should be admitted that no methods are available so far to measure it. No data can be used to identify the only single parameter whose value is controlled only by the maturity value. Moreover, it is quite probable that there is no such a parameter at all. Nowadays the degree of approach to chemical equilibrium can be characterized only by using a set of parameters determined by reactions of all four types identified in the work.

Keywords: Volga-Ural basin, South Tatar arch, Kama-Belskaya depression, Mukhano-Erokhov trough, Domanik formation, maturity of organic matter, maturity criteria of organic matter

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА РОСТ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРА С ПОМОЩЬЮ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2024 г. Н. Н. Пискунова

*Институт геологии им. академика Н. П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
e-mail: piskunova@geo.komisc.ru*

Поступила в редакцию 23.09.2023 г.

После доработки 07.02.2024 г.

Принята к публикации 16.02.2024 г.

В целях кристаллогенетической реконструкции процессов роста кристаллов минералов и установления фундаментальных закономерностей роста в наномасштабе, проведено моделирование влияния различных факторов на характеристики послойного роста кристаллов из раствора с помощью атомно-силовой микроскопии. В эксперименте по росту в области царапины, с помощью оригинального метода обработки данных АСМ показано, что диаграммы средней скорости представляют собой картину процесса самоорганизации — устойчивых автоколебаний скорости роста. Сравнение результатов с данными по росту аналогичных холмиков без какого-либо воздействия, позволяют сделать вывод о том, что гигантские флуктуации и явление одновременного роста и растворения на локальных участках вызваны именно наноиндентированием, когда напряжение от специально созданных дефектов сильно повлияло на эволюцию поверхности. В АСМ-эксперименте по захвату твердых инородных частиц растущим кристаллом на наноуровне зарегистрирован процесс формирования винтовой дислокации, инициированный частицей примеси. Для теоретического объяснения процесса предложен трехстадийный механизм, который заключается в релаксации напряжений вокруг примесной частицы путем формирования одной или нескольких дислокаций еще до ее зарастания на первой стадии, присоединения к ним краевых дислокаций в момент зарастания на второй стадии и появлением результирующей дислокации после полного зарастания частицы на третьей стадии. При изучении роста в проточной ячейке, установлен механизм переориентирования холмика роста по направлению потока в наномасштабе, а также зарегистрировано явление смены доминирующего холмика. Полученные картины растворения в протоке, являются яркой демонстрацией принципа Кюри, утверждающего сохранение тех элементов симметрии объекта, которые совпадают с симметрией окружающей среды.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, рост кристаллов, твердые включения, дислокации

DOI: 10.31857/S0016752524060045, **EDN:** JAZRUA

ВВЕДЕНИЕ

Природные геохимические системы, в которых происходит рост кристаллов, сложны для моделирования из-за множества компонентов, которые необходимо воссоздать, как химических, физических, так и временных. К физическим факторам относятся влияние на рост и растворение царапин, растрескивания, вибраций, набегающих потоков, контактирование индивидов друг с другом и с примесями, рост в стесненных условиях, рост регенерационных поверхностей и другие. И если живые картины таких процессов в оптическом диапазоне хоть в какой-то мере известны исследователям, то в масштабе элементарной ячейки проследить каждый такой процесс поэтапно все еще представляется сложной и актуальной задачей. С помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) можно изучить влияние каждого из перечисленных факторов отдельно и на очень высоком размерном уровне,

а также сравнить результаты с «эталоном». В качестве эталона выступает эксперимент с тем же кристаллом, проведенный в идентичных условиях, но без какого-либо воздействия. Производится сравнение идентичных ступеней и холмиков с одинаковой стартовой скоростью. Обнаруженные в таком случае в эксперименте с воздействием необычные явления или сдвиг кинетических характеристик могут быть объяснены влиянием этого специального фактора. Следующим шагом должен стать анализ совместного влияния нескольких условий, как это свойственно природным системам.

Попытки моделирования с помощью АСМ специфических факторов, влияющих на рост кристаллов, предпринимались с самого момента создания АСМ. Изучалась роль химических примесей (Elhadj et al., 2008; Land et al., 1999; Lee-Thorp et al., 2017; Nakada et al., 1999; Poornachary et al., 2008; Capellades et al., 2022; Lucre`ce et al., 2019; Zhong et al., 2018),

влияние бактерий (Davis et al., 2007), пластических деформаций (Lutjes et al., 2021), царапин на ростовой поверхности (Elhadj et al., 2008; Zareeipolgardani et al., 2019) и др. Результаты, полученные на модельных кристаллах, необходимо сравнивать с данными *ex situ* изучения поверхностей природных кристаллов, на которых когда-то протекали аналогичные процессы. Нами также проводились такие работы (Сокерина, Пискунова, 2011; Сокерина и др., 2013; Silaev et al., 2013; Пискунова и др., 2018). Так, например, была обнаружена различная скульптура пар кубических граней метакристаллов пирита с Приполярного Урала (Трейвус и др., 2011) и из северной Испании (Трейвус и др., 2011). На одной паре граней таких пиритов присутствовали лишь два-три плоских холмика, а на другой имелось множество винтовых холмиков миллиметровой высоты с крутыми боками. Изучение нами холмиков с помощью АСМ выявило существенные несовпадения их тонкого рельефа для разных пар граней: в одном случае обнаружены полигональные спирали и ступени с относительно ровным фронтом, в другом — закругленная изрезанная форма ступеней и свидетельства растворения и захвата твердых включений. Это помогло сделать вывод о неравновесной адсорбции примесей разными парами граней, вследствие существенно разного количества выходящих на каждую грань дислокаций, что, в свою очередь, из-за обнаруженных плоскостей скольжения было объяснено воздействием на кристаллы направленного давления. Примерами дефект-стимулированного растворения поверхности, в том числе на микрометрового размера твердых примесях, являются изображения (рис. 1а), полученные нами на поверхности кристаллов алабандина месторождения Высокогорное (Якутия) (Silaev et al., 2013), а также на гранях пирита хребта Сабля (Приполярный Урал), опубликованные в работе (Пискунова и др., 2016).

Присущие граням природных кристаллов следы растворения, сколы, потертости и пленки

окисления являются значительными помехами при построении рельефа на том тонком уровне, который дает АСМ. Этих недостатков почти полностью лишены внутренние стенки газовой-жидких включений, которые сохранили большую часть драгоценной информации (рис. 1б). В зависимости от глубины расположения включения, эта информация может касаться разных этапов роста кристалла, а не только финального, как в случае с ростовой гранью. Нами было проведено изучение микро- и наноморфологических особенностей рельефа стенок включений в кристаллах аквамарина (Шерловая гора, Забайкалье), кварца (месторождение Желанное, Синильга, Приполярный Урал), фенакита (Уральские изумрудные копи), аметиста (месторождение Хасаварка, Приполярный Урал), берилла и шерла (Шерловая гора, Забайкалье), а также рубеллита (гора Манхай, Забайкалье). У простых тригональных из перечисленных силикатов на внутренних стенках включений были обнаружены многочисленные спиральные холмики. Характерные холмикам плоские вершины, неразвитое подножье и крутые бока (рис. 2) свидетельствуют об очень малых пересыщениях, значительном влиянии ангстремного размера примесей на протяжении длительного времени и говорит о том, что они сформировались после герметизации включения из захваченного внутрь него раствора.

АСМ-исследование стенок включений силикатных кристаллов кольцевой структуры не обнаружило холмиков: на всех масштабах выявлено глобулярное строение поверхности. Это послужило дополнительным аргументом в пользу гипотезы (Пискунова, Кряжев, 2021) о том, что раствор, захваченный в процессе роста силикатов кольцевой структуры, имел достаточно высокую степень полимеризации кремнекислоты.

В настоящей работе представлены результаты изучения наноморфологических особенностей отклика растущей и растворяющейся поверхности

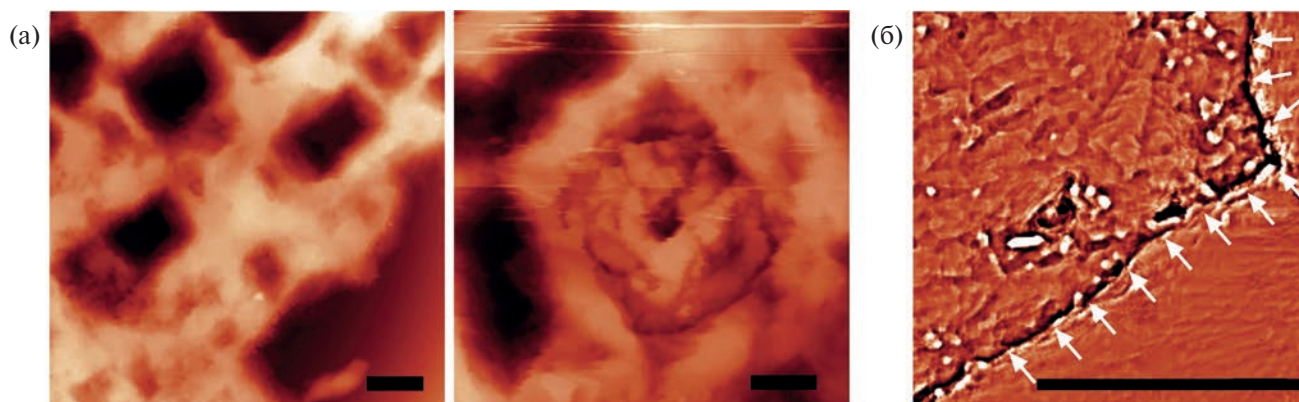


Рис. 1. (а) — следы растворения на грани (111) алабандина (м. Высокогорное, Якутия), стимулированного дефектами, в том числе твердыми включениями. (б) — АСМ-рельеф стенки газовой-жидкого пузырька (край показан стрелками) на полированном разрезе высокотемпературного кварца (рудопроявление Синильга, Приполярный Урал). Внутри видны микрокристаллы предположительно эпигенетических включений. Масштабные линейки — 5 мкм.

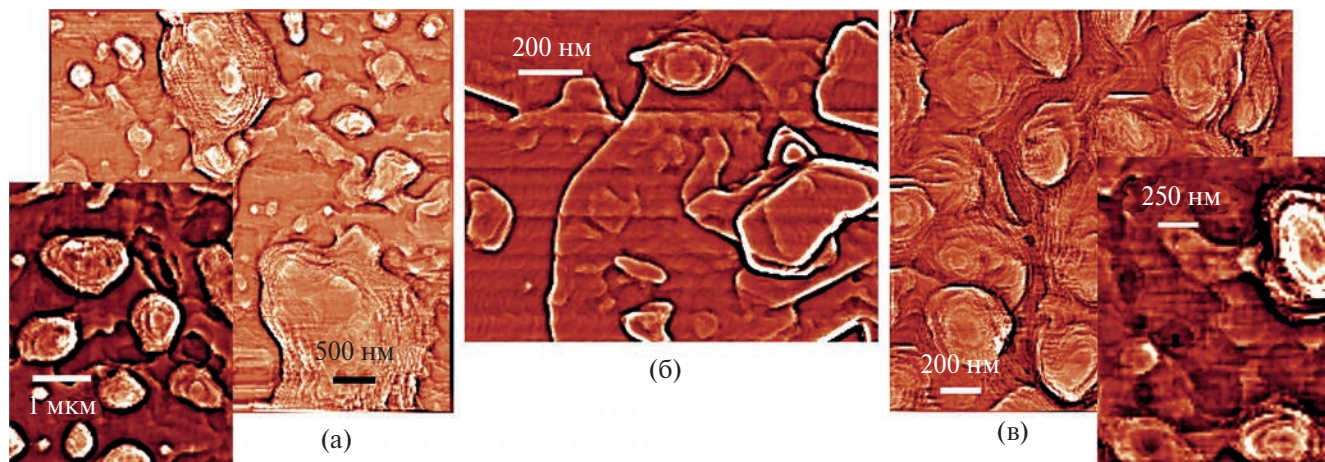


Рис. 2. АСМ-изображение спиральных холмиков на внутренних стенках газовой-жидких включений кристаллов: (а) — фенакита, (б) — аметиста, (в) — кварца.

кристалла на различные дестабилизирующие воздействия, аналогичные тем, которые протекают при росте кристаллов минералов. В первую очередь, рассмотрено влияние механического воздействия небольшой силы на растущую и растворяющуюся поверхность. Кроме этого, изучены кинетические и динамические характеристики послойного роста поверхности в области внедрения частиц твердых примесей. Третья часть работы касается морфологических характеристик поверхности кристалла в направленном потоке питающего и недосыщенного растворов. В качестве природной аналогии для этой экспериментальной задачи можно привести АСМ-изображение поверхности кристалла топаза (месторождение Шерловогорское, Забайкалье) которое демонстрирует микрорельеф, свидетельствующий о растворении в направленном потоке флюида (рис. 3). Край полигональной ямки на грани призмы (120), который встречает поток (направление [110]), изрезан гораздо сильнее, чем тот ее край, который находится с «подветренной» стороны (направление [010]).

МЕТОДИКА

Приборы

Исследования проводились на атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima (НТ-МДТ, Россия, оператор В.А. Радаев), в контактном режиме, с использованием стандартных кремниевых кантилеверов (NanoProbe) с радиусом наконечника 5 нм. По данным на соответствующих АСМ-дисплеях, относительная влажность в помещении в эксперименте с примесями составляла 27.2 %, в течение двух часов эксперимента с царапинами — 26.2 %, эксперимента без воздействия — 25 %, проточных экспериментах — 34–36 %, Температура во первых двух экспериментах поддерживалась равной 24 °С, в эксперименте без воздействия — 25 °С, в проточных экспериментах — 26 и 27 °С. Эксперименты с проточной ячейкой проведены на атомно-силовом микроскопе ARIS3500 (Burleigh Instruments, США, оператор В.А. Радаев), с использованием кремниевых кантилеверов

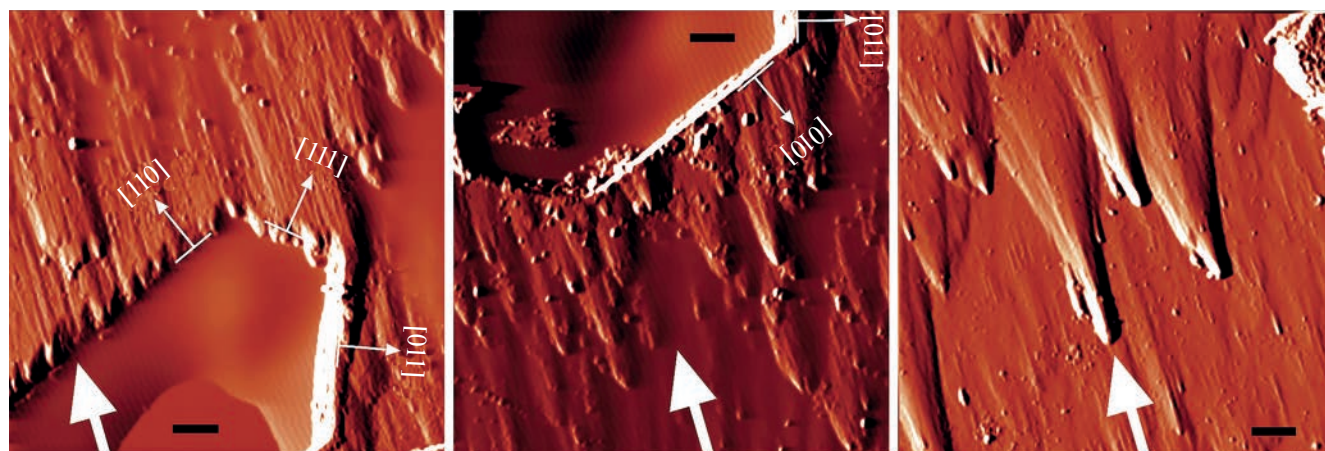


Рис. 3. Рельеф растворения на грани (120) топаза (месторождение Шерловогорское, Забайкалье), предположительное направление потока флюида показано стрелкой вниз. Масштабный отрезок — 10 мкм.

(Burleigh Instruments) жесткостью 0.1 Н/м с радиусом закругления кончика 10–15 нм.

Материалы

Более 10 лет назад в практику ростовых экспериментов в качестве модельного кристалла был введен гидроксиметилхиноксилиндиоксид $C_{10}H_{10}N_2O_4$ (Пискунова, 2011). Диоксидин кристаллизуется, образуя таблитчатые кристаллы, в моноклинной сингонии: $a = 8.795$, $b = 15.745$, $c = 7.994$ Å, $\beta = 102.29^\circ$, $V = 1081.58$ Å³ (по нашим данным — дифрактометр Shimadzu XRD-6000, излучение — CuK α , внутренний стандарт — Si, оператор Ю. С. Симакова). Концентрация насыщения диоксида для температуры 24 °C составляет примерно 23 мг/мл, его раствор прозрачен, что важно для прохождения лазерного луча. Значительный размер молекулы данного кристалла позволяет наблюдать с помощью АСМ интересные явления послойного роста при условии, что слои на его поверхности являются мономолекулярными. Диоксидин производится достаточно чистым, его растворы были протестированы на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7700x (оператор Г. В. Игнатъев). Исследовались три типа растворов: аптечный раствор из ампулы, дважды деионизированная вода с растворенным в ней кристаллом и обедненный аптечный раствор,

оставшийся после извлечения выросшего кристалла. Концентрации рассчитывались по калибровочным кривым, построенным с помощью стандартных растворов High Purity Standards с концентрацией 10 мг/л. Результаты показали (таблица 1), что все растворы диоксида содержат следовые концентрации примесей, которые при кристаллизации не входили в кристалл.

Так как кластеры в растворе также могут выступать в качестве примесей, блокируя изломы на ступенях, необходимо было установить способность растворов диоксида образовывать кластеры. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (модификация спектрометра ДФС-24 для комбинационного рассеяния (Ломо, Россия, оператор А. А. Кряжев)) было установлено, что кластеры в растворах диоксида не образуются. Склеивка молекул даже в димеры уменьшает частоту колебаний, что отражается в сдвиге рамановских пиков. Также должно происходить уширение пика (О-Н) вследствие высвобождения (О-Н)-групп при объединении вещества в кластеры (Rusli et al., 1989). Установлено, что все пики диоксида не испытывали уширений и сдвигов при переходе раствора от недосыщения к насыщению.

Часть данных получена нами на кристаллах хлорида натрия (NaCl) и дигидрофосфата калия (KDP),

Таблица 1. Концентрация примесей в растворе диоксида

Элементы с концентрацией выше нулевой	Концентрация (мг/л)		
	Дважды деионизированная вода с растворенным в ней кристаллом	Раствор после извлечения выращенного кристалла	Аптечный раствор, новая ампула
7 Li	0.000	0.000	0.007
9 Be	0.001	0.000	0.000
11 B	нпо ¹	0.108	0.091
24 Mg	нпо	0.001	0.001
27 Al	нпо	0.072	0.070
28 Si	0.118	0.209	0.168
39 K	нпо	0.113	нпо
44 Ca	0.080	0.236	0.218
45 Se	0.001	0.000	0.001
51 V	0.006	0.004	0.007
52 Cr	0.019	0.014	0.023
60 Ni	0.007	0.007	0.00
63 Cu	нпо	0.007	нпо
66 Zn	0.045	0.057	0.034
75 As	нпо	0.001	нпо
78 Se	нпо	0.001	нпо
88 Sr	нпо	0.004	0.002
137 Ba	0.002	0.025	0.016
209 Bi	0.000	0.167	0.000

Примечания. нпо — ниже предела обнаружения.

растворы которых имели общее содержание примесей в интервале от 0.001 до 0.05 массовых процентов.

Методика наноиндентирования и сила воздействия

Кристаллы выращивались непосредственно в ячейке с раствором, часть кристаллов росла без всякого воздействия, а на некоторые иглой АСМ наносилась царапина. Для этого, сначала, без выхода из контакта, уменьшался размер окна сканирования, к примеру, с 10×10 до 0.5×0.5 мкм². Затем получившийся малый квадрат передвигался по траектории будущей царапины. При наталкивании иглы на высокие участки (увеличении силы взаимодействия игла-образец) из-за включенной обратной связи, прибор обычно дает команду пьезосканеру отвести образец дальше от иглы. Это необходимо для поддержания постоянного значения силы и защиты образца и иглы от повреждения. Для достижения обратной цели — намеренного повреждения — функция обратной связи временно отключалась. Для вершины спирального холмика нами было сделано всего одно передвижение иглы сверху вниз справа и одно сверху вниз слева (рис. 5б). Для ровного участка слоистого роста справа игла двигалась снизу вверх, слева — сверху

вниз (рис. 4б). Время принудительного ведения иглы слева и справа примерно одинаково. На ровном участке почти без ступеней в равновесном растворе нами движением против часовой стрелки проведены очертания буквы «О» (рис. 5а). Во всех случаях описанные манипуляции привели к формированию глубоких канав-царапин микрометровой ширины. Связано это с формированием дефектов, на которых даже в слегка пересыщенном растворе происходит локальное растворение (Heiman, 1975). На левой стороне буквы «О» не возникло царапины, так игла двигалась по направлению движения немногочисленных ступеней, не встречая сопротивления и поэтому практически не создала дефектов (рис. 5а).

Сила давления в момент соскока со ступени оценена нами по характеристикам из паспорта кантилевера и параметрам прибора в момент калибровки с учетом отключенной обратной связи и составляла $\sim 10^{-8}$, 10^{-7} Н. Далее мы покажем, что важно не столько давление зонда по нормали, которое создает дефекты типа 1 на рисунке 4 (вакансии и винтовые дислокации), сколько сдвиговое напряжение, которое он создает при направленном движении, создавая дефекты типа 2 (краевые дислокации и междоузельные атомы). Силы вертикального

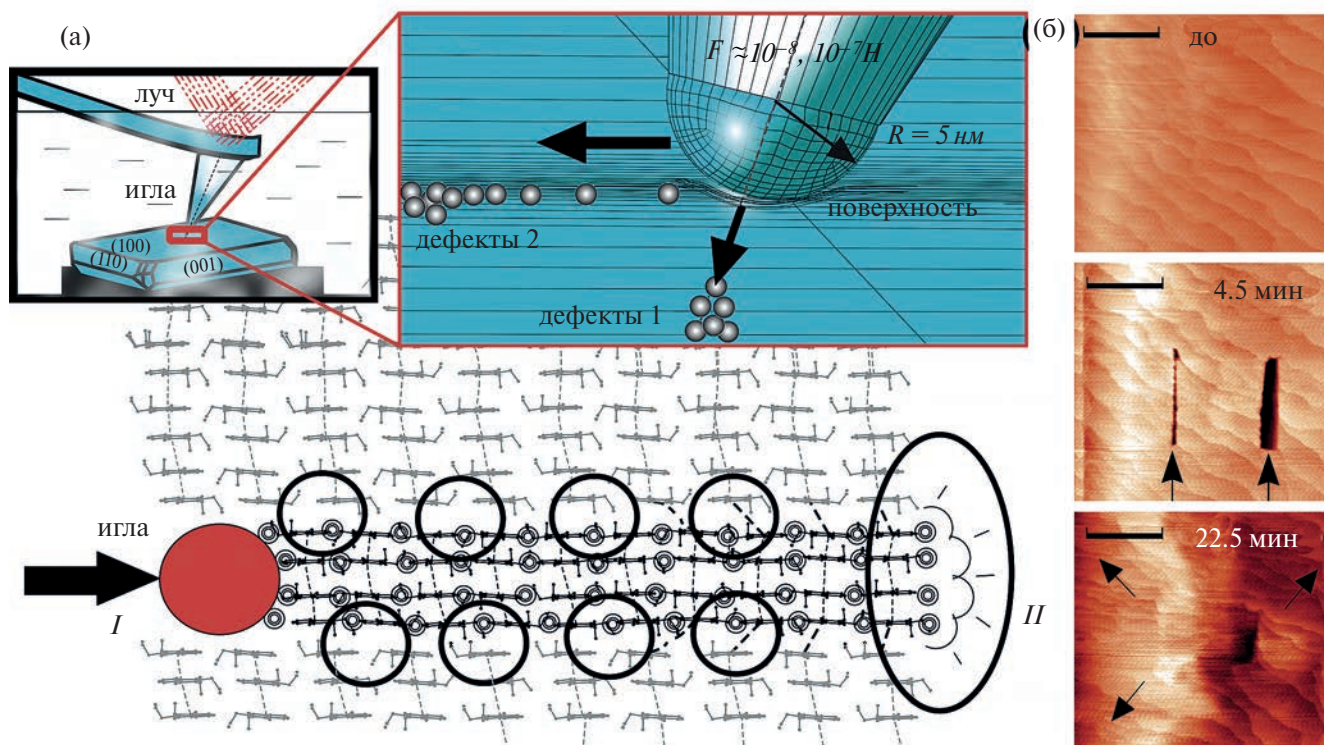


Рис. 4. Игла АСМ, воздействуя с малой силой по нормали к поверхности, вызывает возникновение дефектов типа 1 (а) и появляется царапина (показана стрелками на среднем снимке (б)). В нижней части рисунка проекция структуры диоксида на грань (100): сдвиговые напряжения от движения иглы вдоль поверхности в некоторой области I, ответственны за возникновение дефектов типа 2 (краевые дислокации и междоузельные дефекты) в области II на значительном расстоянии от места воздействия, что приводит к потере морфологической устойчивости на большом участке ((б), нижний снимок). Масштабные отрезки — 2 мкм.

