

# ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ

www.sciencejournals.ru



### СОДЕРЖАНИЕ

### Том 512, номер 1, 2023

ГЕОЛОГИЯ	
Проявление дегазации в осадочном чехле и рельефе Южно-Новоземельского желоба (Печорское море)	
Е. А. Мороз, Е. А. Еременко, А. П. Денисова, А. Д. Мутовкин, Р. А. Ананьев	5
Аркозовые песчаники кебектинской серии Угуйского грабена (Алданский щит): возраст, источники и обстановки накопления	
В. П. Ковач, А. В. Самсонов, А. Б. Котов, Е. Б. Сальникова, Е. В. Адамская, В. В. Бортников, А. В. Степанова, К. Г. Ерофеева, Ю. В. Плоткина, А. М. Федосеенко, Т. М. Сковитина	12
Неопротерозойские диамиктиты срединного Тянь-Шаня (Кыргызстан): возраст, обстановки накопления, источники сноса	
Д. В. Алексеев, А. К. Худолей, С. Э. Дюфрэйн, А. В. Кушнарева, Н. В. Брянский, А. А. Каримов	21
ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	
Длительная эволюция магматогенно-рудной системы месторождения золота Мурунтау (Западный Узбекистан, Тянь-Шань): свидетельство изотопного U—Pb-возраста циркона (метод LA-ICP-MS) из гранитоидов Сардаринского (Сарыктинского) плутона С. Г. Соловьев, С. Г. Кряжев, Д. В. Семенова, Ю. А. Калинин, Н. С. Бортников	29
Платино-палладиевое рудопроявление Василиновское:	2)
новый тип благороднометальной минерализации на Урале И. В. Викентьев, Е. Э. Тюкова, В. Д. Мокрий, Ю. Н. Иванова, Д. А. Варламов, А. С. Шуйский, Е. О. Грознова, И. Д. Соболев, Н. С. Бортников	39
ГЕОХИМИЯ	
U—Pb ID-TIMS возраст рутила из эклогитов северо-муйского блока (северо-восточное Забайкалье) как индикатор длительности эксгумации континентальной литосферы С. Ю. Скузоватов, Н. Г. Ризванова, С. Г. Скублов, В. С. Шацкий	50
Некоторые особенности процесса взаимодействия железа с метаном при темпратуре $900^{\circ}$ С и давлении $100~\text{M}\Pi a$	60
Л. Я. Аранович, Э. С. Персиков, П. Г. Бухтияров, О. Ю. Шапошникова, А. Н. Некрасов	60
МИНЕРАЛОГИЯ	
К вопросу о позициях серы в кристаллических структурах минералов группы тетраэдрита: взаимосвязь заселенностей, эффективных размеров ионов и параметров элементарных ячеек Н. Г. Любимцева, Е. И. Марченко, Н. Н. Еремин, Н. С. Бортников	66
Палеоценовый глауконит Приволжской моноклинали субмаринного	00
вулканогенно-осадочного генезиса И. И. Никулин, Н. М. Боева, С. В. Соболева, Н. С. Бортников	72
И. И. Пикулин, П. М. Воеви, С. В. Сооблеви, П. С. Вортников	12
ПЕТРОЛОГИЯ	
Тарагайский перидотитовый массив — трубка взрыва на западе Буреинского террейна (юг Дальнего Востока России) <i>Н. В. Бердников, В. Г. Невструев, П. К. Кепежинскас, А. Н. Диденко</i>	85
ВУЛКАНОЛОГИЯ	
Новые данные о грязевом вулканизме в Арктике на полуострове Ямал В. И. Богоявленский	92
ГЕОДИНАМИКА	
Глобальная геодинамическая модель современной Земли и ее приложение для Антарктиды А. А. Баранов, Л. И. Лобковский, А. М. Бобров	100
	_

### ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Кимильтей — новый позднекембрийский лагерштетт в Иркутской области	
с фауной членистоногих (Euthycarcinoidea, Synziphosurina и Chasmataspidida)	
Е. Б. Наймарк, А. В. Сизов, В. Б. Хубанов	106
Верхний моляр докодонта (Docodonta, Mammaliaformes) из нижнего мела Западной Сибири	
А. В. Лопатин, А. О. Аверьянов, С. В. Иванцов, И. Т. Кузьмин, П. П. Скучас	119
ГЕОФИЗИКА	
Акустический и магнитный эффекты падения болида 19.04.2023 г.	
В. В. Адушкин, Ю. С. Рыбнов, А. А. Спивак	122
Торфяные отложения как новый источник палеомагнитной записи в голоцене	
на примере экскурса "Этруссия"	
А. Ю. Песков, А. Н. Диденко, А. С. Каретников, М. А. Климин,	
М. В. Архипов, Н. В. Кожемяко, А. И. Тихомирова	127
ОКЕАНОЛОГИЯ	
Оценка потока метана со дна Карского моря	120
С. А. Воропаев, В. С. Севастьянов, Н. В. Душенко, А. Л. Брюханов	138
ПРОБЛЕМЫ ВОД СУШИ	
Закономерности гидрохимической динамики в двумерном турбулентном потоке природной воды	
В. И. Данилов-Данильян, О. М. Розенталь	143
Особенности формирования высоких концентраций стронция в питьевых подземных водах	115
вблизи морского побережья	
А. И. Малов	150
ГЕОЭКОЛОГИЯ	
Влияние фульвокислоты на увеличение продолжительности жизни	
и физиологическое состояние пчел	
В. А. Румянцев, Г. С. Ярошевич, Г. С. Мазина, А. С. Митюков, Я. В. Пухальский, С. И. Лоскутов	155