давления иглы в данном случае не хватает для создания винтовой дислокации, но возникают точечные дефекты, их повышенный химический потенциал инициирует локальное растворение и образуется «царапина». Боковые движения иглы стимулируют возникновение краевых дислокаций на некотором расстоянии от места контакта, что в дальнейшем обуславливает потерю морфологической устойчивости поверхности на большой площади (рис. 4б, нижний снимок). По нашим оценкам, сила, с которой игла давит на торец встречной ступени, взбираясь на нее, почти в 4 раза больше силы влияния иглы, соскакивающей со ступени. Количество препятствующих ступеней очень важно для образования царапины, так как игла, упиравшись в торцы ступеней, инициирует новые дефекты.

Методика внедрения твердых примесей

Частицы, используемые в качестве механической примеси, были получены путем измельчения в порошок кристаллов черного турмалина (Шерловая гора, Забайкалье, Россия). После того как все соли из жидких включений были вымыты в ультразвуковой ванне, вещество было идентифицировано как минеральный вид шерл $\text{NaFe}_3(\text{Al, Fe})_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$ (элементный анализ проводился энергодисперсионным детектором X–Max (площадь 50 мм^2) (Oxford Diffraction) сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 (оператор Кряжев А. А.). Частицы турмалина не имели определенной формы, их размер варьировался от 0.5 до 5 мкм. Выбор примесного вещества определялся желанием достичь минимальной адгезии к вмещающему кристаллу. Его частицы должны хорошо смачиваться водой, быть однородными по размеру и составу, сохранять черный цвет и иметь достаточную твердость и стеклянный блеск. Все перечисленное требовалось на всех этапах эксперимента, в том числе для идентификации примеси на АСМ-изображении, на котором одинаково отображаются детали рельефа разного элементного состава.

Выращивание кристаллов непосредственно в ячейке АСМ технически сложно совместить с контролируемым встраиванием примесей: незакрепленные частицы прибором не регистрируются, они перемещаются иглой и часто вовсе выводятся ею из зоны наблюдения. Вростать в кристалл за короткое время такие частицы не успевают из-за низкого насыщения, характерного для съемок в АСМ (для наблюдения хорошо регистрируемого роста в течение нескольких часов стартовое пересыщение диоксида должно составлять 0.8–1.3 %). Ни один из способов прижимания инородной частицы к растущей поверхности не привел к желаемому результату. Главный вывод из методических экспериментов заключался в том, что инородная частица для наблюдения должна быть наполовину вросшей (рис. 7а). При этом возвышающаяся ее часть не

должна быть слишком высокой: на АСМ-изображении деталь высотой даже 1 мкм предстает засвеченной, в то время как тонкие детали вокруг нее выглядят полностью черными.

Таким образом, кристаллы для нашего эксперимента предварительно выращивались в растворе в присутствии твердых инородных частиц (врезка на рис. 7б). После того как кристаллы достигали размера около 500 мкм, их сушили и подклеивали в ячейку АСМ. После этого в нее заливался свежий раствор диоксида, находилась область на поверхности с внедренными частицами и начиналось наблюдение.

Методика проточных экспериментов

Скорость потока в ростовых экспериментах с помощью АСМ обычно подбирают так, чтобы он не влиял на поверхностную кинетику, а просто выступал гарантом постоянной подпитки веществом кристаллизационной системы (Teng et al., 1998; Рашкович и др., 2003). Нашей задачей было изучить именно влияние потока на микрорельеф растущей или растворяющейся грани кристалла. Поэтому в результате методических экспериментов была подобрана достаточно высокая для подобных экспериментов скорость, которая в результате вызвала перестройку поверхности, но позволяла при этом получать корректные изображения. Для выполнения поставленной задачи нами была специально изготовлена ячейка для АСМ ARIS3500. В качестве вводящих и выводных трубок использовались стальные медицинские иглы — внешним диаметром 0.6 мм, к которым присоединялись гибкие шланги. Скорость течения питающего раствора в проточной ячейке поддерживалась постоянной 0.8 см/с с точностью до 0.2 см/с, для этого соблюдался постоянный уровень столба жидкости в кюветках со свежим и отработанным растворами. Скорость потока недосыщенного раствора KDP была равной 0.6 см/с. Пересыщение исходного раствора при изучении роста KDP в потоке составляло почти 1.4 %, NaCl — около 2.5 %. В экспериментах по растворению в потоке кристаллов KDP недосыщение составляло чуть меньше 2 %.

Способ и точность снятия данных с АСМ-изображений

Суть метода состоит в тщательном сборе координат множества точек на каждой ступени в области сканирования в каждый момент времени и дальнейшей обработке этих данных. На каждое АСМ-изображение накладывалась специальная сетка, основные линии которой (прямые или меридиональные в зависимости от формы ступеней) должны быть перпендикулярны фронту движения ступеней. Затем снимались координаты точек на пересечении меридианов сетки с краями ступеней. Для каждой пары снимков, промежутков времени

между которыми составлял 4.5 минуты, записывалось более полутора тысяч значений координат. В эксперименте с царапинами координаты снимались через каждые 55 нм. Для монитора 1920×1680 минимальное расстояние, которое различит сенсор мыши (CPI 400), составляет 0.0625 мм. Для размещенного на экране АСМ-изображения размером 15×15 мкм² (эксперимент с царапиной) этот шаг мыши соответствовал 6 нм. Для холмика, который рос без какого-либо воздействия, точность снятия данных составила 2 нм. В эксперименте с примесями размер области сканирования достаточно «большой» — 50×50 мкм², и данные снимались через каждые 500 нм. Поэтому и точность в латеральной плоскости была грубая — 60 нм.

Точность измерений в нормальном направлении не в пример выше — 0.01 нм; таким образом, минимальная измеренная высота ступеньки на диоксидине составила 8 ± 0.1 Å, что равно одному из диаметров молекулы диоксида.

На основе координатных данных рассчитывались тангенциальные скорости, от 500 до 1100 значений для каждой пары изображений. Для компенсации изменений поверхности в нижней части области сканирования за время, пока сканируется верхняя часть, в формулу скорости для i -й точки была включена временная поправка, зависящая от u -координаты. Затем для каждого момента времени строились эмпирические распределения (вероятности) тангенциальных скоростей ступеней. Каждое распределение методом наименьших квадратов аппроксимировалось кривой логнормального распределения, средние тангенциальные скорости определялись как значения математического ожидания в каждый момент времени. Их флуктуации представляют собой среднеквадратичное отклонение в статистическом смысле. Определенные таким образом для каждой пары снимков значения средней скорости последовательно располагались на временном графике, а значения флуктуаций откладывались вверх-вниз в каждой точке, как доверительный интервал. Затем, таким же образом, рассчитывались расстояния между ступенями (ширина террас) для каждой точки и в каждый момент времени, а также их флуктуации. В совокупности все вышеописанное применялось для получения высокоточных значений нормальной скорости.

Флуктуации по своему смыслу являются малой добавкой к измеряемой или рассчитываемой величине, однако, как будет показано далее, в наноразмерном масштабе они играют значительную роль. Строгое постоянство нормальной скорости и стремления ее флуктуаций к нулю, свидетельствующие о приближении системы к состоянию стационарного роста, не наблюдались нами ни в одном из экспериментов. Фактически мы считаем невозможным зарегистрировать с помощью АСМ абсолютный стационарный рост, так как

сканирующий блок АСМ постоянно перемешивает пограничный диффузионный слой кристалла, препятствуя стабилизации градиента концентрации. Тем не менее, с помощью описываемого метода можно установить направленность процесса — тенденцию к стационарному росту или, например, активизацию процессов самоорганизации.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Растворение на царапине

При начертании буквы «О» на почти гладкой поверхности с одиночными ступенями, левая ее часть не проявилась в виде царапины, так как игла практически не встречала сопротивления (рис. 5а). До воздействия мономолекулярные ступени на данном участке растворялись со скоростью до 0.6 нм/с. Скорость вычислялась по изменению координат с привязкой к реперным объектам — точкам выхода дислокаций (мелкие черные отверстия на первом снимке рис. 5а). Этим точкам присущ повышенный химический потенциал (благодаря энергии деформации вдоль линии дислокации), из-за которого вещество в эти точки не присоединяется во время роста. При растворении, наоборот, отрыв вещества в области выхода дислокационных каналов происходит в первую очередь. Но растворение на этих выходах дислокаций, наблюдаемое до нанесения царапины и после (черные ямки слева и справа от центра на 4-м, рис. 5а), не может сравниться с тем интенсивным растворением, которое было инициировано иглой. Как отмечалось в Методике, она вызвала возникновение краевых дислокаций далеко от места ее прямого воздействия, поэтому растворение со временем захватило значительные площади (рис. 5а).

Рост на царапине

На вершине дислокационного холмика царапины наносились в одном направлении (рис. 5б). Из-за ориентации холмика, игла слева двигалась по ходу движения ступеней, а справа — против хода движения ступеней. Царапины быстро заросли, но наблюдение за поведением ступеней на вершине и вдали от вершины холмика, показало, что контуры ступеней искривились даже там, где не было прямого воздействия. Удивительным оказалось то, что соседние участки одной и той же ступени могли расти и растворяться одновременно. В наибольшей степени сказанное относится к правой части холмика.

На рисунке 6а показаны скорости и флуктуации в эксперименте без какого-либо воздействия, с которым сравнивались результаты эксперимента с царапинами (рис. 6б) с рисунка 5б. Анализ скоростей выявил гигантские флуктуации, которыми объясняется локальное растворение во время роста после царапины (рис. 6б). Обнаруженные

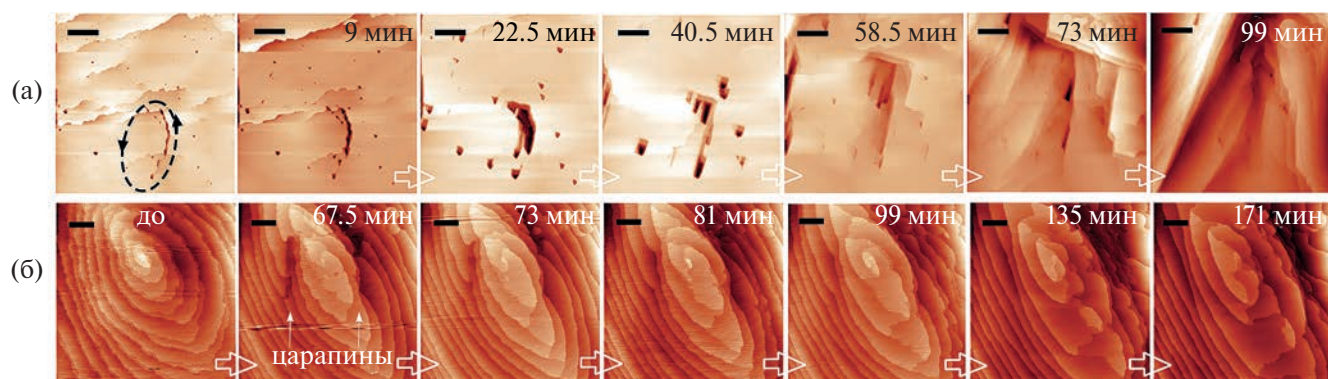


Рис. 5. (а) — последовательные снимки растворения на царапине в слегка недосыщенном растворе. На снимках указано время от начала эксперимента. Масштабные отрезки — 5 мкм. (б) — послойный рост поверхности до и после нанесения царапин на вершине дислокационного холмика. Высота ступеней равна диаметру молекулы диоксида. На снимках указано время от начала экспериментов. Масштабные отрезки — 2 мкм.

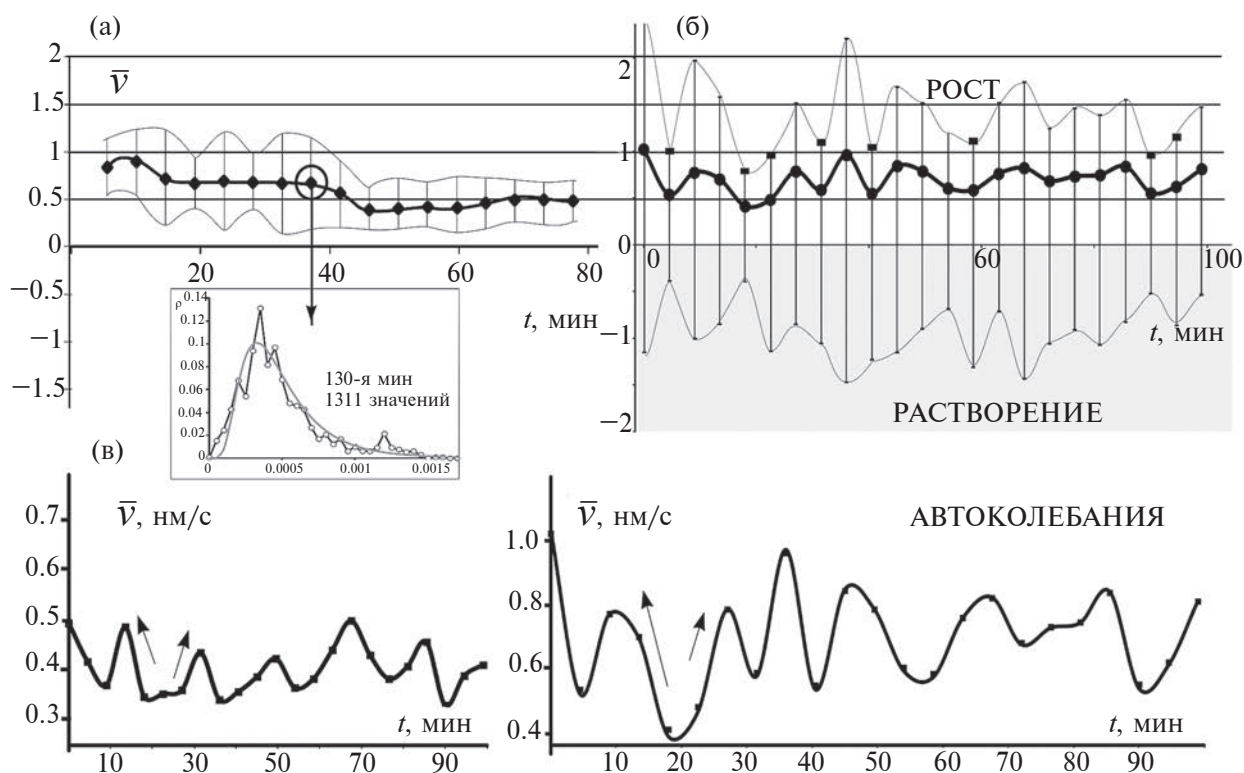


Рис. 6. Результат статистической обработки данных АСМ: (а) — скорость тангенциального роста и ее флуктуации (показаны как доверительный интервал) для холмика в эксперименте без воздействия; (б) — гигантские флуктуации скорости в эксперименте с царапинами; (в) — колебательный характер средней тангенциальной скорости на левой и на правой царапинах. Каждая точка графиков построена на основе обработки около 500–1100 значений скорости.

устойчивые колебания скорости, а также значительное усиление флуктуаций свидетельствуют о самоорганизации системы (Пригожин, Кондепуди, 2002) — автоколебательном процессе. Вывод об активизации процессов самоорганизации по результатам расчетов относится к обеим сторонам

холмика, несмотря на то, что слева контуры ступеней визуально ровнее. Сравнение полученных данных с экспериментами без какого-либо воздействия говорит о том, что именно специальное механическое воздействие спровоцировало флуктуационно-диссипативную перестройку поверхности.

Внедрение твердой примеси

В эксперименте по росту поверхности диоксида с внедренными частицами примеси был поэтапно зарегистрирован инициированный примесью процесс формирования винтовой дислокации. Наши прямые наблюдения такого процесса в растворе показали, что из более чем тридцати внедрившихся на участке 50×50 мкм частиц, дислокацию вызвала только одна (рис. 7а). Установлено, что только для одной частицы выполнилось условие, когда дислокации возникли еще до полной герметизации полости включения. Нами показано, что внедрение примесей не повлияло на характеристики послойного роста; их флуктуации, как и положено, представляли собой небольшое отклонение от основного значения (рис. 7б).

Морфологическая устойчивость поверхности сохранялась как визуально, так и по данным расчетов. В данном эксперименте впервые поэтапно зарегистрировано явление прорастания дислокации, также вокруг отверстий над твердыми включениями еще до того, как они заросли, были обнаружены ростовые аналоги дислокационного источника Франка–Рида. Именно над этими включениями после герметизации сформировался винтовой дислокационный холмик.

Полученные результаты дали возможность расширить существующее описание механизма формирования дислокации на включениях,

предложенное Черновым (Чернов и др., 1980). Образование на первом этапе одной или нескольких (скорее всего, пары) дислокаций в непосредственной близости от полости с частицей еще до ее герметизации, присоединение к ним краевых нарушений в момент закрывания полости (II этап), гарантирует образование результирующей дислокации после герметизации (III этап). Нами доказано, что сам факт герметизации включения не обязательно заканчивается возникновением винтовой дислокации. Возможно, тем, что не каждое включение вызывает критические напряжения еще до полного зарастания, объясняется парадоксально слабая дефектность ростовой поверхности при значительном количестве захваченных кристаллом твердых примесей.

Рост и растворение в потоке раствора

В эксперименте по росту поверхности NaCl в непрерывном потоке раствора, зарегистрировано явление переориентации холмиков роста по направлению потока (рис. 8а). Это согласуется с теоретическим механизмом (Чернов, 1975), согласно которому максимум пересыщения приходится на гребни сформировавшихся макроступеней, а за гребнями по направлению потока образуются застойные зоны. За время эксперимента высота основного холмика на рисунке 8а увеличилась почти в четыре раза, а рост у его подножья практически прекратился (скорость 2.7 нм/с в начале

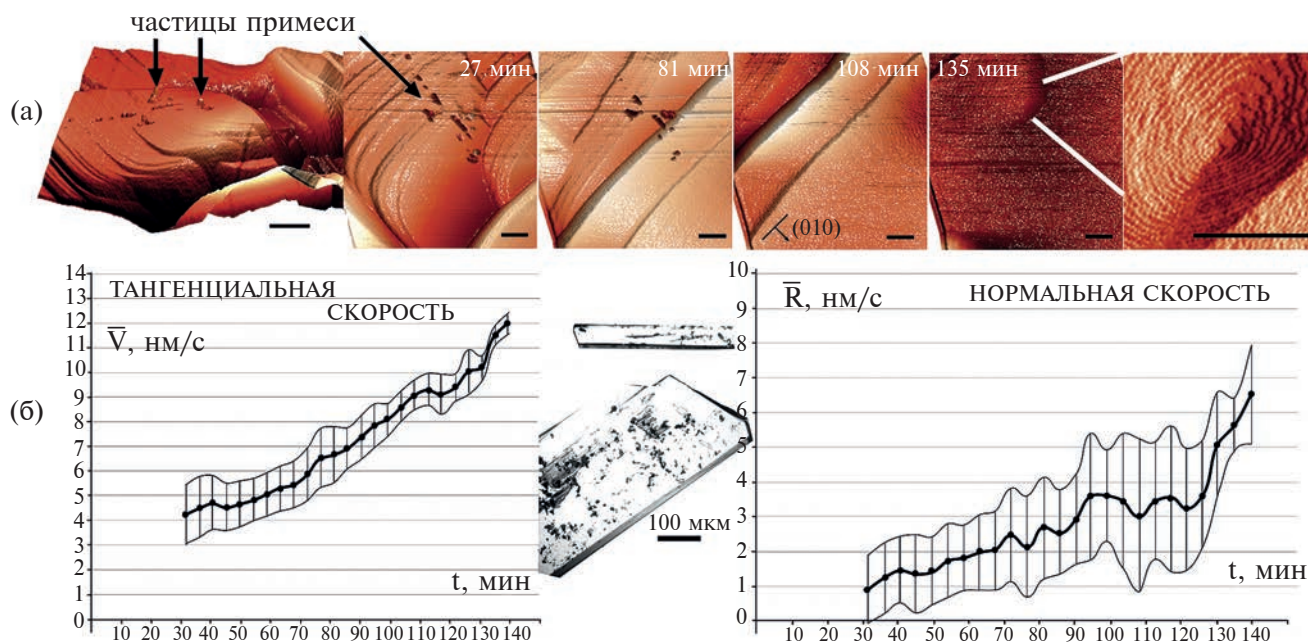


Рис. 7. (а) — АСМ-изображения процесса встраивания инородных частиц в грань (100) диоксида. На каждом отмечено время, прошедшее от первого снимка. Видно, что твердые примеси полностью не зарастают, над ними долгое время сохраняются отверстия. Через два часа точно на координате одной из частиц возник спиральный холмик со ступенями высотой 0.8 нм. Масштабные отрезки — 5 мкм. (б) — скорости и их флуктуации в эксперименте с примесями. Каждая точка графиков является результатом обработки около 900 значений скорости. На врезке — оптическое изображение кристаллов диоксида с примесью шерла в проходящем свете.

и 0.45 нм/с в конце 10-й минуты наблюдения). Известно, что в диффузионном режиме поверхность неустойчива по отношению к образованию волн плотности элементарных ступеней и к последующему превращению их в макроступени. Кинетический коэффициент поверхности β — периодическая функция координаты x (рис. 8б). В неподвижном растворе пересыщение на поверхности σ_s также изменяется периодически: оно максимально там, где кинетический коэффициент поверхности мал, а сама поверхность достаточно далеко выдвинута вглубь раствора. Этим условиям удовлетворяет точка между 1 и 2 (рис. 8б). Если раствор движется, то периодичность сохранится, но максимумы будут снесены вправо, если он движется вправо, или влево, если раствор движется влево. Т.е. при течении направленном по ходу ступеней, более обогащенный раствор попадает на гребни 1–2 и 5–6, что ведет к дальнейшему увеличению амплитуды возмущений. Если раствор течет против хода ступеней, то на гребни он попадает обедненным прохождением через участки с наибольшей плотностью 2–4 и 6–7, то есть участки с наибольшим кинетическим коэффициентом. В результате случайно возникшее возмущение исчезнет, и холмик останется плоским. Таким образом, в эксперименте (рис. 8а) мы наблюдали пример, когда раствор перемещался по ходу движения ступеней, а амплитуда возмущения увеличивалась со временем.

В другом эксперименте пересыщенный раствор NaCl двигался, наоборот, против хода ступеней. В этом случае на торцы ступеней приходится максимальное пересыщение, и присоединение вещества происходит в первую очередь на них. На

рисунке 8а угол θ характеризует локальное отклонение ориентации от сингулярной грани, R — скорость роста поверхности вдоль нормали к этой грани, V — скорость роста вдоль нормали к конкретной ростовой поверхности. При набегании раствора на такой склон, угол θ постепенно должен уменьшаться, что и наблюдалось в нашем эксперименте: угол наклона холмиков за 7 минут уменьшился от 51° до 29° . Ступени двигались навстречу потоку в начале эксперимента со скоростью 34.4 нм/с, а в конце их скорость увеличилась до 137 нм/с.

В эксперименте по росту грани (101) дигидрофосфата калия (KDP) зарегистрировано явление смены доминирующего холмика в потоке раствора (рис. 9). По сути, механизм схож с представленным на рисунке 8б. Верхний холмик (рис. 9а, справа) высотой 7.5 нм вначале рос со скоростью 4 нм/с, через 12 минут его скорость снизилась до 0.016 нм/с, тогда как выше по потоку выделился холмик, нормальная скорость которого к концу наблюдения почти в 7 раз превысила скорость верхнего холмика. На рисунке 9а приведен кинетический коэффициент ступеней, рассчитанный по формулам из работы (Асхабов, Маркова, 1996).

Растворение грани (100) кристалла KDP в потоке раствора показано на рис. 10. Интенсивное растворение напоминает химическое полирование, когда сглаживаются выступающие детали, но практически не затрагиваются плоские участки рельефа. Видно, что наиболее крупные холмики роста имеют преимущество также и при растворении (рис. 10а). Сначала большого различия в скоростях растворения правого и левого пирамидальных

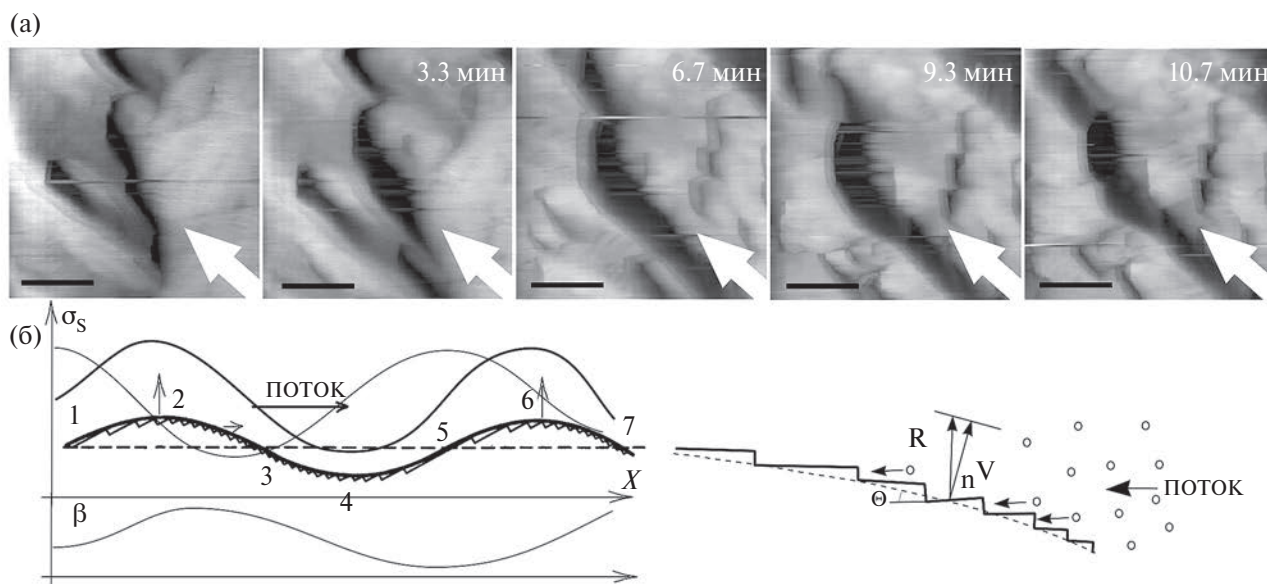


Рис. 8. (а) — поверхность хлорида натрия, растущего в потоке раствора (направление потока показано стрелкой, на каждом изображении отмечено время, прошедшее от первого снимка, масштабные отрезки — 2 мкм); (б) — устойчивость и неустойчивость грани в потоке по Чернову.