### **CONTENTS**

### Vol. 512, no. 1, 2023

GEOLOGY	
The Manifestation of Degassing in the Sedimentary Cover and Relief	
of the Yuzhno-Novozemelsky Trench (Pechora Sea)	
E. A. Moroz, E. A. Eremenko, A. P. Denisova, A. D. Mutovkin, and R. A. Ananyev	5
Arkose Sandstones of the Kebekta Group of the Ugui Graben (Aldan Shield): Age, Sources, and Deposition Setting	
V. P. Kovach, A. V. Samsonov, A. B. Kotov, E. B. Salnokova, E. V. Adamskaya, V. V. Bortnikov,	
A. V. Stepanova, K. G. Erofeeva, Yu. V. Plotkina, A. M. Fedossenko, and T. M. Skovitina	12
Neoproterozoic Diamictites of the Middle Tianshan (Kyrgyzstan):	
Age, Depositional Facies And Provenance D. V. Alexeiev, A. K. Khudoley, S. A. DuFrane, A. V. Kushnareva, N. V. Bryanskiy, and A. A. Karimov	21
GEOLOGY OF ORE DEPOSITS	
A Long-lasting Evolution of the Ore-Magmatic System at the Muruntau Gold Deposit (Western Uzbekistan, Tien Shan): The Evidence From Isotopic U-Pb Zircon Age (LA-ICP-MS Method) of the Granitoids of the Sardara (Sarykty) Pluton	
S. G. Soloviev, S. G. Kryazhev, D. V. Semenova, Y. A. Kalinin, and N. S. Bortnikov	29
Platinum-Palladium Occurrence Vasilinovskoe: A New Type of Noble-Metal Mineralization in the Urals	
I. V. Vikentyev, E. E. Tyukova, V. D. Mokri, Yu. N. Ivanova, D. A. Varlamov, A. S. Shuisky, E. O. Groznova, I. D. Sobolev, and N. S. Bortnikov	39
GEOCHEMISTRY	
U-Pb ID-TIMS Age of Rutile from the North Muya Block Eclogites (Northeastern Transbaikalia) As a Tracer of Duration for of the Continental Lithosphere Exhumation	
S. Yu. Skuzovatov, N. G. Rizvanova, S. G. Skublov, and V. S. Shatsky	50
Some Features of the Process of Interaction of Iron With Methane at a Temperature of 900°C and a Pressure of 100 MPa	
L. Ya. Aranovich, E. S. Persikov, P. G. Bukhtiyarov, O. Y. Shaposhnikova, and A. N. Nekrasov	60
MINERALOGY	
To a Question of the Positions of Sulfur in the Crystal Structures of Tetrahedrite Group Minerals:	
Relationship of Occupancy, Effective Ion Sizes and Unit Cell Parameters  N. G. Lyubimtseva, E. I. Marchenko, N. N. Eremin, and N. S. Bortnikov	66
Paleocene Glauconite of the Volga Monocline of Submarine Volcanogenic-Sedimentary Genesis	00
I. I. Nikulin, N. M. Boeva, S. V. Soboleva, and N. S. Bortnikov	72
PETROLOGY	
Taragai Garnet Peridotite Massif as an Explosive Pipe in the Western Bureya Terrane	
(Southern Russian Far East)	
N. V. Berdnikov, V. G. Nevstruev, P. K. Kepezhinskas, and A. N. Didenko	85
VOLCANOLOGY	
New Data on Mud Volcanism in the Arctic on the Yamal Peninsula	
V. I. Bogoyavlensky	92
GEODYNAMICS	
Global Geodynamic Model of the Earth and Its Application For Antarctica	
A. A. Baranov, L. I. Lobkovsky, and A. M. Bobrov	100