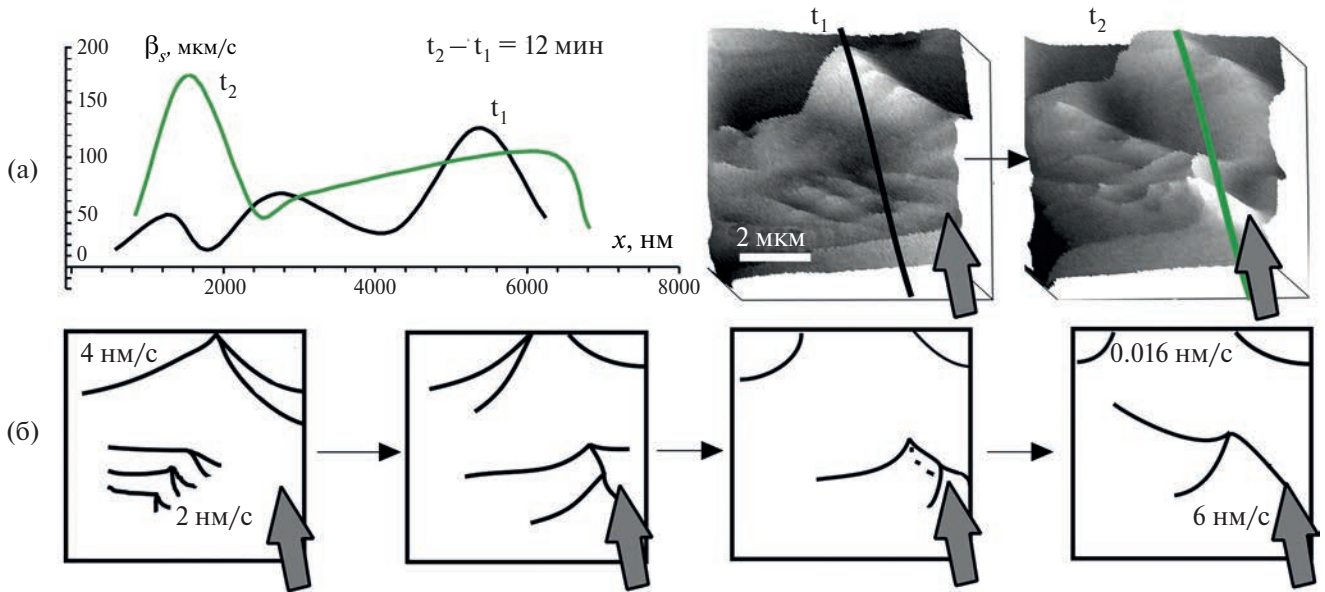


Рис. 9. Смена доминирующего холмика роста на грани (101) дигидрофосфата калия в направленном потоке раствора. Направление потока показано стрелкой. (а) — расчеты кинетического коэффициента β для выделенного направления в начальный и конечный моменты наблюдения, (б) — увеличение скорости роста лидирующего холмика с 2 до 6 $\text{nm}/\text{с}$.

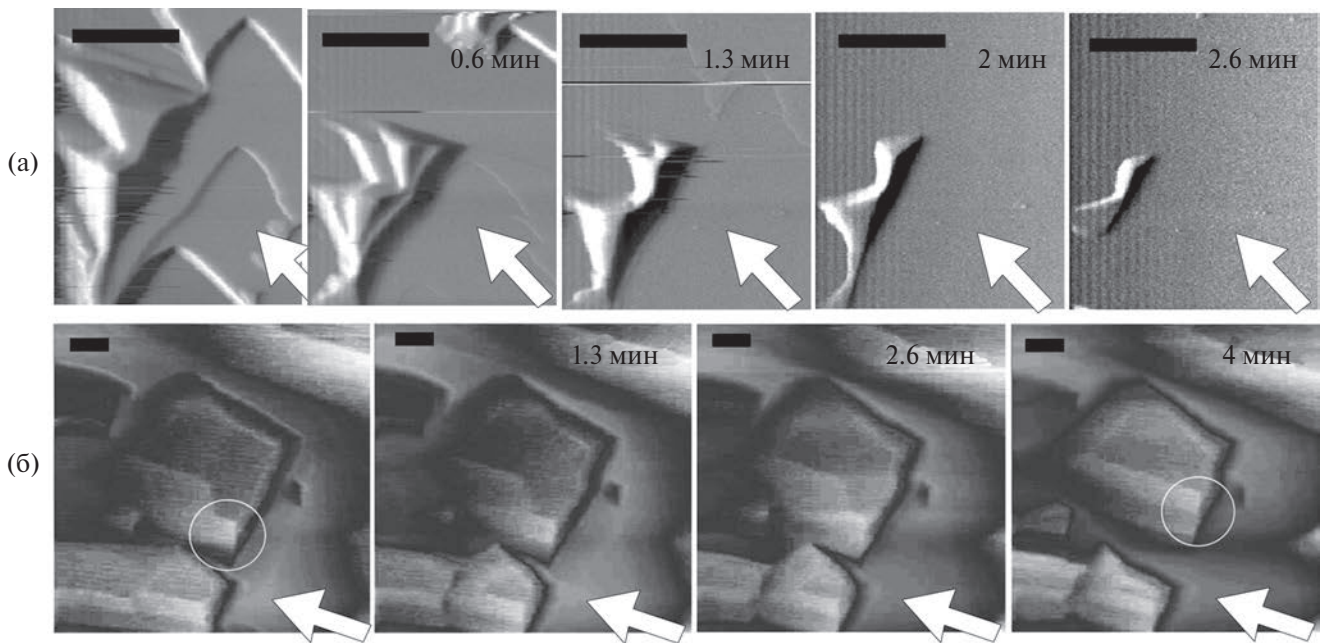


Рис. 10. АСМ-изображения растворения грани (100) кристалла KDP в потоке раствора. (а) — самый крупный ростовой холмик, наиболее активен и при растворении, (б) — выклинивание микрокристаллов в потоке. Направление потока показано стрелкой. На каждом изображении отмечено время, прошедшее от первого снимка. Масштабные отрезки — 3 μm .

холмиков не наблюдалось. Скорости растворения трех точек на правой пирамидке составляли 4.4; 13.7 и 14.8 $\text{nm}/\text{с}$. Аналогичные точки на левой пирамидке растворялись со скоростью 9.7; 10.7 и 13.8 $\text{nm}/\text{с}$. По прошествии нескольких минут правая пирамидка, которая вначале была больше, стала растворяться значительно быстрее. Скорости ее точек определены равными 6.5; 3 и 5 $\text{nm}/\text{с}$, тогда

как на левой пирамидке те же точки растворяются со скоростью 3; 2 и 0.8 $\text{nm}/\text{с}$.

Растворение кристалликов микрометрового размера в потоке напоминает выклинивание скал в речных теснинах: участки рельефа, обращенные к потоку, становятся все более и более узкими. На рисунке 10б вершина, встречающая поток (отмечена кружком), растворяется со скоростью 39 $\text{nm}/\text{с}$,

тогда как другие точки, расположенные дальше по потоку, имеют скорость всего лишь до 10 нм/с. Таким образом подтверждается принцип преимущества сохранения тех участков рельефа, симметрия которых совпадает с симметрией окружающей обстановки в данный момент.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для микро- и наномасштаба сегодня атомно-силовой микроскоп является единственным инструментом, позволяющим вести прямые наблюдения за поверхностью кристалла в растворе. В АСМ не существует сколь-нибудь стандартизированных методик, моделирующих влияние на рост кристаллов посторонних факторов. Нами были разработаны экспериментальные методики для определения влияния на поверхностные процессы роста и растворения: 1) кратковременного механического воздействия; 2) крупных частиц примеси; 3) направленного потока раствора.

В эксперименте по росту в области царапины показано, что диаграммы средней скорости представляют собой картину процесса самоорганизации — устойчивых автоколебаний скорости. Сравнение результатов с данными по росту аналогичных холмиков без какого-либо воздействия, позволяют сделать вывод о том, что гигантские флуктуации и явление одновременного роста и растворения на локальных участках вызваны именно наноиндентированием, когда напряжение от специально созданных дефектов сильно повлияло на характеристики послойного роста.

В АСМ-эксперименте по захвату твердых инородных частиц растущим кристаллом на наноуровне зарегистрирован процесс формирования винтовой дислокации, инициированный частицей примеси. Для теоретического объяснения процесса предложен трехстадийный механизм, который заключается в релаксации напряжений вокруг примесной частицы путем формирования одной или нескольких дислокаций еще до ее зарастания на первой стадии, присоединения к ним краевых дислокаций в момент зарастания на второй стадии и появлением результирующей дислокации после полного зарастания частицы на третьей стадии. Механизм позволяет объяснить парадоксально слабую дефектность ростовой поверхности при значительном количестве захваченных кристаллом твердых примесей.

Наблюдения за ростом поверхности кристалла в потоке раствора позволило поэтапно зарегистрировать процесс переориентирования холмика роста по направлению потока, а также явление смены доминирующего холмика. Полученные картины растворения в потоке являются демонстрацией принципа Кюри, утверждающего преимущество тех элементов симметрии объекта, которые

совпадают с симметрией среды в данный момент. Феноменологическое описание с помощью АСМ наномасштабных процессов роста и растворения в потоке раствора согласуется с известными из литературы примерами схожих микро- и макромасштабных процессов.

Дальнейшими задачами станет изучение с помощью АСМ влияния на поверхностные процессы колебаний, роста в стесненных условиях, роста в области трещин, на границе двойниковых срастаний и др. Помимо установления новых теоретических механизмов их влияния на рост кристаллов на наноуровне и расшифровки процессов природного кристаллообразования, такое изучение может способствовать эффективному решению некоторых проблем, стоящих перед ростовой промышленностью сегодня.

Автор благодарит за помощь в проведении съемок на атомно-силовом микроскопе инженера В. А. Радаева, а за сотрудничество и предоставленные кристаллы минералов — своих соавторов, упомянутых в списке литературы. За анализ работы, важные замечания и комментарии автор выражает искреннюю благодарность анонимным рецензентам и академику С. В. Кривовичеву, а также научному редактору статьи Е. А. Волковой.

Исследования проводились на оборудовании ЦКП «Геонаука» (Сыктывкар).



По результатам АСМ-экспериментов изготовлены видеофильмы в формате MPEG, демонстрирующие рост кристаллов диоксида в области царапин, нанесенных на его поверхность, в присутствии твердых примесей, рост в направленном потоке, растворение в области царапины и рост без всяких воздействий.

Фильмы размещены по следующей ссылке, а также доступны с помощью QR-кода: <https://geo.komisc.ru/divisions/laboratory/experimental-mineralogy-laboratory?view=article&id=759:piskunova&catid=189:experimental-mineralogy-laboratory>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Асхабов А. М., Маркова Н. Н. (с 1996 г. — Пискунова Н. Н.) (1997) Влияние гидродинамики на кинетические параметры роста кристаллов из раствора. ДАН. 353(4), 462–464.
- Пискунова Н. Н. (2011) Кристаллы из лекарственных растворов как модельные объекты для изучения элементарных процессов роста и растворения.

- Минералогические перспективы: Материалы межд. минерал. семинара с межд. участием, 17–20 мая 2011 г. Сыктывкар: Геопринт, 132–134.
- Пискунова Н. Н., Никулова Н. Ю., Крючкова Л. Ю., Исаенко С. И. (2016) Наноморфология зерен пирита из туфогравелитов хребта Сабля. Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии: Материалы III межд. мин. семинара с межд. участием, 17–20 мая 2016 г. Сыктывкар: Геопринт, 51–53.
- Пискунова Н. Н., Сокерина Н. В., Николаев А. Г., Исаенко С. И., Попов М. П. (2018) Наноморфология включений в кристаллах фенакита Уральских Изумрудных копей. Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии: Материалы IV мин. семинара с межд. участием, 22–24 мая 2018 г. Сыктывкар: Геопринт, 81–82.
- Пискунова Н. Н., Кряжев А. А. (2021) Нано- и микроморфологические доказательства коллоидной структуры содержимого включений кольцевых силикатных кристаллов. Вестник геонаук. 8(320), 16–26.
- Пригожин И., Кондепуди Д. (2002) Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 461 с.
- Рашкович Л. Н., Петрова Е. В., Шустин О. А., Черневич Т. Г. (2003) Формирование дислокационной спирали на грани (010) кристалла бифталата калия. Физика твердого тела. 45(2), 378.
- Сокерина Н. В., Пискунова Н. Н. (2011) Условия роста кристаллов кварца на месторождении Желанное, приполярный Урал (по данным изучения флюидных и твердых включений). Геохимия. (2), 192–201.
- Sokerina N. V., Piskunova N. N. (2011) Growth Condition of Quartz Crystals at the Zhelannoe Deposit in the Nether Polar Urals: Evidence from Fluid and Solid Inclusions. *Geochem. Int.* 49(2), 181–190.
- Сокерина Н. В., Шанина С. Н., Зыкин Н. Н., Пискунова Н. Н., Исаенко С. И. (2013) Условия формирования золоторудной минерализации на проявлении Синильга, Приполярный Урал (по данным изучения флюидных включений). ЗРМО. (6), 89–105.
- Трейвус Е. Б., Пискунова Н. Н., В. И. Силаев. (2011) Метакристаллы пирита с Приполярного Урала с признаками пластических деформаций. Материалы межд. минерал. семинара с межд. участием, 17–20 мая 2011 г. Сыктывкар: Геопринт, 150–153.
- Трейвус Е. Б., Пискунова Н. Н., Симакова Ю. С. (2011) Скульптура кубических граней кристаллов пирита из Испании и возможная причина ее возникновения. Известия Коми научного центра УрО РАН. (8), 60–64.
- Чернов А. А., (1975) Устойчивость плоского фронта при анизотропной поверхностной кинетике. В кн. Рост кристаллов. Т. 11. Ереван: изд. Ереванского ун-та, 221–230.
- Чернов А. А., Гиваргизов Е. И., Багдасаров Х. С., Кузнецов В. А., Демьянец Л. Н., Лобачев А. Н. (1980) Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука, 407с.
- Capellades G., Bonsu J. O., Myerson A. S. (2022) Impurity Incorporation in Solution Crystallization: Diagnosis, Prevention, and Control. *Cryst. Eng. Comm.* 24, 1989–2001.
- Davis K. J., Nealon K. H., Lüttge A. (2007) Calcite and dolomite dissolution rates in the context of microbe–mineral surface interactions. *Geobiology*. 5(2), 191–205.
- Elhadj S., Chernov A. A., De Yoreo J. (2008) Solvent-mediated Repair and Patterning of Surfaces by AFM. *Nanotechnol.* 19, 105304 (1–9).
- Heiman R. B. (1975) Auflösung von Kristallen. Theorie und technische Anwendung. New York: Springer-Verlag, 45–65.
- Land T. A., Martin T. L., Potapenko S., Palmore G. T., De Yoreo J. J. (1999) Recovery of Surfaces from Impurity Poisoning During Crystal Growth. *Nature*. 399(3), 442–445.
- Lee-Thorp J. P., Shtukenberg A. G., Kohn R. V. (2017) Effect of Step Anisotropy on Crystal Growth Inhibition by Immobile Impurity Stoppers. *Cryst. Growth Des.* 17(10), 5474–5487.
- Lucre`ce H., Nicoud A., Myerson S. (2019) The Influence of Impurities and Additives on Crystallization. In: *Handbook of Industrial Crystallization*. (Eds.: Myerson, A.S.; Erdemir, D.; Lee, A.Y.). Cambridge: Cambridge University Press. 4, 115–135.
- Lutjes N. R., Zhou S., Antoja-Lleonart J., Noheda B., Ocelík V. (2021) Spherulitic and rotational crystal growth of Quartz thin films. *Sci. Rep.* 11, 14888.
- Nakada T., Sasaki G., Miyashita S., Durbin S. D., Komatsu H. (1999) Direct AFM Observations of Impurity Effects on a Lysozyme Crystal. *J. Cryst. Growth*. 196, 503–510.
- Poornachary S. K., Chow P. S., Tan R. B. H. (2008) Impurity Effects on the Growth of Molecular Crystals: Experiments and Modeling. *Adv. Powder Technol.* 19, 459–473.
- Rusli I. T., Schrader G. L., Larson M. A. (1989) Raman spectroscopic study of NaNO₃ solution system — solute clustering in supersaturated solutions. *J. Cryst. Growth*. 97(2), 345–351.
- Silaev V. I., Kokin A. V., Kiseleva D. V., Piskunova N. N., Lutoev V. P. (2013) New Potentially Industrial Type of Indium Sulfide-Manganese Ore. In: *Indium. Properties, Technological Applications and Health Issues* (Eds.: Hsaio G. Woo, Huang Tsai Choi). New York: Nova Science Publishers, 261–272.
- Teng H., Dove P., Orme C., De Yoreo J. (1998) Thermodynamics of Calcite Growth: Baseline for Understanding Biomineral Formation. *Science*. 282, 724–727.
- Zareeipolgardani B., Piednoir A., Colombani J. (2019) Tuning biotic and abiotic calcite growth by stress. *Cryst. Growth Des.* 19(10), 5923–5928.
- Zhong X., Shtukenberg A. G., Hueckel T., Kahr B., Ward M. D. (2018) Screw Dislocation Generation by Inclusions in Molecular Crystals. *Cryst. Growth Des.* 18(1), 318–323.

STUDY OF THE EFFECTS OF DIFFERENT FACTORS ON CRYSTAL GROWTH FROM SOLUTION: DATA OF ATOMIC FORCE MICROSCOPY

© 2024 N. N. Piskunova

*Yushkin Institute of Geology Komi Scientific Center, Ural Branch, RAS
Russia 167982 Syktyvkar, 54, Pervomayskaya St.
e-mail: piskunova@geo.komisc.ru*

In order to crystallographically reconstruct the growth processes of mineral crystals and to establish fundamental patterns in crystal growth at a nanoscale, the effects of various factors on the characteristics of layer-by-layer crystal growth from solution were modeled using atomic force microscopy (AFM). In an experiment on growth in the area of a scratch, it was shown, using an original method of AFM data processing, that the average rate diagrams indicate a situation of a self-organization process: stable auto-oscillations in the growth rate. Comparison of the results with data on the growth of similar uninfluenced hillocks leads to the conclusion that giant fluctuations and the phenomenon of simultaneous growth and dissolution in local areas are caused by nanoindentation, when the strain from artificially formed defects strongly influences the evolution of the surface. In an AFM experiment on the trapping of foreign solid particles by a growing crystal at the nanoscale, the process of formation of a screw dislocation initiated by a foreign inclusion particle was registered. To theoretically explain the process, a three-stage mechanism is proposed that involves strain relaxation around the inclusion particle by the formation of one or more dislocations prior to the sealing of the inclusion during the first stage, the attachment of edge dislocations to them during the time of overgrowing in the second stage, and the development of a resulting dislocation after the particle has been completely sealed during the third stage. In studying growth in a flow cell, the mechanism of nanoscale reorientation of the growth hillock in the direction of the flow was established at a nanoscale, and the phenomenon of a change in the dominant hillock was registered. The resulting dissolution patterns in the channel are a clear demonstration of Curie's Symmetry Principle, according to which only those symmetry elements of a body in an environment can be preserved that are shared by the body and the environment.

Keywords: atomic force microscopy, crystal growth, solid inclusions, dislocations

УДК 504.456, 504.054

ПОТОКИ МЕТАНА С ПОВЕРХНОСТИ ЭВТРОФНОГО БОЛОТА: СВЯЗЬ С ГИДРОХИМИЕЙ БОЛОТНЫХ ВОД И ИЗОТОПНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ РАСТВОРЕННОГО УГЛЕРОДА

© 2024 г. Е. А. Солдатова^{a, b, *}, В. Н. Колотыгина^{a, c, **}, Л. А. Кривенко^{d, ***},
В. Иванов^{a, ****}, Т. А. Кремлева^{a, *****}

^aТюменский государственный университет
Россия, 625003, Тюмень, ул. Володарского, 6

^bТомский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики
им. А. А. Трофимука СО РАН

Россия, 634055 Томск, пр. Академический, 4

^cТюменский индустриальный университет

Россия, 625000, Тюмень, ул. Володарского, 38

^dИнститут физики атмосферы им. А. М. Обухова РАН

Россия, 119017, Москва, Пыжевский пер., 3

*e-mail: 2a61@mail.ru; **e-mail: mns@vkolotygina.ru; ***e-mail: krivenok@ifaran.ru;

****e-mail: v.ivanov@utmn.ru; *****e-mail: t.a.kremleva@utmn.ru

Поступила в редакцию 30.08.2023 г.

После доработки 31.01.2024 г.

Принята к публикации 01.02.2024 г.

В рамках исследования эвтрофного Обского болота были проведены замеры удельных потоков метана методом эмиссионных камер и отбор проб воды на анализ общего химического состава, содержания биофильных элементов (С, N, P) и $\delta^{13}\text{C}$ растворенного неорганического углерода. Пробоотбор произведен на открытом и облесенном участках болота, на последнем из которых происходит многолетний сброс коммунально-бытовых сточных вод. Эмиссия метана положительно коррелировала с концентрациями соединений углерода и азота и содержанием растворенного органического углерода в болотной воде. На обоих участках отмечена более высокая эмиссия метана из обводненных микропонижений по сравнению с сухими повышенными элементами микроландшафта. Наиболее интенсивная эмиссия наблюдалась из микропонижений облесенного участка вблизи источника загрязнения, экстремальные значения удельных потоков CH_4 здесь превышали фоновые почти в 30 раз. Однако уже на расстоянии 160 м от сброса сточных вод потоки метана снижались до фоновых значений вместе с концентрацией практически всех соединений азота и углерода, растворенных в воде. Таким образом, можно заключить, что загрязнение сточными водами значительно влияет интенсивность потоков метана, увеличивая пузырьковую эмиссию метана вблизи источника загрязнения. Изотопный состав растворенного неорганического углерода (DIC) на облесенном участке ($\delta^{13}\text{C}\text{-DIC} -9.64 - -9.21 \text{‰}$) оказался тяжелее, чем на открытом ($-12.83 - -11.24 \text{‰}$). Отмечалось также утяжеление изотопного состава растворенного неорганического углерода на открытом участке болота по мере удаления от суходола, коррелирующее с ростом удельных потоков метана. Полученные данные свидетельствуют о более активном протекании процессов метаногенеза на облесенном участке по сравнению с открытым и на открытом по мере удаления от суходола, а также о потенциальной эффективности использования $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$ в качестве маркера распространения загрязнения сточными водами, по крайней мере на Обском болоте.

Ключевые слова: эмиссия метана, микрорельеф, парниковые газы, стабильные изотопы углерода, сточные воды, антропогенное воздействие, Обское болото

DOI: 10.31857/S0016752524060052, **EDN:** JAWQGW

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее актуальных проблем человечества является глобальное изменение климата, основная причина которого — это увеличение в атмосфере доли парниковых газов, прежде всего углекислого газа и метана (Birdsey, 2011; IPCC,

2021). Торфяные болота обеспечивают постоянный сток в них углекислого газа из атмосферы, а секвестрированный в торфяных залежах углерод исключается из дальнейшего оборота и накапливается в течение длительного периода. В торфяниках аккумулируется больше углерода, чем в любой другой наземной экосистеме, тем самым, болота

занимают первое место перед степями и лесами по содержанию запасов устойчивого органического вещества на единицу площади (IPCC, 2021; Заварзин, 1994; Dise, 2009). Считается, что благодаря незамкнутости круговорота веществ, когда экосистема получает больше энергии и вещества, чем отдает, связывание углерода в болотах происходит на длительный период. С другой стороны, процессы анаэробного разложения приводят к образованию метана (CH_4), газа, парниковый эффект которого в 28 раз превосходит эффект от диоксида углерода (CO_2) (IPCC, 2021). Известно, что темпы секвестрации углерода торфяниками сильно различались в течение голоцена (последние 12 тыс. лет) и что пиковые накопления углерода наблюдались в периоды более теплого климата (Yu Z et al., 2011; Инишева и др., 2013). Это повышает вероятность того, что в ближайшем будущем в условиях глобального потепления торфяники будут оказывать общее охлаждающее (компенсационное) воздействие на тепловой баланс атмосферы, поскольку эффект от удаления долгоживущего атмосферного CO_2 в конечном счете превосходит последствия высвобождения короткоживущего CH_4 (Frolking, Roulet, 2007). Однако баланс между накоплением и эмиссией углерода может быть положительным или отрицательным (Заварзин, 1994) и связан как с различными природными факторами, так и с особенностями антропогенной нагрузки на экосистему. В ряде исследований, например (Dise, 2009; Nagenda et al., 2018), описано, как понижение уровня грунтовых вод в торфяниках, подобно длительной засухе, первоначально приводило к потере почвенного углерода в результате дыхания, а последующее уплотнение торфяных отложений фактически возвращало систему в исходное состояние. И наоборот, повышение уровня грунтовых вод стимулировало прирост растительности и торфонакопление, что способствовало накоплению углерода, но в последствии приводило к понижению уровня грунтовых вод относительно поверхности торфа и увеличению аэрации верхнего слоя залежи, снова приводя к потере углерода. Известно, что интенсивность эмиссии метана во многом зависит от окислительно-восстановительных условий (в том числе, Walter, Heimann, 2000). Сброс неочищенных сточных вод с высоким содержанием органического вещества может заметно влиять на эмиссию метана, поскольку способствует изменению гидрохимического и гидрологического режимов и, как следствие, изменению окислительно-восстановительных условий в верхней части торфяной залежи. Для подтверждения этой гипотезы и первичной оценки степени влияния сброса неочищенных сточных вод на баланс углерода эвтрофного болота нами был изучен химический состав болотных вод и изотопный состав растворенного неорганического углерода и измерены удельные потоки метана на открытом и облесенном участках Обского болота.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выбраны участки эвтрофного Обского болота, расположенного в долине реки Оби в Шегарском районе Томской области. Район исследования относится к подтаежной зоне и представлен типичными для нее экосистемами. Обширные участки на плакорах занимают смешанные сосново-березовые леса с примесью осины и богатым травяным ярусом, представленным разнотравьем с высокой долей злаковых. Открытые участки, нередко ранее мелиорированные, заняты под пашни. Заболачивание происходит в понижениях рельефа, вблизи озер, в речных поймах и староречьях.

Торфяные отложения относятся к низинному типу со средней мощностью залежи 3.2 м и максимальной — 6 м (Schipper et al., 2007). Облесенный участок Обского болота, расположенный к югу от села Мельниково, и открытый участок Обского болота, расположенный в 2.5 км южнее от села Нашеково, характеризуются средней зольностью торфа 28.7 %, степенью разложения 34 % и значениями pH от 5.5 до 7.3 (Савичев и др., 2013). Облесенный участок представляет собой труднопроходимый березово-папоротниковый лес с развитым кустарниковым ярусом, содержание влаги в залежи в среднем 83.7 % (Савичев и др., 2013), в понижениях естественно дренированной залежи большую часть года застаивается вода. Открытый участок по большей части представлен папоротниково-осоковыми и вахтово-осоковыми гипновыми топиями (*C. chordorrhiza*, *Carex diandra*, *D. sendtneri*, *Drepanocladus aduncus*, *Bryum pseudotriquetrum*). Ближе к центральной части располагается топь с отдельными слабоориентированными грядами, поросшими редким древостоем из сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*), березы пушистой (*Birtula pubescens*) и ели сибирской (*Picea obovata*).

Облесенный участок включает в себя створ сосредоточенного выпуска сточных вод жилищно-коммунального хозяйства с. Мельниково, пункты наблюдений располагались в 40 м (ОВ-I-08), 100 м (ОВ-I-07) и 160 м (ОВ-I-06) от точки сброса сточных вод (рис. 1), находящегося на границе с суходолом. На открытом участке — в 100 м (ОВ-IV-05), 200 м (ОВ-IV-04) и 300 м (ОВ-IV-03) метрах от суходола.

Уровень влажности участка, включая влагу в растениях, может существенно влиять на разложение органического материала, фотосинтез и потоки парниковых газов. Нормализованный индекс влажности (NDMI) (Kaverin et al., 2022), полученный из комбинации каналов мультиспектральных изображений спутника Sentinel-2 помог получить представление о содержании влаги в растениях и почве двух участков по состоянию на ближайшую к периоду опробования, доступную для анализа дату — 11.07.2023 (рис. 1). Для открытого участка значения

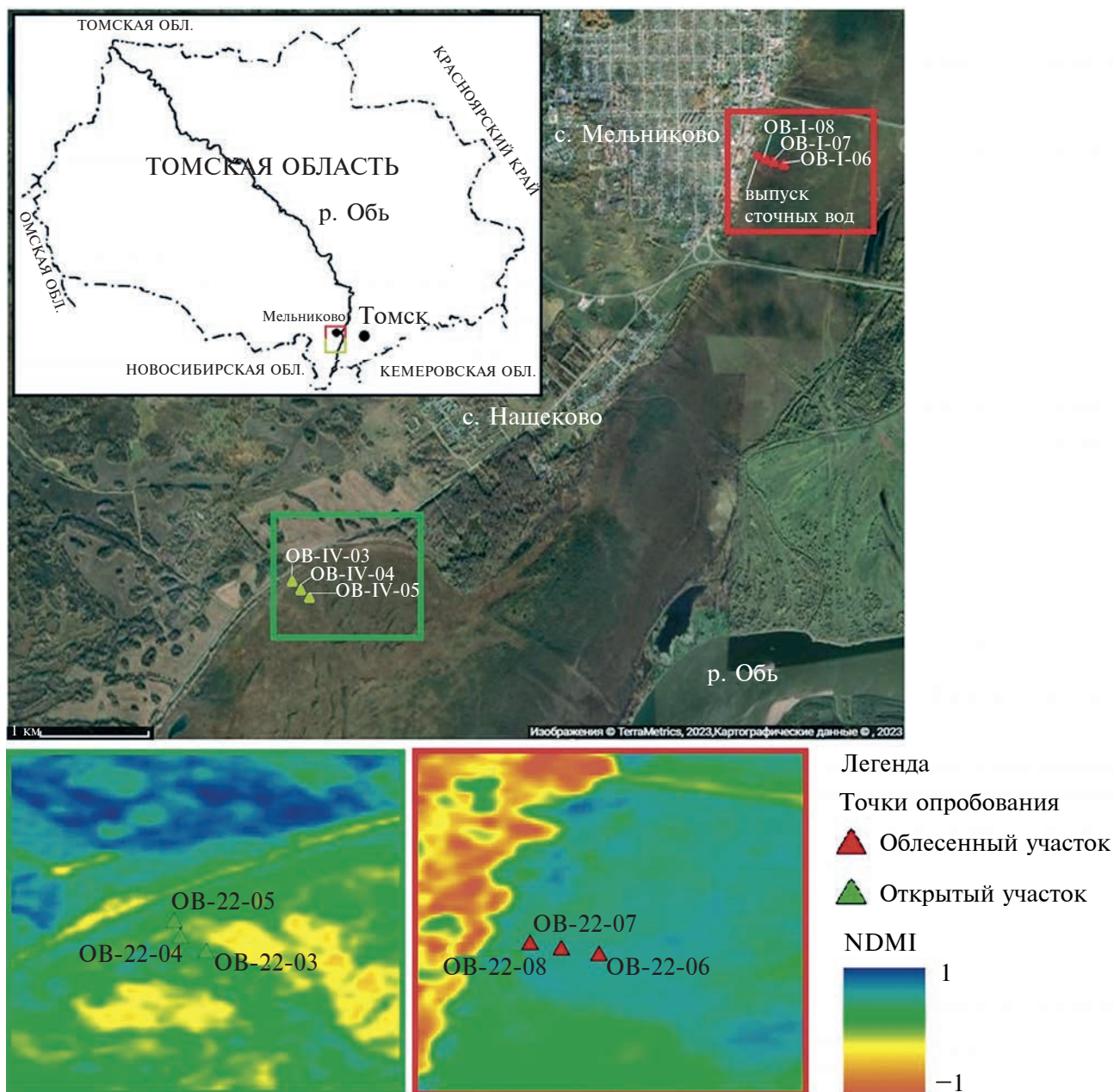


Рис. 1. Схема размещения пунктов наблюдений за химическим составом вод Обского болота и удельными потоками метана в июне 2022 г. и распределение значений индекса влажности (NDMI) со спутникового снимка Sentinel-2 в районе пунктов наблюдений на ближайшую к периоду опробования доступную для анализа дату.

ячеек (пикселей) показали умеренные значения и составили от 0.26 до 0.33. Значения для облесенного участка превышают 0.4, представляя высокий полог растительности с высокой концентрацией влаги. Мы также рассмотрели доступные мультиспектральные изображения за июнь – начало июля 2021, 2022, 2023 гг. и получили аналогичные результаты как для открытого, так и для облесенного участков по состоянию на конец июня–начало июля.

Сточные воды, сбрасываемые в Обское болото, характеризуются как гидрокарбонатно-хлоридные натриевые, с высоким содержанием аммония

(64 мг/л), фосфатов (18 мг/л), хлоридов (160 мг/л) и сульфатов (50 мг/л) (Иванова и др., 2020).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отбор проб воды и замер удельных потоков метана проводились 24–25 июня 2022 года. Измерения проходили в светлое время суток при приблизительно одинаковых погодных условиях.

Диффузионные удельные потоки метана были измерены камерным методом: плавающей камерой

в случае достаточно высокого уровня болотных вод в обводненных микропонижениях (Tremblay et al., 2005) и статической камерой для микроповышений (более сухих участков) (Hutchinson, Mosier, 1981; Глаголев и др., 2010) и микропонижений с недостаточной площадью свободной поверхности воды для установки плавающей камеры. Замеры концентрации парниковых газов проводили в режиме реального времени в герметично установленной темной камере, покрытой светоотражающей плёнкой для предотвращения нагрева в результате действия солнечных лучей (Глаголев и др., 2010). Камера при помощи трубок подсоединялась к портативному газоанализатору (GasScouter G4301, Picarro), который определяет концентрацию парниковых газов во время измерения с частотой один раз в 3 секунды. Статическая камера имела форму куба с объемом 0.07 м³, устанавливалась на врезанное в торф стальное основание площадью 0.13 м². Плавающая камера представляла собой пластиковую емкость с поплавками; объём надводной части камеры 0.01 м³, площадь охвата водной поверхности — 0.08 м². В пределах каждого участка (облесенного и открытого) было выбрано 3 точки наблюдений (рис. 1), расположенные на разном удалении от суходола, максимально приближенные к точкам опробования многолетних гидрохимических наблюдений (Савичев и др., 2013; Иванова и др., 2020). На каждой из точек наблюдения было выбрано одно повышение микрорельефа (более сухая часть с кочками) и одно обводненное понижение (или, для топи, наиболее обводненная часть). Таким образом на каждой точке наблюдений измерения проводилось на двух элементах микрорельефа (далее условно: микропонижение и микроповышение). Замеры удельных потоков метана на каждом элементе микрорельефа производились минимум в пятикратной повторности, время экспозиции для получения одного значения удельного потока составляло 4–5 минут. Метеорологические параметры (температура воздуха, атмосферное давление, влажность, скорость ветра) в процессе измерения удельных потоков метана измеряли с помощью портативной метеостанции Kestrel 5000 (США).

Удельные потоки рассчитывались при помощи аппроксимации полученных значений линейной регрессией в координатах время-концентрация по уравнению:

$$F_{\text{диф}} = \frac{a \times p \times V \times M}{100 \times R \times T_{\text{возд}} \times S}, \quad (1)$$

где $F_{\text{диф}}$ — диффузионный удельный поток ПГ, мг(газа)/м²/ч; a — угловой коэффициент линейной регрессии изменения концентрации газа в камере со временем, %/ч; p — среднее атмосферное давление за измерение, Па; V — объём камеры, м³; M — молярная масса метана, 16040 мг/моль; R — универсальная газовая постоянная, 8.3145 Дж/моль/К;

$T_{\text{возд}}$ — средняя температура воздуха за измерение, К; S — площадь основания камеры, м².

Согласно тесту Андерсона–Дарлинга (проведен в Statistic Toolbox Matlab 7.10.0 для уровня значимости 0.05), распределение полученных удельных потоков метана практически во всех случаях отлично от нормального (за исключением микропонижений открытого участка и микроповышений облесенного), поэтому в качестве оценки математического ожидания измеренных удельных потоков для облесенного и открытого участков в целом, а также для отдельных точек наблюдений и элементов микрорельефа использовалось медианное значение. Отметим, что отличный от нормального (а именно — логнормальный) характер распределения удельных потоков метана отмечается в литературе ранее (Паников, 1995; Глаголев, Сабреков, 2008; Глаголев, Шнырев, 2008; Kazantsev et al., 2018), где также описаны возможные причины данного явления.

Помимо измерения удельных потоков, на точках наблюдения осуществлялся замер быстротекущих физико-химических параметров воды в обводненных микропонижениях и отбор проб воды с глубины 5–10 см с последующим анализом химического состава и изотопного состава растворенного неорганического углерода ($\delta^{13}\text{C-DIC}$). Пробы на общий химический анализ отбирали в пластиковые бутылки объемом 0.5 л, пробы для анализа растворенного углерода и азота и изотопный анализ отбирали во флаконы из темного стекла объемом 50 мл, предварительно отфильтровав через шприцевой фильтр с размером пор 0.22 мкм (материал фильтра — нейлон).

Параметры рН, электропроводность и температуру воды определяли с помощью портативного мультиметра (HI98194, HANNA Instruments). Окислительно-восстановительный потенциал измеряли с помощью прибора ORP200 (HM Digital). Определение содержания компонентов карбонатной системы (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) в пробах проводилось методом потенциометрического титрования 0.1 н раствором NaOH с установлением конечной точки титрования с помощью рН-метра «Анион-4100» (Инфраспек-Аналит, Россия), определение содержания основных компонентов водного раствора и соединений азота и фосфора (NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-}) — методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель-205» (Люмекс, Россия) с предварительным фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента». Анализ концентрации общего растворенного углерода (ТС), растворенного органического углерода (DOC) и общего растворенного азота (TNb) проводилось методом высокотемпературного каталитического окисления на приборе VarioTOCcube (Elementar, UK) в Центре коллективного пользования Тюменского государственного университета (ТюмГУ). Анализ изотопного

отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ растворенного в природных водах неорганического углерода (DIC) использовался метод изотопной масс-спектрометрии с непрерывным потоком (CF-IRMS) на приборе Isoprime precisION, соединенном с проточной системой уравнивания и ввода газовой пробы Headspace gas analyzer isoFLOW (Elementar, UK) в Центре изотопной биогеохимии ТюмГУ. Значения $\delta^{13}\text{C}$ приведены в промилле (‰) относительно стандарта Vienna Pee-Dee Belemnite (VPDB). Погрешность измерений <0.1 ‰.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Медианное значение удельных потоков для открытого участка болота составляет $3.26 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ (рис. 2). На облесенном участке — $2.28 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ (рис. 2), при этом наблюдается ряд экстремальных значений, вероятно, одна из причин появления которых — пузырьковая эмиссия из обводненных микропонижений вблизи выпуска сточных вод.

На некоторых частях графиков, получаемых с газоанализатора при измерениях концентрации CH_4 в режиме реального времени, наблюдалось резкое повышение концентрации метана за короткий временной промежуток (рис. 3). Наиболее вероятной причиной подобных скачков концентрации является попадание пузырьков метана в камеру (Hoffman et al., 2017) (наличие активной

пузырьковой эмиссии на обводненных микропонижениях облесенного участка было заметно визуально во время измерений, при этом данный тип эмиссии практически не регистрировался на открытом участке).

Обратим внимание, что медиана удельных потоков метана из обводненных микропонижений больше, чем с микроповышений на обоих участках, однако наибольшим разбросом значений характеризуются микропонижения облесенного участка (рис. 4).

По мере удаления от точки сброса сточных вод удельные потоки метана из микропонижений облесенного участка значительно снижаются с $60 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ до $0.76 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ на расстоянии 160 м от суходола (рис. 5), при этом интенсивность удельных потоков метана с микроповышений ниже и меньше изменяется в пространстве. На открытом участке эмиссия метана как с микроповышений, так и с микропонижений изменяется идентично: она сохраняется приблизительно равной фоновому значению на протяжении 200 м по мере удаления от суходола, далее, на расстояние 300 м удельный поток метана возрастает почти в 10 раз.

Поскольку наиболее интенсивная эмиссия метана связана с обводненными микропонижениями, был проведен анализ гидрохимических данных с целью выявления взаимосвязи эмиссии метана с химическим составом болотных вод.

Болотные воды облесенного участка по данным многолетних наблюдений (Колотыгина и др.,

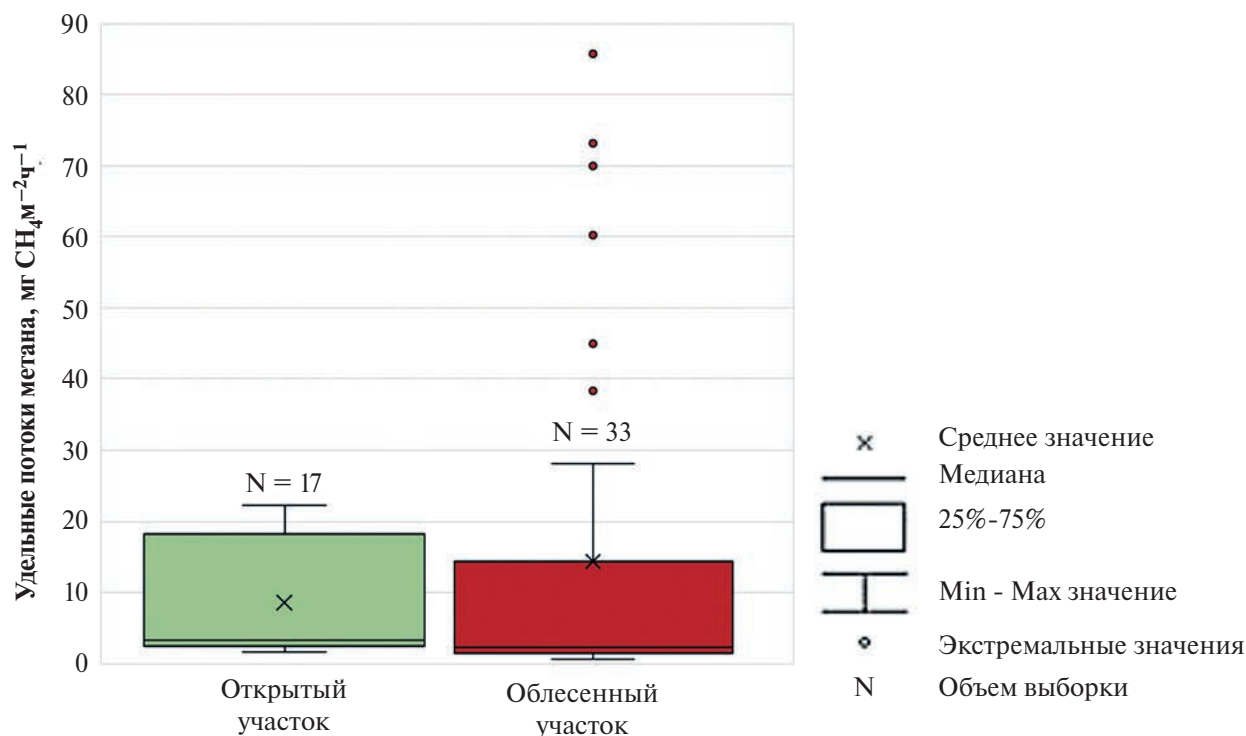


Рис. 2. Статистические характеристики удельных потоков метана на открытом и облесенном участках Обского болота.

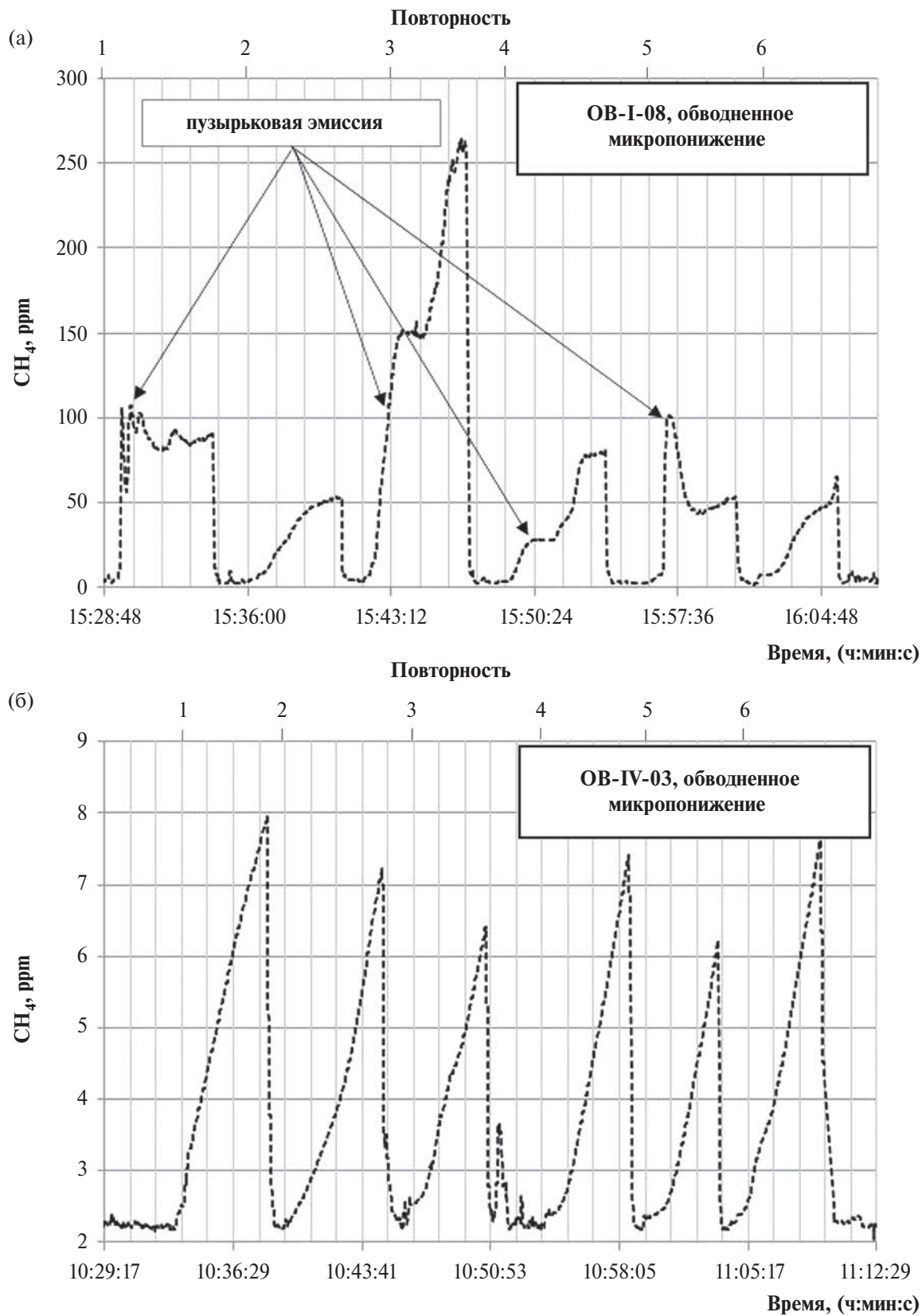


Рис. 3. Графики изменения концентрации метана в камере со временем: (а) микропонижение на облесенном участке, отмечается пузырьковая эмиссия; (б) микропонижение на открытом участке, диффузионная эмиссия.