### **PALEONTOLOGY**

Kimiltei is a New Late Cambrian Lagerstätte with the Faunistic Complex of Arthropods (Euthycarcinoidea, Synziphosurina, and Chasmataspidida)	
E. B. Naimark, A. V. Sizov, and V. B. Khybanov	106
An Upper Molar of a Docodontan (Docodonta, Mamma-liaformes) from the Lower Cretaceous of Western Siberia  A. V. Lopatin, A. O. Averianov, S. V. Ivantsov, I. T. Kuzmin, and P. P. Skutschas	119
GEOPHYSICS	
Acaustic and Magnetic Effects of the Bolide Fall on 04/19/2023  V. V. Adushkin, Yu. S. Rybnov, and A. A. Spivak  Peat Deposits as a New Source of Paleomagnetic Records in the Holocene as Exemplified by the Etrussia Excursion  A. Yu. Peskov, A. N. Didenko, A. S. Karetnikov, M. A. Klimin,	122
M. V. Arkhipov, N. V. Kozhemyako, and A. I. Tikhomirova	127
OCEANOLOGY	
Estimation of Methane Flow from the Bottom of the Kara Sea S. A. Voropaev, V. S. Sevastyanov, N. V. Dushenko, and A. L. Bruyhanov	138
LAND WATER PROBLEMS	
Regularities of Hydrochemical Dynamics in a Two-dimensional Turbulent Flow of Natural Water V. I. Danilov-Danilyan and O. M. Rosenthal	143
Features of the Formation of High Strontium Concentrations in Drinking Groundwater Near the Sea Coast	4.50
A. I. Malov	150
GEOECOLOGY	
Influence of Fulvic Acid On Increasing Life and Physiological State of Beees V. A. Rumyantsev, G. S. Yaroshevich, G. S. Mazina, A. S. Mityukov, J. V. Puhalsky, and S. I. Loskutov	
Forecasting Groundwater Quality Parameters Using Machine Learning Models: A Case Study of Khemismiliana Plain- Algeria	
A. Tachi, M. Metaiche, A. Messoul, H. Bouguerra, and S. E. Tachi	155

### **———** ГЕОЛОГИЯ **———**

УЛК 551.324

### ПРОЯВЛЕНИЕ ДЕГАЗАЦИИ В ОСАДОЧНОМ ЧЕХЛЕ И РЕЛЬЕФЕ ЮЖНО-НОВОЗЕМЕЛЬСКОГО ЖЕЛОБА (ПЕЧОРСКОЕ МОРЕ)

© 2023 г. Е. А. Мороз<sup>1,\*</sup>, Е. А. Еременко<sup>1,2</sup>, А. П. Денисова<sup>1</sup>, А. Д. Мутовкин<sup>3</sup>, Р. А. Ананьев<sup>3</sup>

Представлено академиком РАН К.Е. Дегтяревым 27.04.2023 г. Поступило 27.04.2023 г. После доработки 02.05.2023 г. Принято к публикации 04.05.2023 г.

Результаты детальных геолого-геоморфологических исследований в акватории Печорского моря с использованием комплекса гидроакустических методов в 52-м рейсе НИС "Академик Николай Страхов" позволили выявить многочисленные газовые воронки (покмарки) на дне Южно-Новоземельского желоба. Эти формы широко распространены на значительной части дна Баренцева моря, в то время как на Печорском шельфе сведения об их распространении крайне немногочисленны. Анализ сейсмоакустических разрезов на участках развития газовых воронок показал наличие вертикальных подводящих каналов в неконсолидированных осадках Южно-Новоземельского желоба, по которым происходит подъем газа к поверхности дна и его выброс в водную толщу с формированием отрицательных форм рельефа, что сопровождается взмучиванием донных осадков.

*Ключевые слова:* покмарки, дегазация, Печорское море, сейсмоакустика, многолучевое эхолотирование

DOI: 10.31857/S2686739723600820, EDN: HZIHSE

Выраженные в рельефе дна изометричные (реже – овальные) газовые воронки, называемые также покмарками, имеют широкое распространение на шельфах Арктических морей и хорошо идентифицируются по данным многолучевой батиметрии и гидролокации бокового обзора. Покмарки хорошо изучены в центральной и юго-западной части дна Баренцева моря, преимущественно, в норвежском секторе [1]. В то же время в юго-восточной части Баренцевоморского шельфа (Печорское море) газовые воронки имеют, повидимому, весьма ограниченное распространение. Глубины Печорского моря изменяются от 20 до 250 м. Наиболее глубокие участки приурочены к Южно-Новоземельскому желобу – крупной отрицательной морфоструктуре, представляющей собой зону интенсивной аккумуляции позднечетвертичных отложений [2]. На территориях гляциальных шельфов Западной Арктики газовые воронки, как правило, распространены на глубинах более 150—180 м, где ледниковый рельеф и сопряженные с ним отложения развиты ограниченно, что благоприятствует выходу газа на поверхность. На меньших глубинах (в частности, на возвышенностях центральной части Баренцева моря и мелководном шельфе Печорского бассейна) газовые воронки существенно менее распространены.