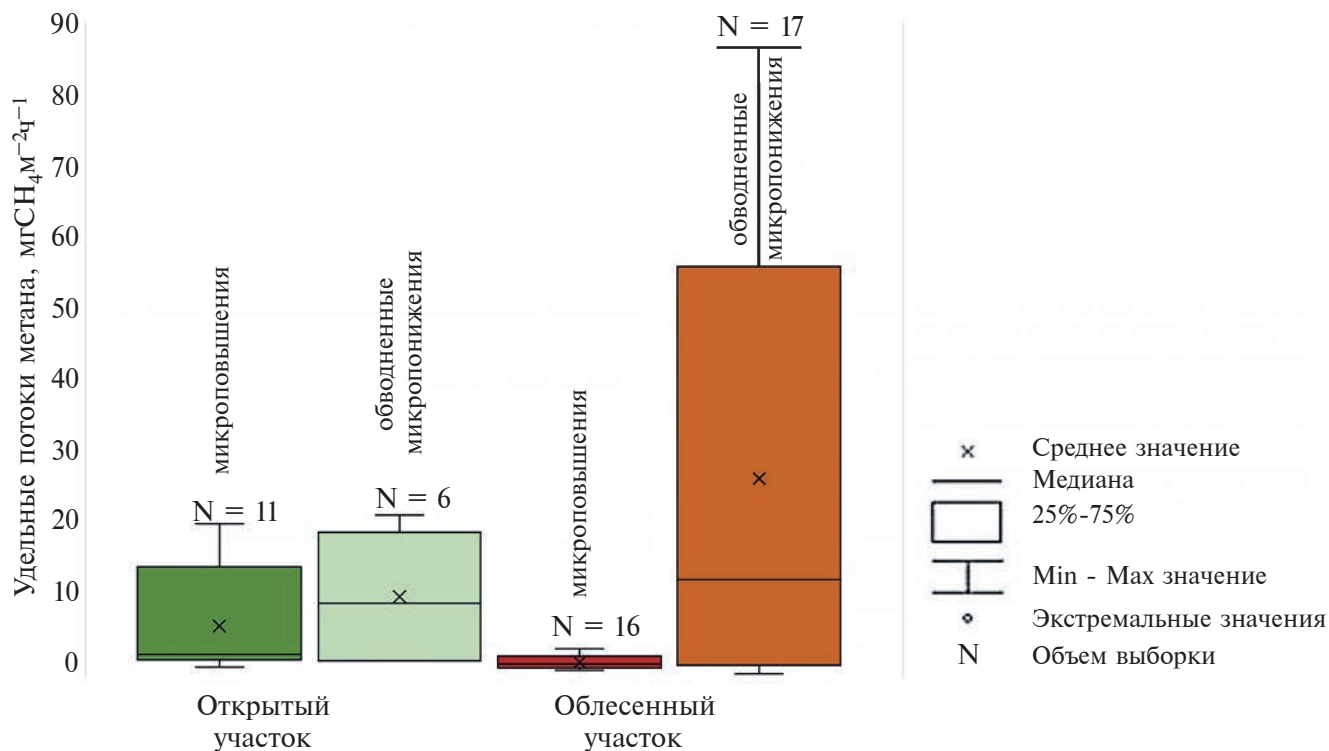


Рис. 4. Статистические характеристики удельных потоков метана с поверхности микровышений и микропонижений на участках Обского болота.

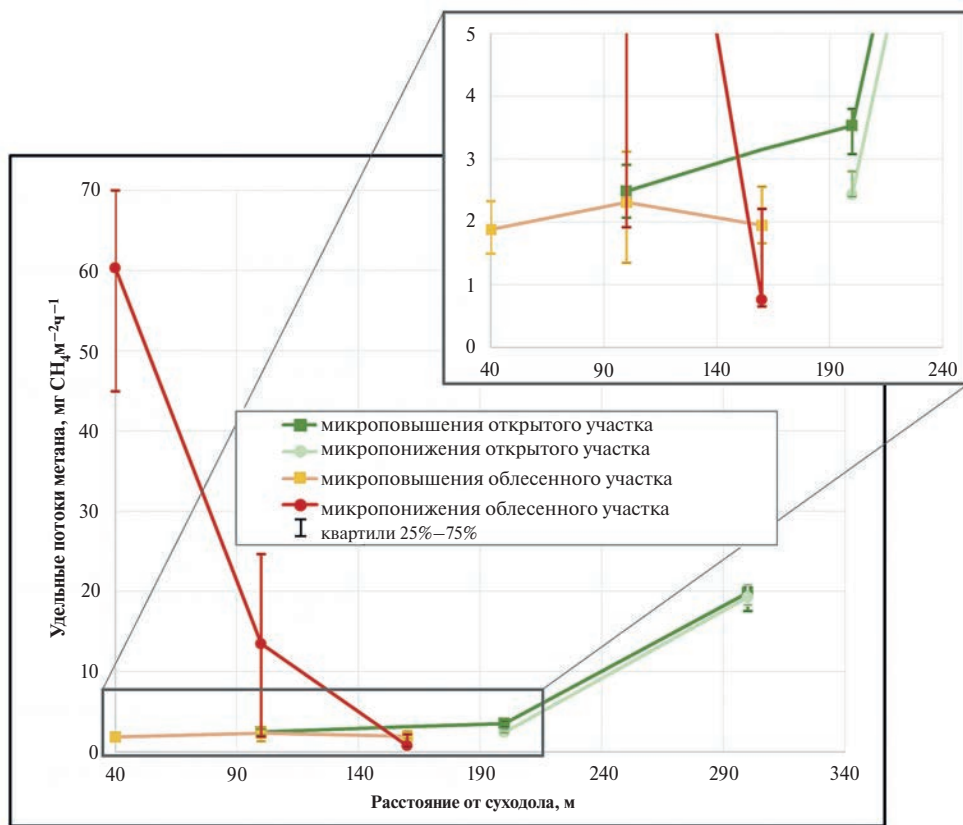


Рис. 5. Пространственная динамика удельных потоков метана с микровышений и микропонижений Обского болота по мере удаления от суходола.

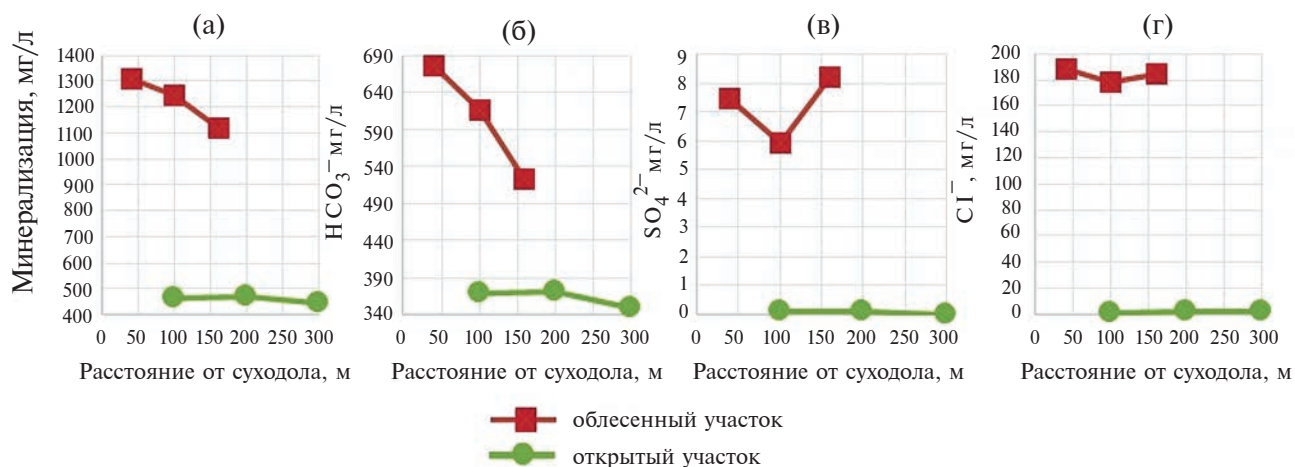


Рис. 6. Пространственная динамика минерализации (а) и основных анионов (б – гидрокарбонат-ион; в – сульфат-ион; г – хлорид-ион) болотных вод открытого и облесенного участков Обского болота.

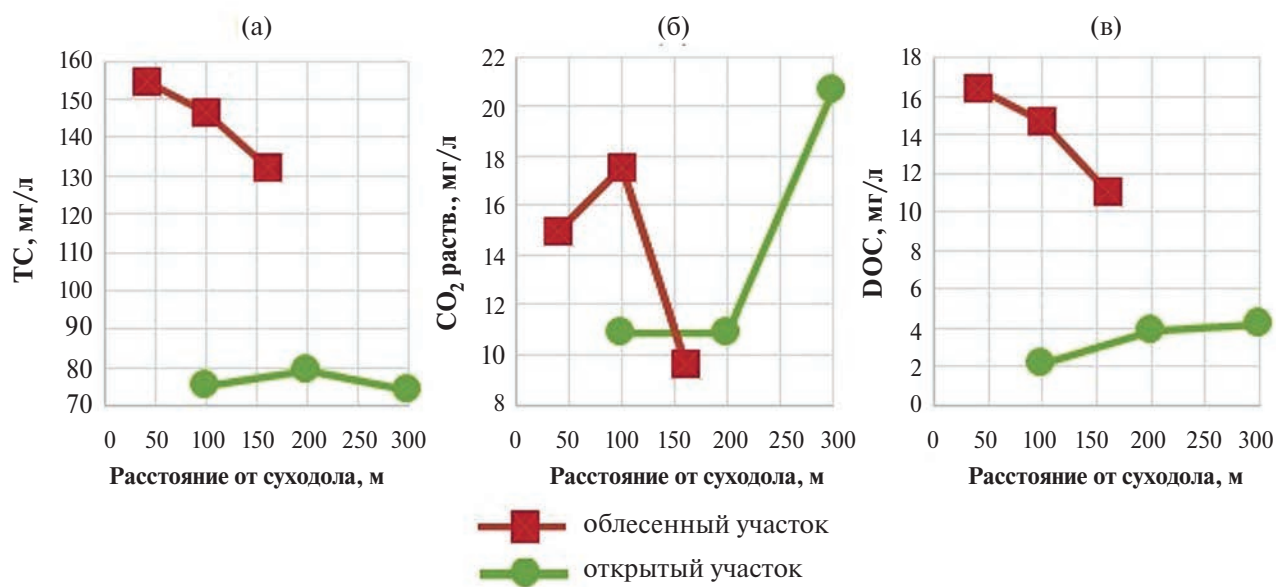


Рис. 7. Пространственная динамика концентраций общего углерода (а), растворенной углекислоты (б) и растворенного органического углерода (в) в болотных водах открытого и облесенного участков Обского болота.

2023) характеризуются как нейтральные, солоноватые, гидрокарбонатно-хлоридные натриево-кальциевые (табл. 1). Воды открытого участка болота – нейтральные, пресные, гидрокарбонатные кальциево-магниевые.

По данным опробования 2022 года максимальные концентрации основных загрязнителей (аммония, нитритов, нитратов, фосфатов, сульфатов, хлоридов) наблюдаются на облесенном участке в точке, расположенной в 40 м от суходола.

По мере удаления от суходола значительно снижаются минерализация, концентрации HCO_3^- , ТС, ДОС, TNb, NH_4^+ и NO_2^- (рис. 6а, 7а, в, 8а-в). Концентрации SO_4^{2-} , Cl^- и PO_4^{3-} при удалении

от сброса сточных вод практически не изменяются (рис. 6в, г, 8д). Высокая подвижность в торфяной залежи указанных анионов хорошо известна. Содержание NO_3^- резко возрастает в 100 м от суходола и затем снова снижается в 160 м (рис. 8г).

Концентрация растворенной углекислоты также изменяется скачкообразно (рис. 7б), однако можно отметить тенденцию к уменьшению ее содержания по мере удаления от источника загрязнения. Вместе с тем, известно, что ее содержание в воде естественных болот по глубине залежи и на поверхности может значительно варьировать, что и подтвердили полученные данные. Отмеченные тенденции к снижению концентрации загрязнителей и соединений углерода подтверждаются

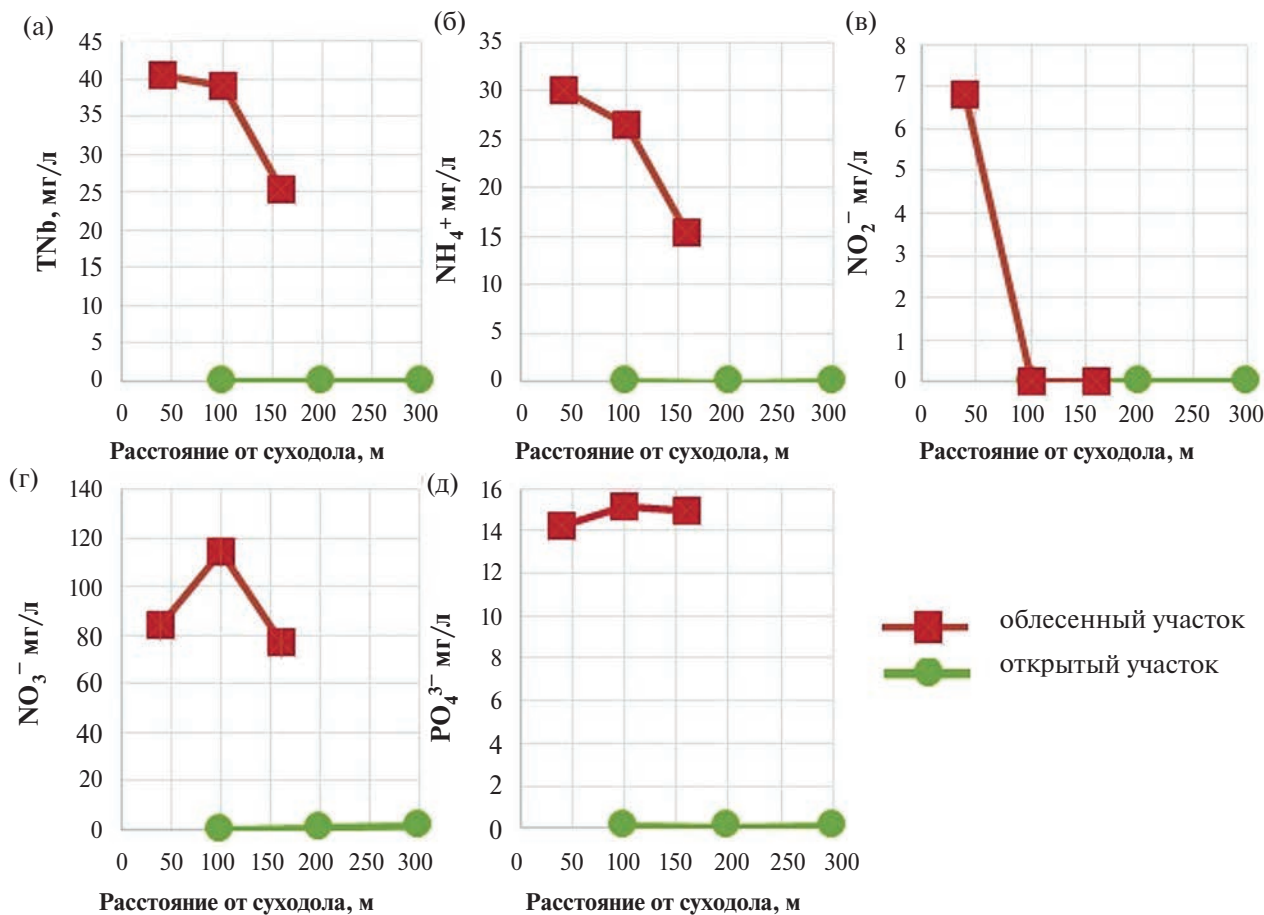


Рис. 8. Пространственная динамика концентраций общего азота (а), его соединений (б – ион аммония; в – нитрит-ион; г – нитрат-ион) и фосфат иона (д) в болотных водах открытого и облесенного участков Обского болота.

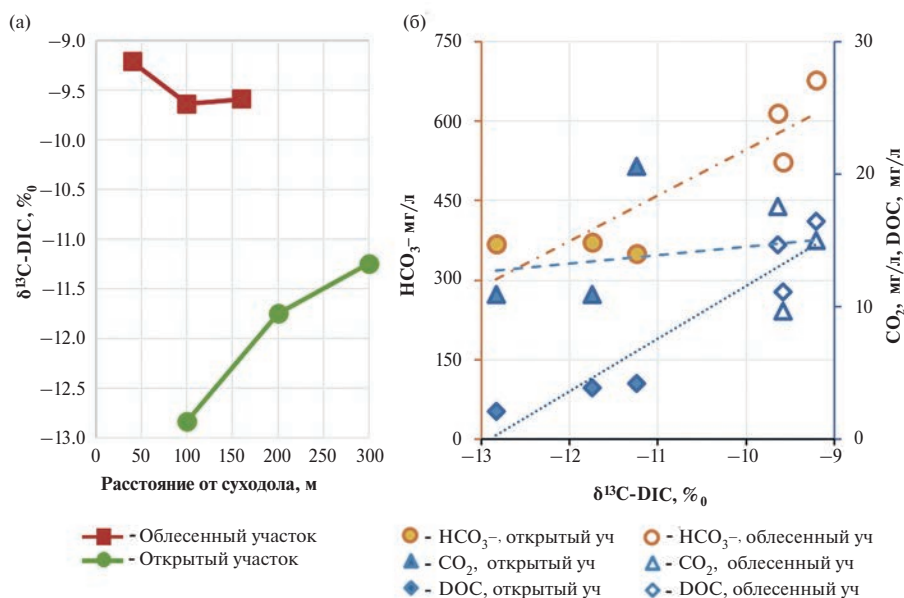


Рис. 9. Пространственная динамика $\delta^{13}\text{C-DIC}$ (а) и $\delta^{13}\text{C-DIC}$ от концентрации растворенного неорганического углерода (б) в болотных водах открытого и облесенного участков Обского болота. Оранжевая точечно-пунктирная линия – линейная регрессия для значений HCO_3^- ; синяя пунктирная линия – линейная регрессия для значений CO_2 ; синяя точечная линия – линейная регрессия для значений DOC.

данными многолетних наблюдений (Колотыгина и др., 2023).

На открытом участке болота значения практически всех рассмотренных показателей ниже и мало изменяются в пространстве. Это объясняется высокой степенью однородности участка. Двукратный рост по мере удаления от суходола зафиксирован только для растворенного CO_2 (рис. 7б) и DOC (рис. 7в).

Значение $\delta^{13}\text{C-DIC}$ облесенного участка изменяется в пределах от -9.64 до -9.21 ‰, открытого участка — от -12.83 до -11.24 ‰, при этом по данным (Шварцев и др., 2007) для подземных вод зоны гипергенеза района исследований характерны значения $\delta^{13}\text{C-DIC}$ от -25.7 до -12.8 ‰.

Таким образом, воды облесенного участка характеризуются более тяжелым изотопным составом растворенного неорганического углерода не только относительно открытого участка (рис. 9а). Также можно отметить, что утяжеление изотопного состава по углероду происходит с ростом его концентрации, причем это относится как к неорганическим, так и к органическим формам (рис. 9б).

ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 приведено сравнение статистических характеристик измеренных нами удельных потоков метана с результатами других исследователей, полученных для эвтрофных болот южной тайги и подтайги Западной Сибири.

Отметим, что медиана удельных потоков метана в настоящем исследовании в сравнении с другими эвтрофными болотами несколько выше и для открытого, и для облесенного (на котором

происходит сброс сточных вод) участка, но значительно ниже по сравнению с исследованиями, проведенными на Обском болоте в 2006 и 2007 годах. В целом, межквартильный интервал выше для Обского болота, чем для других болот, во всех приведенных ниже исследованиях.

Заметна значительная эмиссия метана из обводненных микропонижений по сравнению с более сухими микроповышениями: удельные потоки из микропонижений выше, чем из микроповышений в 3.2 и 6.9 раз для открытого и облесенного участков соответственно (табл. 1). Факт того, что удельные потоки метана зависят от влажности субстрата, отмечается в обзорных работах (Aronson et al., 2012; Le Mer, Roger, 2001). Метаногены активны в анаэробной среде при замедленном водо- и массообмене экосистемы и достаточном количестве органического вещества, при этом образующийся метан в растворенном виде или в виде пузырьков поступает в аэробный слой (в случае наличия последнего), где происходит его химическое окисление и метанотрофия. Микроповышения находятся выше уровня болотных вод, что, вероятно, благоприятствует поступлению кислорода, увеличению скорости окислительных процессов и, как следствие, превращению метана в углекислый газ, в то время как в обводненных микропонижениях скорость этого процесса значительно замедлена (Walter, Heimann, 2000; Tan, 2005). Более низкие удельные потоки метана с микроповышений облесенного участка по сравнению с аналогичными формами микрорельефа открытого участка болота объясняются тем, что на последнем микроповышения менее выражены в рельефе и лишь слегка выступают над поверхностью болотных вод, ввиду

Таблица 1. Удельные потоки метана в эвтрофных болотах южной тайги и подтайги Западной Сибири, измеренные камерным методом

Экосистема/элемент микрорельефа		Статистические характеристики удельного потока метана, $\text{мгCH}_4 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$			Источник	
		I квартиль	медиана	III квартиль		
Обское болото, открытый участок	обобщение по экосистеме	2.48	3.26	17.35	Настоящее исследование	
	микроповышения	2.55	3.26	9.67		
	микропонижения	2.62	10.27	18.77		
Обское болото, облесенный участок	обобщение по экосистеме	1.53	2.28	4.03		
	микроповышения	1.48	1.95	2.96		
	микропонижения	1.87	13.54	48.74		
Обское болото, 2006 г.	пойма р. Оби, УБВ=0 см	10.88	11.50	12.04		(Глаголев и Шнырев, 2008)
Обское болото, 2007 г.	обобщение по экосистеме	12.19	23.11	26.49		(Глаголев и др., 2010)
Батуриновское болото	обобщение по экосистеме	1.13	2.41	4.05		(Глаголев и Шнырев, 2008)
	микроповышения	0.69	0.71	0.74		
	мочажины	2.51	3.57	4.61		
Эвтрофная топь, южная тайга	мочажины	1.63	7.01	11.95	(Клепцова и др., 2010)	

чего их увлажненность выше, а мощность аэробного слоя меньше.

Высокая положительная корреляция между удельными потоками метана и концентрациями общего и растворенного органического углерода является закономерной, особенно для облесенного участка, где коммунально-бытовые сточные воды с высоким содержанием органического вещества, попадая в анаэробные условия, приводят к увеличению интенсивности пузырьковой эмиссии метана (Le Mer, Roger, 2001).

Отмечена также положительная корреляция потоков метана с концентрациями растворенного углекислого газа и гидрокарбонат-иона, т.е. с неорганическими формами углерода, являющимися продуктами минерализации органического вещества в водной среде. Так как метанообразующие бактерии получают энергию в процессе окисления водорода и восстановления углекислоты, увеличение потоков метана с ростом концентрации питательного субстрата, необходимого для карбонатного дыхания бактерий, является логичным при протекании метаногенеза (Whiticar, 1999).

Утяжеление изотопного состава $\delta^{13}\text{C-DIC}$ на облесенном участке болота (рис. 9) также вероятно связано с протеканием метаногенеза. Повышение значений $\delta^{13}\text{C-DIC}$ обусловлено тем, что метаногены предпочитают использовать более легкий ^{12}C , в результате чего производимый ими CH_4 имеет облегченный изотопный состав по сравнению с исходным субстратом, а потребляемый бактериями CO_2 , наоборот, обогащается тяжелым ^{13}C (Whiticar et al., 1986; Campeau et al., 2017). Так, например, гидрогенотрофный метаногенез ведет к сильному изотопному фракционированию с коэффициентом от 1.055–1.085, а ацетокластический метаногенез характеризуется коэффициентом фракционирования от 1.040 до 1.055 (Whiticar, 1999). В свою очередь, CO_2 является одним из основных компонентов карбонатной системы, а значит и растворенного неорганического углерода. Хотя при нейтральных и слабощелочных значениях pH основной неорганической формой углерода является гидрокарбонат, он образуется при участии растворенного CO_2 (Шварцев и др., 2007), а значит также будет обогащен тяжелым изотопом ^{13}C .

Разбавление болотными водами концентраций соединений азота и углерода и снижение потоков метана по мере удаления от сброса сточных вод на облесенном участке (рис. 6–8) может указывать на способность болотных вод к «самоочищению» (Иванова и др., 2020; Савичев и др., 2022; Колотыгина и др., 2023) по аналогии с самоочищением сточных вод в речных системах. Кроме разбавления стоков в болотах следует учитывать процессы поглощения загрязнителей живыми организмами и сорбционные свойства торфяных отложений, повышающих эвтрофикацию болот, вызывающих

перестройку структуры верхнего слоя залежи и изменение растительности.

Однако на открытом участке болота по мере удаления от суходола на расстояние 300 м потоки метана, наоборот, увеличиваются почти вдвое (рис. 5). На данном этапе исследований, сложно сделать выводы о причинах такого поведения. Для выяснения факторов, влияющих на пространственную динамику потоков метана на открытом участке Обского болота, необходимо расширить сеть опробования, провести дополнительные исследования торфяной залежи и изотопного состава газовой фазы. Поскольку, утяжеление изотопного состава растворенного неорганического углерода по мере удаления от суходола (рис. 9а), как уже отмечалось выше, может свидетельствовать о более активном протекании процессов метаногенеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вблизи сброса сточных вод на облесенном участке Обского болота наблюдается значительное увеличение пузырьковой эмиссии метана из обводненных микропонижений, превосходящее фоновые значения почти в 30 раз. Вместе с тем, вблизи от источника загрязнения отмечаются высокие концентрации соединений углерода, азота и фосфора, которые поступают со сточными водами и являются субстратом для микробной биомассы и метаногенеза. Несмотря на то, что средние значения эмиссии метана с открытого участка болота несколько выше, чем с облесенного, более тяжелый изотопный состав растворенного неорганического углерода на облесенном участке говорит о том, что метаногенез здесь идет активнее, чем на открытом участке. Таким образом, можно заключить, что загрязнение сточными водами значительно влияет на формирование химического состава болотной воды и интенсивность потоков метана, а изотопный состав растворенного неорганического углерода потенциально может быть использован как маркер распространения загрязнения.

По мере удаления от источника загрязнения потоки метана из обводненных микропонижений облесенного участка снижаются вместе с концентрацией общего углерода, растворенного органического углерода, гидрокарбонатов, общего азота, аммония и нитритов.

Дальнейшие исследования будут направлены на углубленное изучение процессов, обуславливающих метаногенез, масштабов распространения загрязнения и количественную оценку вклада пузырьковой эмиссии в потоки метана. Для этого на облесенном участке Обского болота будет расширена сеть опробования и проанализировано изотопное отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ растворенного и свободного метана и растворенного органического углерода.

Коллектив авторов благодарит ЦКП «Рациональное природопользование и физико-химические исследования» и Е. В. Крестьянникову за помощь в организации химического анализа воды, а также Г. Г. Ключку за участие и неоценимую помощь в отборе проб на обследованном участке Обского болота. Выражаем искреннюю благодарность рецензентам и научному редактору М. И. Дину за ценные замечания, конструктивную критику и ценный вклад в подготовку научной статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-1684.2022.1.5. Анализ $\delta^{13}\text{C}$ -DIC выполнен за счет средств программы академического лидерства Тюменского государственного университета «Приоритет-2030», обработка данных по изотопному составу выполнена в рамках проекта CarboRus (075-15-2021-610).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Глаголев М. В., Клепцова И. Е., Филиппов И. В., Казанцев В. С., Мачида Т., Максютов Ш. Ш. (2010) Эмиссия метана из болотных ландшафтов подтайги Западной Сибири: к «Стандартной модели» Вс5. *Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение*, (2), 43–50.
- Глаголев М. В., Сабреков А. Ф. (2008) О восстановлении плотности вероятности методом гистограмм в почвоведении и экологии. *Динамика окружающей среды и глобальные изменения климата*, 1 (S1), 55–83.
- Глаголев М. В., Сабреков А. Ф., Казанцев В. С. (2010) Измерение газообмена на границе почва/атмосфера. *Томск: Изд.-во Томского ГПУ*. 96 с.
- Глаголев М. В., Шнырев Н. А. (2008) Летне-осенняя эмиссия CH_4 естественными болотами Томской области и возможности ее пространственно-временной экстраполяции. *Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение*, (2), 24–36.
- Заварзин Г. А. (1994) Цикл углерода в природных экосистемах России. *Природа*, 7, 1–15.
- Иванова И. С., Корнеев Д. С., Гусева Н. В., Смирнова Н. А., Савичев О. Г., Солдатова Е. А., Наливайко Н. Г. (2020) Условия трансформации коммунально-бытовых сточных вод в болотных экосистемах (на примере Обского болота, Западная Сибирь). *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 331 (3), 39–51.
- Инишева Л. И., Кобак К. И., Турчинович И. Е. (2013). Развитие процесса заболачивания и скорость аккумуляции углерода в болотных экосистемах России. *География и природные ресурсы*, (3), 60–68.
- Клепцова И. Е., Глаголев М. В., Филиппов И. В., Максютов Ш. Ш. (2010) Эмиссия метана с эвтрофных болот южной тайги Западной Сибири. *Отражение био-, гео-, антропогенных взаимодействий в почвах и почвенном покрове*. Томск: ТМЛ-Пресс, 2, 81 с.
- Колотыгина В. Н., Солдатова Е. А., Кремлева Т. А., Савичев О. Г. (2023) Анализ пространственно-временной динамики соединений азота и углерода и показателей окисляемости в природных водах Обского. *Вестник ВГУ. Серия: География. Геоэкология*, (4), 23–33.
- Паников Н. (1995) Таежные болота — глобальный источник атмосферного метана. *Природа*, 6, 14–25.
- Савичев О. Г., Гусева Н. В., Куприянов Е. А., Скороходова А. А., Ахмед-Оглы К. В. (2013) Химический состав вод Обского болота (Западная Сибирь) и его пространственные изменения под влиянием сбросов загрязняющих веществ. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 323 (1), 168–172.
- Савичев О. Г., Гусева Н. В., Хвашевская А. А., Иванов А. Ю., Хэн Я., Дань Ч. (2022) Эксперимент по оценке самоочищения Обского болота (Западная Сибирь, Томская область). *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 333 (1), 73–84.
- Шварцев С. Л., Рыженко Б. Н., Алексеев В. А. (2007) Система вода-порода в условиях зоны гипергенеза. *Новосибирск: Изд. СО РАН*. 389 с.
- Aronson E. L., Vann D. R., Helliker B. R. (2012) Methane flux response to nitrogen amendment in an upland pine forest soil and riparian zone. *J. Geophys. Res.: Biogeosci.*, 117 (G3).
- Birdsey R., Pan Y. (2011) Climate change of nature. *Nat. Clim. Change*, 1 (9), 444–445.
- Bousquet P., Ciais P., Miller J. B., Dlugokencky E. J., Hauglustaine D. A., Prigent C., White J. (2006) Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability. *Nature*, 443 (7110), 439–443.
- Campeau A., Wallin M. B., Giesler R., Löfgren S., Mörtz C. M., Schiff S., Venkiteswaran J. J., Bishop K. (2017) Multiple sources and sinks of dissolved inorganic carbon across Swedish streams, refocusing the lens of stable C isotopes. *Sci. Rep.*, 7 (1), 9158.
- Dise N. B. (2009) Peatland response to global change. *Science*, 326 (5954), 810–811.
- Dutaur L., Verchot L. V. (2007) A global inventory of the soil CH_4 sink. *Global Biogeochem. Cycles*, 21 (4).
- Frolking S., Roulet N. T. (2007) Holocene radiative forcing impact of northern peatland carbon accumulation and methane emissions. *Global Change Biol.*, 13 (5), 1079–1088.
- Harenda K. M., Lamentowicz M., Samson M., Chojnicki B. H. (2018) The role of peatlands and their carbon storage function in the context of climate change. Interdisciplinary approaches for sustainable development goals: Economic growth, social inclusion and environmental protection, 169–187.
- Hoffmann M., Schulz-Hanke M., Garcia Alba J., Jurisch N., Hagemann U., Sachs T., Sommer M., Augustin J. (2017) A simple calculation algorithm to separate high-resolution CH_4 flux measurements into ebullition- and diffusion-derived components. *Atmos. Meas. Tech.*, 10 (1), 109–118.
- Hutchinson G. L., Mosier A. R. (1981) Improved soil cover method for field measurement of nitrous oxide fluxes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45 (2), 311–316.
- IPCC C.C. (2021) The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Eds. Masson-Delmotte V. et al). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2391.
- Kaverin D. A., Panjukov A. N., Pastukhov A. V. (2022) Analysis of Remote Spectral Indices in the Study of Successional Changes of Tundra Vegetation in Postagrogenic Biogeocenoses. *Geography and Natural Resources*, 43, 77–86.
- Kazantsev V. S., Krivenok L. A., Cherbunina M. Y. (2018) Methane emissions from thermokarst lakes in the southern tundra of Western Siberia. *Geography, Environment, Sustainability*, 11 (1), 58–73.

- Le Mer J., Roger P. (2001) Production, oxidation, emission and consumption of methane by soils: a review. *Eur. J. Soil Biol.*, **37** (1), 25–50.
- Schipper A. M., Zeefat R., Tanneberger F., van Zuidam J. P., Hahne W., Schep S. A., Loos S., Bleuten W., Joosten H., Lapshina E. D., Wassen M. J. (2007) Vegetation characteristics and eco-hydrological processes in a pristine mire in the Ob River valley (Western Siberia). *Int. J. Plant Sci. Ecol.*, **193**, 131–145.
- Tan Z. (2015) Quantifying terrestrial and aquatic ecosystem methane emissions with process-based biogeochemistry and atmospheric transport and chemistry models. 1490 pp.
- Tremblay A. (2005) *Greenhouse gas emissions-fluxes and processes: hydroelectric reservoirs and natural environments*. Springer Science & Business Media. 732 pp.
- Walter B. P., Heimann M. (2000) A process-based, climate-sensitive model to derive methane emissions from natural wetlands: Application to five wetland sites, sensitivity to model parameters, and climate. *Global Biogeochem. Cycles*, **14** (3), 745–765.
- Whiticar M. J. (1999) Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.*, **161** (1–3), 291–314.
- Whiticar M. J., Faber E., Schoell M. (1986) Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation — isotope evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50** (5), 693–709.
- Yu Z., Beilman D. W., Frolking S., MacDonald G. M., Roulet N. T., Camill P., Charman D. J. (2011) Peatlands and their role in the global carbon cycle. *Trans., Am. Geophys. Union*, **92** (12), 97–98.
- Zielinski T., Sagan I., Surosz W. (2018) Interdisciplinary approaches for sustainable development goals. *GeoPlanet: Earth and Planetary Sciences*. 246 pp.

METHANE FLUXES FROM A RICH FEN: RELATIONS WITH THE HYDROCHEMISTRY AND THE DISSOLVED CARBON ISOTOPIC COMPOSITION

© 2024 E. A. Soldatova^{a, b, *}, V. N. Kolotygina^{a, c, **}, L. A. Krivenok^{d, ***},
V. Ivanov^{a, ****}, and T. A. Kremleva^{a, *****}

^aUniversity of Tyumen, Tyumen, 625003 Russia

^bTomsk branch, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch,
Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

^cTyumen Industrial University, Tyumen, 625000 Russia

^dObukhov Institute of Atmospheric Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119017 Russia

*e-mail: 2a61@mail.ru; **e-mail: mns@vkolotygina.ru; ***e-mail: krivenok@ifaran.ru;

****e-mail: v.ivanov@utmn.ru; *****e-mail: t.a.kremleva@utmn.ru

The article presents the results of study of ferruginous mineral waters. The waters under consideration are discharged on the territory of Western Transbaikalia and belong to the anoxic sulfide-free and acidic types. The peculiarities of the formation of gas, major and trace elements, and dissolved organic substance composition have been established using modern methods. It has been shown that the chemical composition of the waters is greatly influenced by acid–base conditions. Acidic ferruginous waters contain large amounts of heavy metals; organic matter is mainly represented by low molecular weight organic compounds. The only metals present in significant amounts in ferruginous waters are manganese and zinc. Dissolved organic matter is represented by diverse types of high-molecular weight compounds that are formed as a result of biotic processes.

Keywords: methane emission, microrelief, greenhouse gases, carbon stable isotopes, wastewater discharge, anthropogenic impact, Ob fen, eutrophic wetland

УДК 553.73(571.54)

ФОРМИРОВАНИЕ ГАЗОВОГО, МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА И РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ЖЕЛЕЗИСТЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ ЗАПАДНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

© 2024 г. А. В. Украинцев^{а, *}, А. М. Плюсин^а, М. К. Чернявский^а

^аГеологический институт им. Н. Л. Добрецова СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6а

*e-mail: ukraintsev87@bk.ru

Поступила в редакцию 20.09.2023 г.

После доработки 28.12.2023 г.

Принята к публикации 11.02.2024 г.

В статье представлены результаты исследования железистых минеральных вод, относящихся к бескислородно-бессульфидному и кислому типам, которые разгружаются на территории Западного Забайкалья. С применением современных методов установлены особенности формирования газового, макро- и микрокомпонентного состава, растворенных органических веществ. Показано, что на химический состав вод большое влияние оказывают кислотно-основные условия среды. В кислых железистых водах в больших количествах присутствуют тяжелые металлы, органическое вещество представлено в основном низкомолекулярными органическими соединениями. В бескислородно-бессульфидных железистых водах из металлов в значимых количествах присутствуют только марганец и цинк. Растворенное органическое вещество представлено разнообразными типами высокомолекулярных соединений, которые формируются в результате биотических процессов.

Ключевые слова: железистые минеральные воды, состав свободных газов, растворенное органическое вещество, трещинно-жильные воды, лечебный эффект

DOI: 10.31857/S0016752524060069, **EDN:** JALTND

ВВЕДЕНИЕ

Холодные минеральные источники железистого типа не так широко распространены на территории западного Забайкалья, как азотные термальные или углекислые воды, но они имеют большое практическое значение — используются населением для лечения желудочно-кишечного тракта, сердечно-сосудистой системы, печени и других жизненно важных органов.

Для отнесения воды к минеральным железистым содержание биологически активного железа в воде должно быть не менее 10 мг/л (Ходина, 1980; ГОСТ, 2011). Этот тип вод активно используется в бальнеологических целях. Первый в России курорт «Марциальные воды» был основан в 1719 г. именно на источнике железистых минеральных вод. При курортном лечении железистые воды назначаются для лечения анемии, связанной с гематурией, которой нередко сопутствуют заболевания почек и мочевыводящих путей. Железистые минеральные воды стимулируют образование эритроцитов, увеличивают содержание гемоглобина в крови, повышают общую резистентность организма к неблагоприятным воздействиям, улучшают функции органов пищеварения (Меньшина, 2007). На примере вод курорта «Trefri Wells Spa»

(Уэльс, Великобритания) исследователи показали, что применение железистых вод эффективно помогает восполнить недостаток железа в организме, в том числе у женщин в период беременности, железо в этих водах обладает высокой биодоступностью (Worwood et al., 1996; McKenna et al., 2003).

Помимо бальнеологического действия железистых минеральных вод, внимание исследователей привлекают гидрогеологические условия их проявления на различных территориях (Хаустов и др., 2019; Дейнека, 2003; Menció et al., 2016), а также вопросы формирования их ресурсов и химического состава (Замана, 2013; Токарев и др., 2015). В ряде научных работ обсуждаются микробиологические процессы, активно протекающие в зонах разгрузки железистых минеральных источников (Кашкак и др., 2020; Hegler et al., 2012). Но еще остается недостаточно изученным химический состав вод, который определяет их лечебные свойства. Среди компонентов химического состава, выделяющих лечебные свойства вод, выделяются растворенные органические вещества (РОВ). Длительное время эти компоненты не определялись в водах, так как не было достаточно чувствительной методики их определения.

Представленная работа посвящена выяснению условий формирования химического состава

железистых минеральных источников, относящихся к бескислородно-бессульфидному и кислому типам, которые разгружаются на территории Западного Забайкалья и широко используются в бальнеологических целях (Иванов, Невраев, 1964; Крайнов и др., 1982).

В качестве объектов исследования выбраны два источника: Хонгор-Уула, который находится в юго-западном Прибайкалье, и Марактинский, расположенный на Витимском плоскогорье (рис.1).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Источник Хонгор-Уула (N51°35.336', E102°19.917') расположен в предгорьях хребта Гурби-Дабан, окаймляющего Тункинскую впадину с юга. В 1952 г. на железистых источниках Хонгор-Уула была организована здравница местного значения и построен дом отдыха. Источник находится в границах Тункинского национального парка и утвержден в качестве водного регионального памятника природы решением Совета Министров Бурятской АССР № 18 от 18 января 1984 г. Разгрузка минеральных вод происходит на террасах по обоим берегам р. Харагун. Всего насчитывается 10 выходов,

суммарный дебит составляет порядка 3 л/с. Каждый выход имеет свое уникальное название, предполагающее его целебное назначение: Сердечный, Почечный, Общеукрепляющий, Печеночный, Женский, Мужской, Нервный, Желудочный, Кишечный, Глазной. Вода имеет сульфатно-гидрокарбонатный натриево-кальциево-магниевый состав с общей минерализацией до 0.2 г/л и содержанием железа около 10 мг/л. Температура на выходе в среднем составляет 4.3 °С; pH 7.7. Большинство выходов имеет нисходящий (Печеночный, Нервный и др.) или слабовыраженный восходящий (Кишечный и Желудочный) характер разгрузки. Выходы сосредоточенные, состоят в основном из одной головки и образуют воронки округлой формы. Часть родников каптирована металлическими трубами и желобами, поверхность в местах выхода подземных вод покрыта оксидами железа (Аузина и др., 2014).

Марактинский источник (N52°31.798', E110°34.518') расположен в левом борту долины р. Маракты (правый приток р. Уды). Он относится к водным региональным памятникам природы (Постановление Совета министров Бурятской АССР от 02.12.1981 № 378.). Источник площадной,



Рис. 1. Карта-схема расположения изучаемых минеральных источников.

восходящего типа, вода заполняет воронку диаметром около 10 м и имеет расход 0.2–0.3 л/с. Разгрузка минеральных вод приурочена к катаклазированным породам (граниты, кислые эффузивы) зоны разлома северо-восточного простирания (Борисенко, Замана, 1978). По химическому составу вода сульфатно-кальциевая, содержит до 49 мг/л железа. Общая минерализация 0.86 г/л; температура на выходе составляет 0.1 °С; pH 5.8.

ГЕОЛОГО-ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РАЙОНОВ ВЫХОДОВ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД

Источник Хонгор-Уула разгружается в пределах безымянской свиты, сложенной гнейсами, плагиогнейсами и кристаллическими сланцами, среди которых преобладают биотитовые силлиманит-биотитовые, реже амфибол-биотитовые разновидности. Область питания источника включает в себя участок тиссинских базальтов, которые представляют собой темно-серые и черные, мелкокристаллические, нередко пористые породы с офитовой и интерсертальной структурой и состоят из

лабрадора (40 %), оливина (30 %), моноклинного пироксена (20–25 %), вулканического стекла (5–7 %) и аксессуарных примесей — апатита и рудных минералов (рис. 2) (Самбург, 1971). Миграция насыщенных железом вод от базальтового тела происходит по разлому северо-восточного простирания, который в месте выхода источника пересекает Ингасун-Зубкогонский разлом субширотного простирания (Лунина и др., 2009).

В структурно-гидрогеологическом отношении выходы подземных вод расположены на границе самого крупного в пределах Тункинской ветви Байкальской рифтовой зоны Тункинского гидрогеологического бассейна и гидрогеологического массива, сформированного в пределах хребта Гурби-Дабан, низкогорного отрога Хамар-Дабана. Выходы вод приурочены к пересечению зон обводненных разломов субширотного и субмеридионального направлений, что вполне характерно для тектонических структур данной территории (Аузина и др., 2014). Источник во многих выходах имеет родниковые воронки, где наблюдаются восходящие струи воды.

Марактинский источник приурочен к верхней подсвите Удинской свиты кислых эффузивов, их

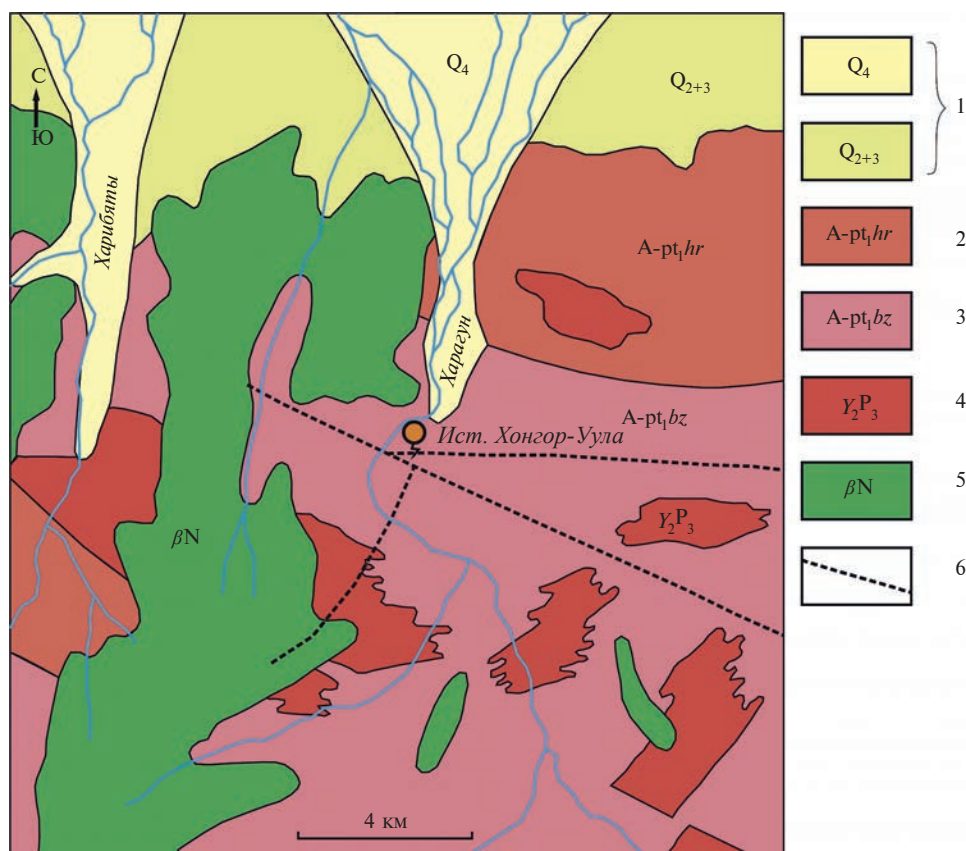


Рис. 2. Геологическая карта-схема района выхода источника Хонгор-Уула (по материалам геологической карты СССР, лист М-48-1 (Самбург, 1969)). 1 — четвертичные отложения; 2 — Харагольская свита. Гнейсы и плагиогнейсы, карбонатно-силикатные породы, мраморы, амфиболиты; 3 — Безымянская свита. Гнейсы, плагиогнейсы и кристаллические сланцы; 4 — Позднепротерозойские интрузии. Саянский комплекс. Биотитовые граниты и плагиограниты; 5 — Тиссинские базальты плато; 6 — линия тектонического нарушения.

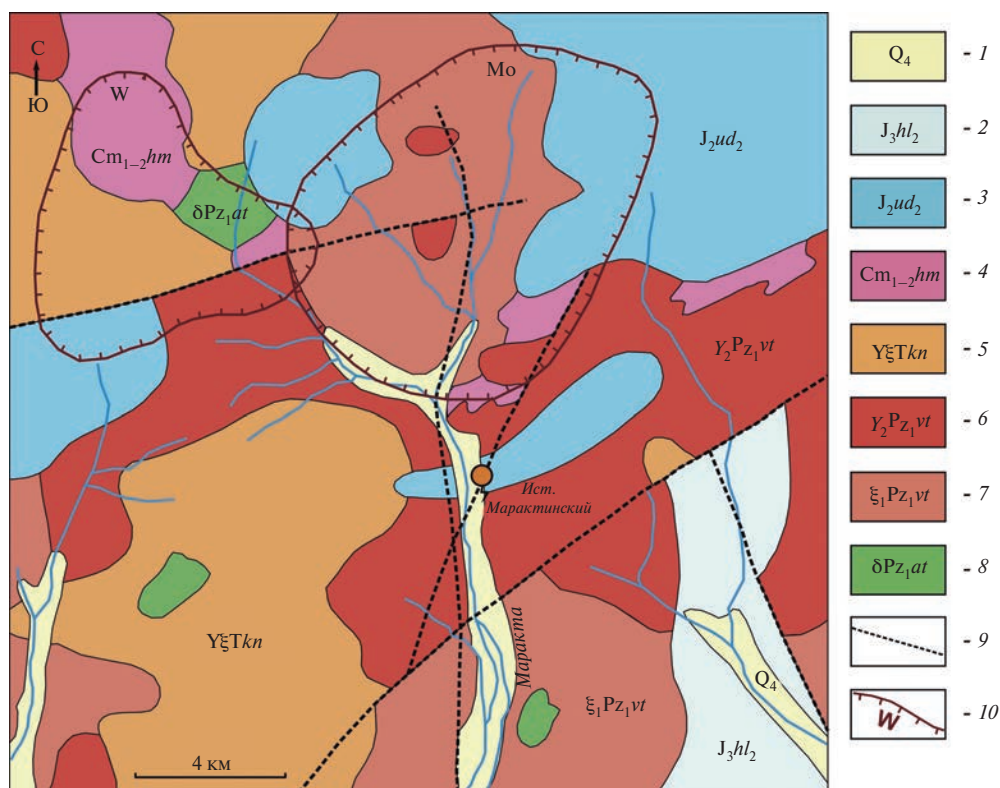


Рис. 3. Геологическая карта-схема района выхода Марактинского источника (по материалам карты полезных ископаемых СССР, лист N-49-XXXIII (Трунев, Сотников, 1971)). 1 — четвертичные отложения; 2 — Хилокская свита. Трахибазальты, субщелочные базальты, плагиобазальты; 3 — Удинская свита. Кислые эффузивы и их туфы, перлиты; 4 — Химгильдинская свита. Бiotит-кварцевые сланцы, линзы известняков; 5 — Триасовые интрузии. Куналейский комплекс. Граносиениты; Раннепалеозойские интрузии; 6 — Витимканский комплекс, II фаза. Лейкократовые биотитовые граниты; 7 — Витимканский комплекс, I фаза. Порфириовидные биотитовые граниты, граносиениты, гранодиориты; 8 — Атарханский комплекс. Диориты; 9 — линия тектонического контакта; 10 — ореолы рассеяния элементов.

туфов и туфобрекчий, которые частично перекрывают гранитоиды Витимканского комплекса. Разгрузка источника происходит в правом борту долины реки Маракта, который в значительной степени проморожен, мерзлота препятствует движению трещинно-жильных вод и они выходят на поверхность. Источник относится к восходящему типу, в месте разгрузки имеется родниковая воронка. В области питания источника, которая происходит за счет проникновения атмосферных осадков в открытые трещины, присутствуют участки вольфрамовой и молибденовой минерализации, а также выявлены флюоритовое и медное рудопроявления (рис. 3). Движение воды происходит по Марактинскому разлому субмеридианального простирания (Лунина и др., 2009).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В полевых условиях измерялись основные физико-химические параметры вод минеральных источников. Показатель pH определялся с помощью портативного pH-метра PH-911, эквивалентное солесодержание (TDS) — с помощью

кондуктометра «МАРК-603», температура воды измерялась цифровым термометром «CENTER375». Отбирались пробы воды и свободного газа для изучения их химического состава. Воду для макрокомпонентного анализа отбирали в пластиковые бутылки объемом 1.5 л. Анализ макрокомпонентного состава воды выполнялся в сертифицированной лаборатории Геологического института им. Н. Л. Добрецова СО РАН (аналитик Д. И. Жамбалова) по стандартным методикам для пресных и соленых вод. Катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) определяли методами атомной абсорбции; содержания F^- , SiO_2 — колориметрическим методом; HCO_3^- , CO_3^{2-} и Cl^- — титриметрическим, SO_4^{2-} — турбидиметрическим методами. Пробы воды для определения микроэлементов отбирали одноразовыми медицинскими шприцами, фильтровали через одноразовые полистирольные стерильные шприц-насадки Minisart 16555-K (0.45 мкм, ацетат целлюлозы, Sartorius Stedim Biotech GmbH, Германия). Фильтрат помещали в предварительно взвешенные полипропиленовые пробирки Эппендорфа объемом 2 мл, содержащие 40 мкл 70 % HNO_3 . Анализ микроэлементного состава выполнен

методом ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 в Лимнологическом институте СО РАН согласно методике, описанной в (Чебыкин и др., 2012). Пробы свободного газа отбирались методом вытеснения воды в стеклянные бутылки объемом 500 мл. В бутылке создавался гидрозатвор, затем она плотно закупоривалась резиновой пробкой. При транспортировке до лаборатории бутылки хранились вниз горлышком. Состав свободного газа был проанализирован методом газовой хроматографии в ООО Научно-производственная фирма «Сибэксервис» (г. Иркутск). Хроматограф «Хромос GX-1000».

При определении состава растворенных органических веществ, содержащихся в минеральных водах, необходимо учитывать, что после выхода на поверхность часть соединений может со временем удаляться из раствора, либо трансформироваться в результате взаимодействия с атмосферным воздухом, солнечным светом и другими факторами внешней среды. В связи с этим, особое внимание было уделено пробоподготовке. Одним из наиболее подходящих в данном случае методов является метод твердофазной экстракции (ТФЭ). Он состоит в концентрировании и отделении от матрицы целевого вещества (аналита) с использованием твердофазных сорбентов, с последующим элюированием (экстракцией) подходящим растворителем. В результате ТФЭ: 1) интересующие нас компоненты пробы концентрируются; 2) целевые вещества переводятся на другую матрицу, что позволяет сохранить их состав неизменным до проведения анализа; 3) проба очищается от нежелательных примесей (Другов, Родин, 2002). С учетом возможностей данного метода нами была разработана портативная установка для проведения ТФЭ в полевых условиях, ее применение позволяет производить пробоподготовку непосредственно вблизи источников сразу после отбора пробы (Украинцев, Плюснин, 2019). В концентрирующей установке используются патроны с универсальным сорбентом Strata C18-E (Phenomenex) на основе силикагеля с химически привитыми функциональными группами. Данный сорбент способен извлекать из водных растворов широкий спектр органических соединений (Environmental..., 2007). Через патрон с сорбентом пропускается 100 мл предварительно профильтрованной анализируемой воды. Для поддержания стабильной скорости потока используется ручной вакуумный насос и ресивер, представляющий собой стеклянную колбу, объемом 1 л. Разряжение порядка 0.9–0.95 атм. позволяет поддерживать скорость потока воды 1 мл/мин. В качестве растворителя для кондиционирования (подготовки) патрона и экстракции аналита используется ацетонитрил. При элюировании через сорбент пропускается 1 мл ацетонитрила, концентрат органических соединений собирается в специальные стеклянные вials объемом 1.2 мл, в которых

пробы могут храниться до проведения анализа. Методика позволяет концентрировать органические вещества в 100 раз. Упаривание полученной пробы на водяной бане может дополнительно повысить коэффициент концентрирования до 1000. Состав органических веществ в концентрате определяется методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Анализ полученных нами образцов проводился в Институте катализа СО РАН с использованием прибора Agilent 7000B GC/MS и имеющегося в этом институте банка данных органических веществ и стандартных образцов.

Источник Хонгор-Уула обследовался дважды: в 2017 и 2018 годах. Марактинский источник — трижды: в 2007, 2011 и 2017 годах. За все годы при изучении минеральных источников Хонгор-Уула и Марактинский было отобрано 5 проб воды для изучения макрокомпонентного состава, 2 пробы — для определения микрокомпонентов, 2 пробы свободных газов, 2 пробы для определения состава РОВ. Также при подготовке данной работы использовались данные по составу вод изучаемых источников, полученные ранее другими исследователями (Минеральные воды..., 1961; Борисенко, Замана, 1978; Аузина и др., 2014; Кашкак и др., 2020)

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Макрокомпонентный и газовый состав

В химическом и газовом составе исследованных источников имеются существенные различия. Источник Хонгор-Уула имеет минерализацию до 0.2 г/л, в катионном составе концентрации кальция, натрия и магния сравнимы, в анионном составе преобладает гидрокарбонат (рис. 4). Вода имеет слабо щелочную реакцию ($\text{pH} = 7.7$), температура воды 4.3 °С. Содержание кремниевой кислоты 39 мг/л. В месте разгрузки источника наблюдается осаждение большого количества гидроксида железа, который покрывает дно родниковой воронки, взвесь рыжего цвета отлагается на камнях, водной растительности, корягах и других предметах в родниковой воронке в виде рыхлой пленки.

Вода Марактинского источника характеризуется большей минерализацией (до 0.86 г/л). Среди катионов преобладает кальций (96 мг/л), в анионном составе преобладает сульфат, вода имеет кислую реакцию ($\text{pH} = 5.8$). В воде обнаруживаются высокое содержание кремниевой кислоты — 58 мг/л. Температура воды составляет 0.1 °С.

Анионный состав вод коррелирует с содержанием железа: сульфатные воды Марактинского источника характеризуются содержанием железа до 49 мг/л, в то время как воды источника Хонгор-Уула, сульфатно-гидрокарбонатного состава, менее обогащены железом (10 мг/л).

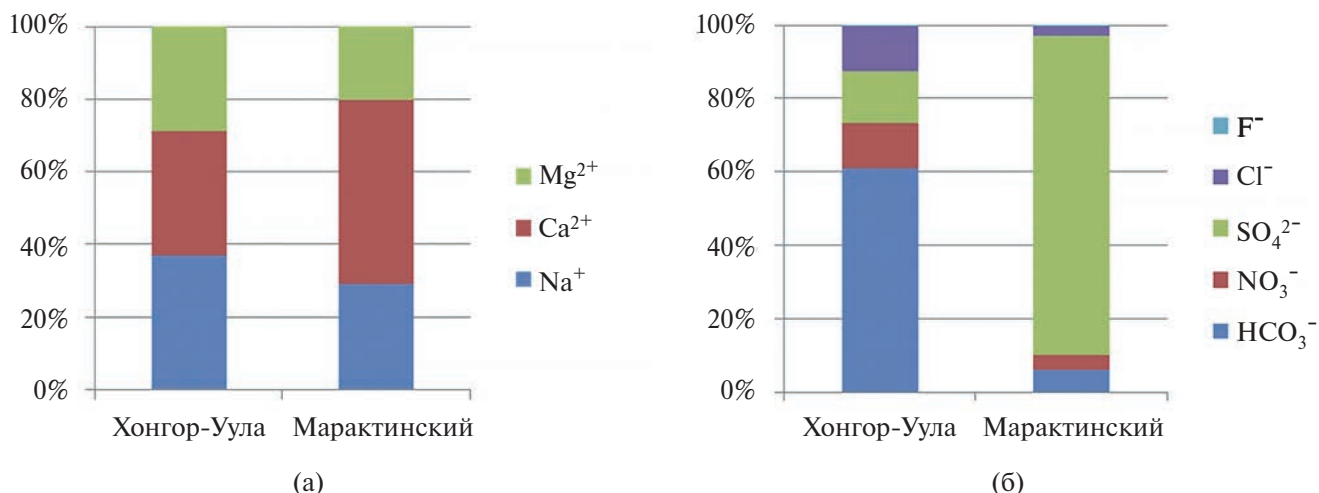


Рис. 4. Катионный (без учета железа) (а) и анионный (б) состав вод исследуемых источников, мг/экв., %.

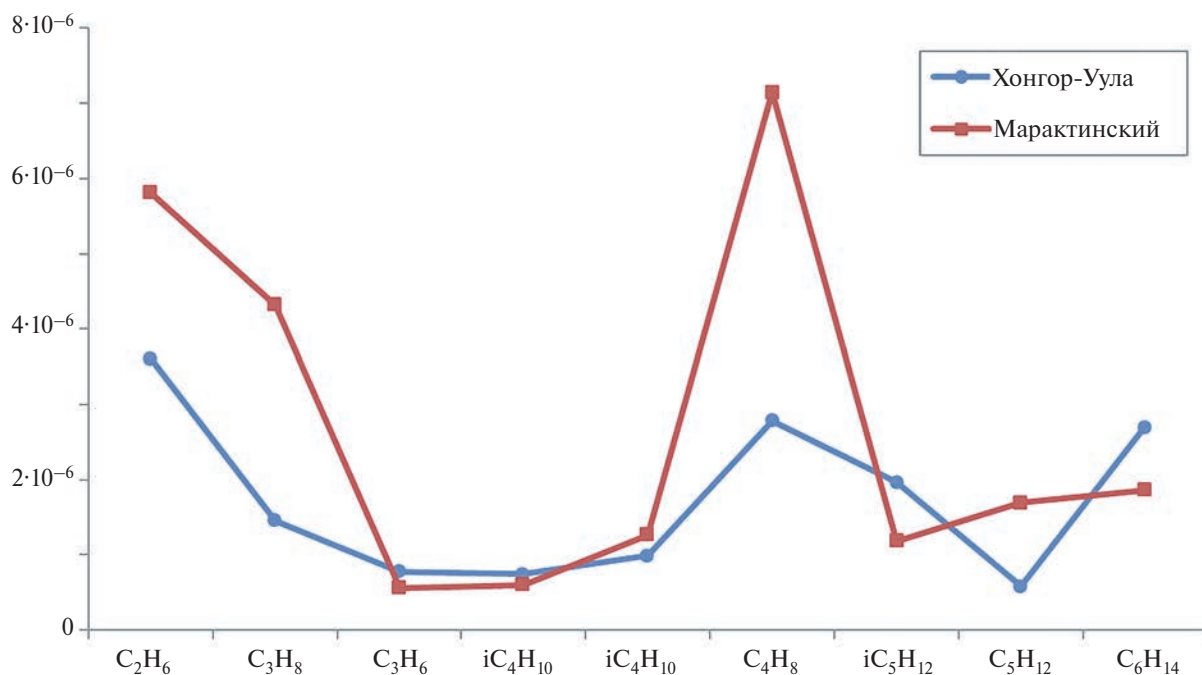


Рис. 5. Распределение предельных и непредельных углеводородов в железистых источниках.

В составе свободных газов обоих источников преобладает азот (табл. 1). Присутствие больших количеств азота и аргона в составе газов говорит о том, что оба источника связаны с трещинно-жильными водами, имеющими длительную историю формирования химического состава. Их газовый и химический состав в значительной степени определяется взаимодействием вод с вмещающими породами. Газы имеют атмосферное происхождение, они проникли в недра вместе с водой. По мере расходования воды в реакциях гидролиза с вмещающими воды породами, которые происходят в пределах разрывных нарушений,

концентрация азота и аргона постепенно возрастает и они выделяются в свободную фазу. Связь вод с разломами подтверждается относительно повышенными содержаниями в свободном газе гелия, который мигрирует и накапливается в открытых разрывных нарушениях за счет распада естественных радиоактивных элементов. В составе свободного газа Марактинского источника относительно много углекислого газа, это связано с тем, что в кислой среде CO₂ является наиболее устойчивой формой нахождения угольной кислоты. Относительно повышенное содержание углекислого газа в источнике Хонгор-Уула связано, вероятно,

Таблица 1. Состав свободных газов в минеральных источниках железистого типа, %

Источник	He	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	Ar	CH ₄	ΣC ₂ H ₆ – C ₆ H ₁₄	ΣC ₂ H ₄ – C ₄ H ₈
Хонгор-Уула	6.06E-03	1.70E-04	1.62	0.01	97.5	2.51	0.003	1.20E-05	5.75E-06
Марактинский	1.61E-02	2.31E-04	7.22	0.02	91.8	8.21	0.002	1.67E-05	9.68E-06

с бактериальным разложением органических веществ, поступающих с поверхности. Кислорода в составе свободных газов обоих источников немного, так как он расходуется в Марактинском источнике на окисление сульфидной минерализации, а в Хонгор-Уулинском источнике на окисление органических веществ.

В составе свободного газа присутствует метан и водород, эти газы, вероятно, имеют биогенное происхождение. Также как и легкие предельные и непредельные углеводороды. Их распределение в источниках имеет однотипный характер (рис. 5), хотя в Марактинском источнике наблюдаются относительно более высокие содержания этана, пропана и бутилена. В то время как содержания пропилена, изо-бутана, изо-пентана, гексана меньше чем в источнике Хонгор-Уула. В целом можно видеть, что в источнике Хонгор-Уула наблюдается стабильное присутствие высоких концентраций углеводородов с четным числом углерода в цепочках, что характерно для органических веществ биогенного происхождения. Для Марактинского источника в газовой фазе наблюдается большая дисперсия в количестве легких и тяжелых предельных углеводородов. Так этана и пропана значительно больше, чем бутана, пентана и гексана.

Органические вещества в водорастворимой форме

Состав растворенного органического вещества в рассматриваемых источниках, в основном, определяется особенностями разложения гумуса в различных геохимических условиях. Вероятно, изначально состав органических веществ был примерно одинаков, так как основная его масса сформирована при взаимодействии атмосферных осадков с растительностью и почвами в таежных ландшафтах. Некоторая часть органических веществ, вероятно, была выщелочена из осадочных горных пород.

В экстрактах проб воды этих минеральных источников определено 84 органических соединения, которые объединены в 8 групп (табл. 2).

Углеводороды в водах исследуемых источников в основном представлены алифатическими

соединениями. Основной формой миграции органических веществ в железистых минеральных водах являются простые эфиры. Эти соединения хорошо растворимы в воде даже при низких температурах. Ранее нами установлено, что эфиры также преобладают в составе углеводородов холодных углекислых и азотных термальных источников (Украинцев, Плюснин, 2020). Вероятно, эфиры являются наиболее распространенной формой миграции органических веществ в водах, так как обладают хорошей растворимостью в воде. Кроме эфиров установлены относительно высокие содержания спиртов, которые представлены веществами с различной молекулярной массой и различным числом гидроксильных групп.

На рис. 6 приведены спектры распределения органических веществ в рассматриваемых источниках. В источнике Хонгор-Уула выделено 53 органических вещества, которые фиксируются на спектрограмме в течение 23 минут при разделении веществ на хроматографической колонке. В конце спектрограммы формируется повышенный фон, вероятно, связанный с прохождением через колонку высокомолекулярных веществ. В Марактинском источнике выделено 31 органическое вещество. Спектр распределения более простой, выделяется три отрезка времени компактного выхода из колонки органических веществ.

В пробе, отобранной на источнике Хонгор-Уула, по времени удерживания в хроматографической колонке выделяется четыре обособленные группы органических веществ. По всей вероятности, на разделение веществ в колонке оказывают влияние три фактора: 1) молекулярная масса веществ, 2) структурная изомеризация молекул и 3) химический состав органических веществ.

В таблице 3 приведены результаты расшифровки спектрограмм, которые представлены по мере возрастания времени удерживания веществ в колонке.

Рассмотрим растворенные органические вещества в источнике Хонгор-Уула. Предельные углеводороды слабо взаимодействуют с адсорбентами в колонке, поэтому время удерживания их минимальное. Они образуют первую группу пиков. Вначале выходит из колонки наиболее легкий

Таблица 2. Состав углеводородов, обнаруженных в водах минеральных источников железистого типа, %

Источник	Эфиры	Сложные эфиры	Спирты	Алканы	Органич. кислоты	Амиды	Эфирные масла	Не опред. вещества
Хонгор-Уула	76.11	2.63	11.44	3.05	1.3	0.47	3.62	1.37
Марактинский	75	2.99	14.1	0.68	0	0	0	7.21

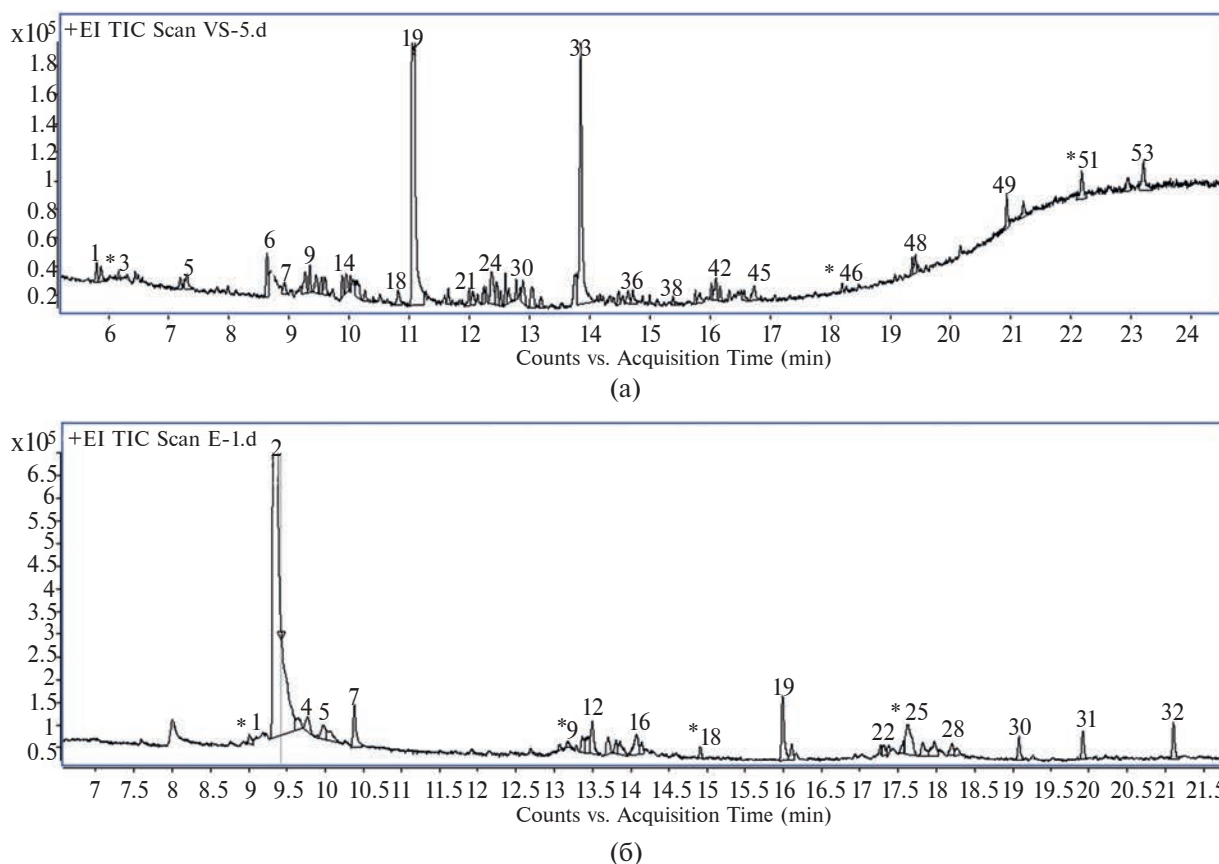


Рис. 6. Спектр хроматограммы распределения растворенных органических веществ в источниках Хонгор-Уула (а) и Марактинский (б).

и неразветвленный — тетрадекан, затем, вероятно, его изомеры. Вслед за ними через колонку проходят спирты, образовавшиеся из этих алифатических соединений. Вторая обособленная группа начинается с гексадекана. В нее входит более десяти спиртов, вероятно, они являются продуктами изомеризации и гидролиза гексадекана под воздействием микроорганизмов. Далее на хроматограмме проявляются более сложные соединения, содержащие несколько кислородных мостиков. Гидрат цитронеллола имеет молекулу с одним кислородом и одной двойной связью, он представляет промежуточное звено в формировании большой группы эфиров. Наибольшей распространенностью среди них выделяется бутоксиэтоксизанол. Далее следует группа двухатомных и трехатомных спиртов с различной изомерной структурой. В этой же группе проявляются эфирные масла, которые представляют собой класс непредельных углеводородов, являющихся продуктами биосинтеза. Среди определенных алифатических органических соединений доминируют вещества с четным количеством атомов углерода в цепочках.

Выделяется две группы ароматических углеводородов. Первая группа ароматических углеводородов представлена диэтилтолуамидом и продуктами его этерификации. Вторая группа ароматических

углеводородов, установленная в пробе, представлена фталатами. Эти соединения, по нашему мнению, могут иметь не природное происхождение, а вымываться из полимерной посуды и оборудования, которое использовалось при концентрировании органических веществ. Так как известно, что сложные эфиры фталевой кислоты широко используются в процессах полимеризации в качестве пластификаторов.

Далее на 21 минуте на хроматограмме контрастно выделяется пик, который интерпретируется как высокомолекулярные органические кислоты. Еще несколько пиков связаны с выходом высокомолекулярных эфиров триэтиленгликоля.

В Марактинском источнике выделяется 31 органическое вещество. Алканов в воде этого источника не выявлено. В отличие от ранее рассмотренного источника основную массу растворенных веществ представляют низкомолекулярные эфиры. Наиболее распространенным органическим соединением является бутиловый эфир диэтиленгликоля, который составляет 70.69 % от всех определенных в пробе органических соединений. В значимых количествах установлены мононониловый эфир диэтиленгликоля, монододециловый эфир диэтиленгликоля. Все эти простые эфиры

образуются, вероятно, химическим путем в результате межмолекулярной дегидратации спиртов. Если посмотреть на структурную формулу этих эфиров, можно видеть, что исходными в реакции дегидратации были низкомолекулярные спирты — метанол, этанол, пропанол. Реакции дегидратации спиртов и образованию эфиров благоприятствует присутствие серной кислоты. Следующая по массе группа алифатических соединений представлена спиртами. Среди них идентифицированы нонанол, деканол. Также в пробе обнаружен сложный эфир.

Следует отметить, что алифатические соединения содержат как четное, так и нечетное количество углерода в цепочках.

Ароматические соединения представлены ментолом, диэтилтолуамидом, ди-н-бутилфталатом, ди-изо-бутилфталатом. В пробе обнаружено фосфор- и хлор-содержащее соединение — амгард. Как уже было сказано выше, фталаты, вероятно, связаны с загрязнением используемой посуды. Амгард и другие ароматические соединения,

Таблица 3. Характеристика растворенных органических веществ в железистых источниках Хонгор-Уула и Марактинский

Время выхода, мин	Ист. Хонгор-Уула	Ист. Марактинский	Химическая формула
5.79	Тетрадекан	-	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$
5.86	Изотетрадекан	-	$i^1-\text{C}_{14}\text{H}_{30}$
6.15	Изотетрадекан	-	$i^2-\text{C}_{14}\text{H}_{30}$
7.17	Одноатомный спирт	-	R^1-OH
7.28	Одноатомный спирт	-	R^2-OH
8.62	Гексадекан	-	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$
8.90	Одноатомный спирт	-	R^3-OH
9	-	Ментол	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_9(\text{OH})-\text{CH}_3$
9.25	Одноатомный спирт	-	R^4-OH
9.32	-	Бутиловый эфир диэтиленгликоля	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$
9.34	Одноатомный спирт	-	R^5-OH
9.44	Одноатомный спирт	-	R^6-OH
9.53	Одноатомный спирт	-	R^7-OH
9.58	Одноатомный спирт	-	R^8-OH
9.63	-	Одноатомный спирт	R^9-OH
9.76	-	Одноатомный спирт	$\text{R}^{10}-\text{OH}$
9.87	Одноатомный спирт	-	$\text{R}^{11}-\text{OH}$
9.93	Одноатомный спирт	-	$\text{R}^{12}-\text{OH}$
9.96	-	Одноатомный спирт	$\text{R}^{13}-\text{OH}$
10.00	Одноатомный спирт	-	$\text{R}^{14}-\text{OH}$
10.03	-	Одноатомный спирт	$\text{R}^{15}-\text{OH}$
10.11	Одноатомный спирт	-	$\text{R}^{16}-\text{OH}$
10.25	Одноатомный спирт	-	$\text{R}^{17}-\text{OH}$
10.37	-	Неопределенное вещ-во	-
10.8	Гидрат цитронеллола	-	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$
11.04	Бутоксизтоксиэтанол	-	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$
11.63	Эфир этиленгликоля	-	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{R}^1$
11.98	Эфир этиленгликоля	-	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{R}^2$
12.03	Эфир этиленгликоля	-	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{R}^3$
12.23	Эфир этиленгликоля	-	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{R}^4$
12.36	Эфирное масло	-	$(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2)_n$
12.44	Эфирное масло	-	$(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2)_m$
12.50	Эфирное масло	-	$(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2)_k$
12.58	Одноатомный спирт	-	$\text{R}^{18}-\text{OH}$
12.63	Одноатомный спирт	-	$\text{R}^{19}-\text{OH}$
12.76	Эфирное масло	-	$(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2)_l$

Таблица 3. (окончание)

12.87	Эфир этиленгликоля	-	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{R}^5$
13.03	Эфир этиленгликоля	-	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{R}^6$
13.06	-	Одноатомный спирт	$\text{R}^{20}-\text{OH}$
13.16	-	Одноатомный спирт	$\text{R}^{21}-\text{OH}$
13.18	Эфир этиленгликоля	-	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{R}^7$
13.36	-	Одноатомный спирт	$\text{R}^{22}-\text{OH}$
13.43	-	Одноатомный спирт	$\text{R}^{23}-\text{OH}$
13.49	-	Мононониловый эфир диэтиленгликоля	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$
13.69	-	2-Нонанол, 5-этил-	$\text{HO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$
13.79	-	1-Деканол	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{OH}$
13.85	-	Одноатомный спирт	$\text{R}^{24}-\text{OH}$
14.07	-	Одноатомный спирт	$\text{R}^{25}-\text{OH}$
14.14	-	Одноатомный спирт	$\text{R}^{26}-\text{OH}$
14.46	Эфир этиленгликоля	-	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{R}^8$
14.62	Неопределенное вещ-во	-	-
14.69	Неопределенное вещ-во	-	-
14.91	-	Неопределенное вещ-во	-
14.99	Неопределенное вещ-во	-	-
15.37	Эфир диэтиленгликоля	-	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{R}^1$
15.74	Эфир диэтиленгликоля	-	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{R}^2$
15.82	Эфир диэтиленгликоля	-	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{R}^3$
15.98	-	Диэтилтолуамид	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
16.01	Диэтилтолуамид	-	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
16.09	Эфир диэтиленгликоля	-	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{R}^4$
16.10	-	Тетрадекан, 1-хлор-	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{Cl}$
16.15	Эфир диэтиленгликоля	-	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{R}^5$
16.55	Эфир диэтиленгликоля	-	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{R}^5$
16.73	Эфир диэтиленгликоля	-	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{R}^6$
17.26	-	Одноатомный спирт	$\text{R}^{27}-\text{OH}$
17.31	-	Сложный эфир	$\text{R}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^2$
17.37	-	Одноатомный спирт	$\text{R}^{28}-\text{OH}$
17.56	-	Одноатомный спирт	$\text{R}^{29}-\text{OH}$
17.62	-	Монододециловый эфир диэтиленгликоля	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3$
17.81	-	Одноатомный спирт	$\text{R}^{30}-\text{OH}$
17.97	-	Одноатомный спирт	$\text{R}^{31}-\text{OH}$
18.18	Диизобутилфталат	-	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$
18.19	-	Одноатомный спирт	$\text{R}^{32}-\text{OH}$
18.26	-	Одноатомный спирт	$\text{R}^{33}-\text{OH}$
19.07	-	Amgard ТМСР (пестицид)	$\text{P}(=\text{O})(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl})_3$
19.34	Эфир триэтиленгликоля	-	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{R}^1$
19.4	Фталат	-	$\text{R}^1-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^2$
19.91	-	Диизобутилфталат	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$
20.92	Органическая кислота	-	$\text{R}-\text{COOH}$
21.10	-	Ди-н-бутилфталат	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3)_2$
21.19	Эфир триэтиленгликоля	-	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{R}^2$
22.16	Эфир триэтиленгликоля	-	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{R}^3$
22.93	Эфир триэтиленгликоля	-	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{R}^4$
23.20	Ди-н-октилфталат	-	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3)_2$

вероятно, привнесены с поверхности и не подверглись химическим преобразованиям в кислой среде при миграции в трещинно-жильных водах.

Вероятно, преобразование органических веществ в рассматриваемых железистых источниках происходит принципиально разными способами. В источнике Хонгор-Уула сформировано большое разнообразие органических веществ за счет активности микроорганизмов, в Марактинском источнике происходит химическая деструкция

Таблица 4. Микроэлементный состав вод железистых минеральных источников и воды оз. Байкал, мкг/л

Элемент	Ист. Хонгор-Уула	Ист. Марактинский	Вода оз. Байкал
Li	18.7	41.6	2
Be	0.029	6.159	0.0008
B	3.76	9.93	5.2
Al	2	8926	0.79
P	5	71	15.9
Sc	0.002	0.045	0.057
Ti	0.083	0.125	0.14
V	0.008	0.251	0.39
Cr	0.055	0.110	0.15
Mn	197	2440	0.11
Fe	33	48181	5.3
Co	0.033	17.316	0.021
Ni	0.28	3.54	0.21
Cu	0.56	4.33	1.32
Zn	3.0	294.6	1.67
Ga	0.016	0.219	0.0008
Ge	0.020	0.135	0.0032
As	0.016	0.613	0.4
Se	0.027	0.093	0.1
Br	4.7	11.7	21
Rb	1.9	6.4	0.58
Sr	83	98	109
Y	0.031	18.264	0.0043
Zr	0.009	0.079	0.0027
Nb	0.0002	0.0004	0.0003
Mo	0.074	0.128	1.34
Ag	0.039	0.883	0.0003
Cd	0.022	0.353	0.004
Sn	0.047	0.098	0.0024
Sb	0.039	0.012	0.033
Cs	0.031	0.128	0.0009
Ba	6.15	4.96	10.4
Hf	0.00014	0.0272	0.0001
W	0.0236	0.0169	0.048
Tl	0.0004	0.0727	0.0007
Pb	0.0337	4.8663	0.079
Th	0.0004	0.0076	0.0008
U	0.0092	0.7040	0.56

высокомолекулярных веществ в кислой среде, воздействие микроорганизмов минимальное, так как низкая температура воды не благоприятна для их развития.

Микроэлементный состав вод

Данные по микроэлементному составу вод железистых источников приведены в таблице 4. Для сравнения в отдельной колонке приведен микроэлементный состав воды озера Байкал, что позволяет составить представление о значимости концентраций отдельных микроэлементов.

Оба источника характеризуются высоким содержанием марганца, железа, цинка и лития. По сравнению с байкальской водой, в водах источников повышены содержания большинства определяемых микроэлементов. Обогащение вод различными микрокомпонентами происходит в результате взаимодействия их с вмещающими породами. Известно, что наибольшему физическому и химическому разрушению породы подвержены в зонах тектонических нарушений, к которым и приурочены выходы железистых минеральных вод (Абайханов, Попов, 2011).

Несомненно, на микроэлементный состав вод рассматриваемых источников оказывают влияние особенности геологического строения территорий, в пределах которых формируются их ресурсы. Для вод Хонгор-Уулы источником железа, марганца и других элементов являются Тиссинские базальты. Покров базальтов изолирует грунтовые воды от воздействия атмосферы, поэтому железо и другие металлы мигрируют в растворе в восстановленных формах. Для вод Марактинского минерального источника повышенное содержание железа обусловлено присутствием рудной минерализации в области питания. Переход железа в раствор происходит при окислительном разложении пирита. В результате чего формируется кислая среда, вода становится агрессивной по отношению к вмещающим породам. В раствор переходят химические элементы, миграционной способности которых благоприятствует кислая реакция среды. Вода Марактинского источника по сравнению с Хонгор-Уулой в целом более насыщена микроэлементами. Значительная разница наблюдается в концентрациях Be, Al, Fe, Co, Zn, Y, Hf, Tl, Pb и PЗЭ, различие достигает двух математических порядков. Более чем в 10 раз в Марактинском источнике выше содержания P, S, Sc, V, Ni, Ga, As, Ag, Cd, Th, U. Необходимо отметить, что содержания Li, Be, Al, Mn, Fe превышают предельно допустимые концентрации для вод питьевого назначения.

Воды рассматриваемых железистых минеральных источников сильно различаются по содержанию редкоземельных элементов. Суммарное содержание PЗЭ в воде Марактинского источника составляет 15.93 мкг/л, а в источнике Хонгор-Уула составляет

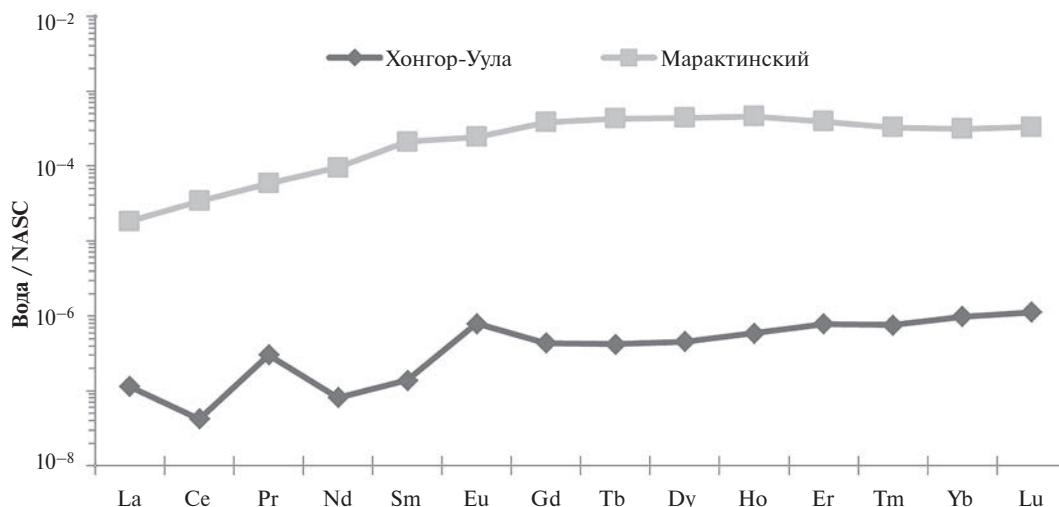


Рис. 7. Распределение РЗЭ в водах минеральных источников железистого типа, нормированное по североамериканскому сланцу (NASC).

0.026 мкг/л. На рис. 7 приведено распределение РЗЭ в водах исследуемых источников, нормированное по североамериканскому сланцу (NASC).

Для вод обоих источников характерно преобладание тяжелых РЗЭ над легкими, отношение $La^*/Yb^* < 1$. Для вод Хонгор-Уулы характерна отрицательная цериевая аномалия. Появление отрицательной Се аномалии в водах связывается с его окислением (Ce^{3+} в Ce^{4+}), и дальнейшим осаждением менее подвижной окисленной формы (Вау,1991; Харитонов и др., 2016). В водах Хонгор-Уулы наблюдается положительная Eu аномалия (табл. 5).

Условия для миграции лантаноидов в кислых железистых водах Марактинского источника стабильные, их растворению благоприятствует кислая среда. Небольшие отрицательные цериевая и европиевая аномалии, вероятно, связаны с процессами формирования рудной минерализации. В бескислородно-бессульфидном источнике Хонгор-Уула миграционная способность лантаноидов может быть связана с преобразованиями в химическом составе, при окислении железа в месте разгрузки источника на поверхность. Образующаяся тонкая взвесь гидроокислов железа обладает активной сорбционной способностью и может захватывать из раствора церий, находящийся в степени окисления +4 и другие лантаноиды, находящиеся в степени окисления +3. В то время как европий, находящийся в степени окисления +2, остается в растворе.

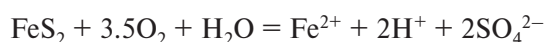
Таблица 5. Аномалии РЗЭ, рассчитанные по отношению к североамериканскому сланцу. Примечание: $Eu/Eu^* = \log(2Eu^*)/(Sm^*+Gd^*)$, $Ce/Ce^* = \log(2Ce^*)/(La^*+Pr^*)$

Источник	La*/Yb*	Ce/Ce*	Eu/Eu*
Марактинский	0.058	-0.056	-0.084
Хонгор-Уула	0.116	-0.693	0.438

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Несмотря на отнесение обоих изученных источников к железистому типу, наблюдаются существенные различия в их химическом составе.

Как уже было сказано, основным процессом, определяющим химический состав железистых вод кислого типа, является окисление сульфидных минералов, в первую очередь пирита, которое приводит к появлению в растворе сульфат-иона и уменьшению рН:



Сформировавшиеся кислые воды активно взаимодействуют с породами, в пределах которых они перемещаются. В результате кислотного разложения пород в растворе накапливается большая группа химических элементов, миграции которых благоприятствует кислая среда. Газовый состав этих вод формируется за счет атмосферы. Кислород, захваченный инфильтрующимися водами из атмосферы, расходуется на окисление сульфидной минерализации, поэтому его очень мало. Углекислый газ накапливается в этом типе вод в силу того, что он является наиболее устойчивой формой нахождения угольной кислоты в кислой среде. Угольная кислота и продукты ее диссоциации могут поступать в раствор при кислотном разложении карбонатных минералов и при разложении органических веществ. Основная масса органических веществ поступает с поверхности вместе с инфильтрационными водами в результате разложения растительного детрита. Небольшая их доля может поступать и из горных пород. Дальнейшее их разложение происходит в кислой среде химическим путем. Не исключена возможность участия в этих процессах микроорганизмов, способных существовать в кислой среде. Но, вероятно, вклад

микробного сообщества в разложение органических веществ небольшой, так как алифатические углеводороды не сгруппированы в четные углеродные цепочки. Группа эфиров, которые составляют основную массу растворенного органического вещества, представлена в основном бутиловым эфиром диэтиленгликоля. Его образование связано с дегидратацией низкомолекулярных спиртов. В целом для кислых железистых вод характерно присутствие низкомолекулярных органических веществ и в водной, и в газовой фазах.

Железистые воды, относящиеся к бескислородному типу, образуются по-другому (Крайнов и др., 2004). Железо и марганец в их состав могут поступать из карбонатов, заключенных в харагольской свите, которые разлагаются в гипергенных условиях по следующей реакции:



Эти воды обеднены микроэлементами, в них в значительных количествах присутствует только железо и марганец. Эти элементы наиболее подвижны в зоне активного водообмена. По анионному составу воды гидрокарбонатные, pH нейтральный или слабощелочной. Повышенное содержание железа в растворе обусловлено восстановительными условиями водной среды, где железо находится в степени окисления +2. В данном случае ограничено поступление кислорода связано с перекрытием водоносного горизонта покровом базальтов. Сложившиеся гидрогеологические условия миграции вод задают благоприятную среду для существования микрофлоры и формирования растворенного органического вещества и газов.

Разложение поступающих вместе с инфильтрационными водами с поверхности органических веществ происходит под воздействием микроорганизмов, что подтверждается облегченным изотопным составом сульфатной серы. Известно, что бактерии включают в свой метаболизм более легкие изотопы. На выходах источника Хонгор-Уула изотопный состав серы по $\delta^{34}\text{S}$ варьирует от -3.6 до -0.3 ‰. В сульфидных минералах изотопный состав серы тяжелее, так в сульфидах золоторудных месторождений $\delta^{34}\text{S}$ изменяется в диапазоне от -1.18 до $+1.10$ ‰ (Замана, 2013). В пирите палеокурильщиков $\delta^{34}\text{S}$ от $+0.9$ до $+1.9$ ‰ (Целуйко и др., 2015).

В составе растворенных органических веществ присутствуют алканы с четным числом атомов углерода в цепочках, что указывает на их биогенное происхождение. Основная масса эфиров представлена бутоксиэтоксизтанолом, который образуется при дегидратации бутанола, этанола. Спирты также имеют четное число атомов углерода. В составе органических веществ присутствует

большая группа эфирных масел, которые являются продуктами биосинтеза. В целом можно заключить, что воды источника содержат в своем составе широкий спектр разнообразных органических веществ, относящихся к различным химическим типам. Их образование обусловлено биологической деструкцией растительного детрита и синтезом различных веществ в процессе жизнедеятельности микроорганизмов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Минеральные источники Западного Забайкалья, относящиеся к кислому и бескислородно-бессульфидному железистому типам, хотя и формируют ресурсы в сходных геолого-гидрогеологических условиях, радикально различаются своим химическим составом. В первом типе определяющую роль в формировании химического состава задают процессы окислительного разрушения сульфидной минерализации. В результате этого в водах создается кислая среда, возникают благоприятные условия для миграции в растворе большого количества рудных элементов. Кислая среда ограничивает воздействие биоты на разложение растительного детрита, поэтому растворенное органическое вещество, в основном, представлено низкомолекулярными соединениями. Лечебный эффект этих вод может быть связан с воздействием минеральных кислот и растворенных неорганических веществ. Во втором типе железистых вод формирование химического состава вод происходит в восстановительной обстановке, в нейтральных или слабощелочных условиях. Подвижность железа обусловлена его нахождением в степени окисления +2, его концентрация значительно меньше, чем в первом типе. Этот тип вод содержит в своем составе разнообразные органические вещества, которые образуются за счет биологического разложения растительного детрита и синтеза веществ в процессе жизнедеятельности микроорганизмов. Лечебный эффект этих вод может быть связан с воздействием на организм растворенных органических веществ.

Авторы выражают благодарность научному редактору статьи М. И. Дину и рецензентам за конструктивные замечания, которые позволили улучшить содержание статьи.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту ААА-А-А21-121011890033-1. Геоэкологические риски и экстремальные природные явления Сибири и Дальнего Востока. Руководитель — Плюснин А. М.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Абайханов У. И., Попов В. Г. (2011) Генезис углекислых железистых и железистых борных вод Центрального Кавказа и Предкавказья (в пределах территории

- Карачаево-Черкесской Республики). *Геология, география и глобальная энергия*. 2(41), 175–177.
- Аузина Л. И., Зверев О. Т., Лоншаков Г. С., Андреева Т. С. (2014) Минеральные воды Хонгор-Уула, Респ. Бурятия. *Геология, поиски и разведка полезных ископаемых и методы геологических исследований: материалы Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Геонауки — 2014: актуальные проблемы изучения недр»*. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 102–108.
- Борисенко И. М., Замана Л. В. (1978) Минеральные воды Бурятской АССР. Улан-Удэ: Бурят. кн. изд-во, 162 с.
- ГОСТ Р 54316–2011 (2011) Воды минеральные природные питьевые. Общие технические условия. М.: Стандартинформ.
- Дейнека В. К. (2003) Железистые минеральные воды Кустанайского Зауралья. *Уральский геологический журнал*. 4(34), 159–166.
- Другов Ю. С., Родин А. А. (2002) Пробоподготовка в экологическом анализе. СПб.: Анатолия, 755 с.
- Замана Л. В. (2013) Гидрохимия минерального источника Улан-Булак Урулюнгуевский (Юго-Восточное Забайкалье). *География и природные ресурсы*. 4, 115–120.
- Иванов В. В., Невраев Г. А. (1964) Классификация подземных минеральных вод. М.: Недра, 168 с.
- Кашкак Е. С., Белькова Н. Л., Дагурова О. П., Матюгина Е. Б., Данилова Э. В. (2020) Особенности состава микробных сообществ низкотемпературных минеральных источников Хонгор-Уула (Тункинская долина, Республика Бурятия). *Вестник Бурятского государственного университета. Биология, география*. 2, 21–29.
- Крайнов С. Р., Соломин Г. А., Василькова И. В. и др. (1982) Геохимические типы железосодержащих подземных вод с околонейтральной реакцией. *Геохимия*. 3, 400–420.
- Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Швеиц В. М. (2004) Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Наука, 677 с.
- Лунина О. В., Гладков А. С., Неведрова Н. Н. (2009) Рифтовые впадины Прибайкалья: тектоническое строение и история развития. Новосибирск: Академическое издательство “Гео”, 316 с.
- Маньшина Н. В. (2007) Курортное лечение болезней почек и мочевыводящих путей. *Медицинский совет*. 2, 30–37.
- Минеральные воды южной части Восточной Сибири. Т. 1 Гидрогеология минеральных вод и их народнохозяйственное значение (1961). М., Л.: Изд-во Акад. наук СССР, Под общ. ред. В. Г. Ткачук и Н. И. Толстихина, 346 с.
- Самбург А. Л. (1969) Геологическая карта СССР. М-6 1:200000. Серия Восточно-Саянская. Лист М-48-1. Карта.
- Самбург А. Л. (1971) Геологическая карта СССР. М-6 1:200000. Серия Восточно-Саянская. Лист М-48-1. Объяснительная записка. Москва, 91 с.
- Токарев И. В., Бородулина Г. С., Блаженникова И. В., Авраменко И. А. (2015) Условия формирования железистых минеральных вод по изотопно-геохимическим данным (курорт «Марциальные воды», Карелия). *Геохимия*. (1), 88–91.
- Tokarev, I. V., Blazhennikova I. V., Avramenko I. A., Borodulina G. S. (2014) Isotope-geochemical data on ferruginous mineral waters: Conditions of formation of “Marcial Waters” resort, Karelia. *Geochem. Int.* 58(1), 83–86.
- Трунев Д. В., Сотников Г. Д. (1971) Карта полезных ископаемых СССР. М-6 1:200000. Серия Прибайкальская. Лист N-49-XXXIII. Карта.
- Украинцев А. В., Плюснин А. М. (2019) Применение метода твердофазной экстракции для анализа состава растворенных органических веществ в углекислых минеральных водах Байкальская молодежная научная конференция по геологии и геофизике: Материалы V всероссийской молодежной научной конференции. Улан-Удэ, 90–92.
- Украинцев А. В., Плюснин А. М. (2020) Алифатические углеводороды углекислых минеральных и азотных термальных вод Западного Забайкалья. Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы IV Всероссийской научной конференции с международным участием имени профессора С. Л. Шварцева. Улан-Удэ: Изд-во во БНЦ СО РАН, 179–183.
- Харитоновна Н. А., Вах Е. А., Челноков Г. А., Чудачев О. В., Александров И. А., Брагин И. В. (2016) Геохимия редкоземельных элементов в подземных водах Сихотэ-Алинской складчатой области (Дальний Восток России). *Тихоокеанская геология*. 35(2), 68–82.
- Хаустов В. В., Мелкумов Д. Н., Харченков В. А., Трофимова О. А. (2019) О перспективах поисков железистых минеральных вод на территории Курской области. Проблемы природопользования и экологическая ситуация в Европейской России и на сопредельных территориях: Материалы VIII Международной научной конференции. Белгород, 327–331.
- Ходина В. А. (1980) Некоторые вопросы формирования и охраны железистых вод. *Записки Горного института*. 80, 71–73.
- Целуйко А. С., Масленников В. В., Аюпова Н. Р., Садыков С. А. (2015) Изотопный состав серы сульфидов продуктов разрушения палеокурильщиков Юбилейного медноколчеданного месторождения (Южный Урал). *Минералогия*. 4, 103–111.
- Чебыкин, Е. П., Сороковикова, Л. М., Томберг, И. В., Воднева, Е. Н., Рассказов, С. В., Ходжер, Т. В. и Грачёв, М. А. (2012). Современное состояние вод р. Селенги на территории России по главным компонентам и следовым элементам. *Химия в интересах устойчивого развития*. 20(5), 613–631.

- Bau M. (1991) Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction state of europium. *Chemical Geology*. **93**, 219–230.
- Environmental Sample Preparation: Application Guide (2017) Phenomenex inc., 16 p.
- Hegler F., Lösekann-Behrens T., Hanselmann K., Behrens S., Kappler A. (2012) Influence of seasonal and geochemical changes on the geomicrobiology of an iron carbonate mineral water spring. *Appl. Environ. Microb.* **78**(20), 7185–7196.
- McKenna D., Spence D., Haggan S. E., McCrum E., Dornan J. C., Lappin T. R. (2003) A randomized trial investigating an iron-rich natural mineral water as a prophylaxis against iron deficiency in pregnancy. *Clinical Laboratory Haematology*. **25**, 99–103.
- Menció A., Guasch H., Soler D., Canelles A., Zamorano M., Brusi D. (2016). Influence of regional hydrogeological systems at a local scale: Analyzing the coupled effects of hydrochemistry and biological activity in a Fe and CO₂ rich spring. *Sci. Total Environ.* **569–570**, 700–715.
- Worwood M., Evans W. D., Villis R. J. & Burnett A. K. (1996) Iron absorption from a natural mineral water (Spatone Iron-Plus). *Clinical Laboratory Haematology*. **18**, 23–27.

FERRUGINOUS MINERAL WATERS OF WESTERN TRANSBAIKALIA: FORMATION OF GAS, TRACE ELEMENTS, AND DISSOLVED ORGANIC MATTER COMPOSITION

© 2024 A. V. Ukraintsev, A. M. Plyusnin, M. K. Chernyavskii

*Dobretsov Geological Institute, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (GIN SB RAS)
Russia, 670047 Ulan-Ude, Sakhyanovoy 6a
E-mail: ukraintsev87@bk.ru*

The article presents the results of study of ferruginous mineral waters. The waters under consideration are discharged on the territory of Western Transbaikalia and belong to the anoxic sulfide-free and acidic types. The peculiarities of the formation features of gas, major and trace elements, and dissolved organic substance composition have been established using modern methods. It has been shown that the chemical composition of the water is greatly influenced by acid-base conditions. Acidic ferruginous waters contain large amounts of heavy metals; organic matter is mainly represented by low molecular weight organic compounds. The only metals present in significant amounts in ferruginous waters are manganese and zinc. Dissolved organic matter is represented by diverse types of high-molecular weight compounds that are formed as a result of biotic processes.

Keywords: Ferruginous Mineral Waters, Gas Composition, Dissolved Organic Matter, Fissure-Vein Waters, Therapeutic Effect