Материалы батиметрической съемки были получены на гидроакустическом комплексе Reson Seabat 8111 с частотой сигнала 100 кГц. Разрезы высокочастотного акустического профилирования — на непараметрическом профилографе Edgetech 3300 с модулируемой частотой сигнала 2—12 кГц. Также в работе представлены временные разрезы спаркера с частотой сигнала 300—400 Гц. Используемый комплекс гидроакустического оборудования позволяет картировать газонасыщенные осадки и выходы газа в водную толщу [3] на шельфовых пространствах.

### **РЕЗУЛЬТАТЫ**

Результаты многолучевого эхолотирования, выполненного в 52-м рейсе НИС "Академик Николай Страхов" [4], позволили обнаружить на дне Южно-Новоземельского желоба (рис. 1) на глубинах более 160 м хорошо выраженные газовые воронки (рис. 2 а). Основная масса покмарок сконцентрирована в пределах ложбинообразного понижения, ориентированного в ЮВ—СЗ-направлении

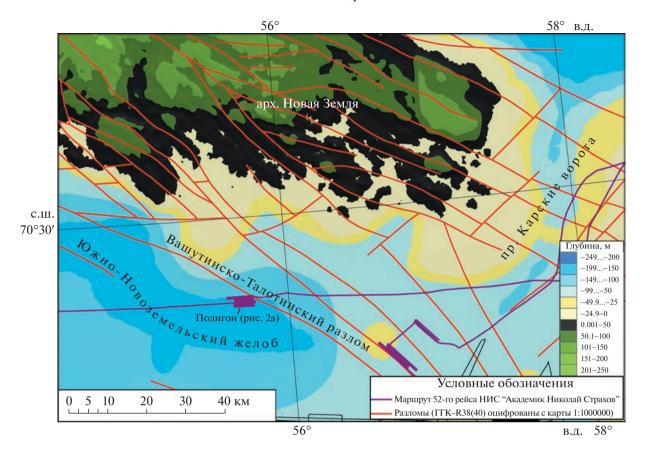
 $<sup>^{1}</sup>$  $\Gamma$ еологический институт

Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Институт географии Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: morozzea@gmail.com



**Рис. 1.** Район работ 52-го рейса НИС "Академик Николай Страхов" в Печорском море. Полигон с выявлеными процессами дегазации примыкает к Вашуткино-Талотинской взбросо-надвиговой зоне. Топооснова IBCAO V3 [5].

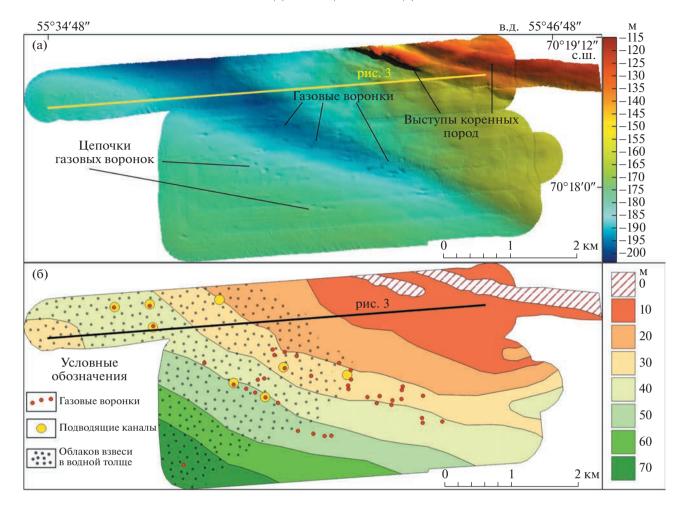
согласно простиранию основных морфоструктур, контролируемых системой субпараллельных разломов Вашуткино-Талотинской надвиговой зоны [6], разделяющей моноклинально залегающие породы Печороморского бассейна и складчатый комплекс Новой Земли [7].

Газовые воронки имеют четкие плавные бровки и в их днище отсутствуют линзы заполнения, что, по-видимому, свидетельствуют об их сравнительной молодости и/или же об активности данных форм. По данным сейсмоакустического профилирования установлено, что формирование покмарок и накопление голоценовых морских осадков происходит одновременно, на что указывает сниженная мощность (а иногда и полное отсутствие) последних непосредственно в днище форм (рис. 3). Выявлено, что в районе распространения покмарок в настоящее время происходит выброс газа в водную толщу. В частности, акустическая картина водной толщи характеризуется наличием контрастного облака частиц с усиленным типом отражения (рис. 4), которое ассоциируется с присутствием большого количества взвеси в воде.

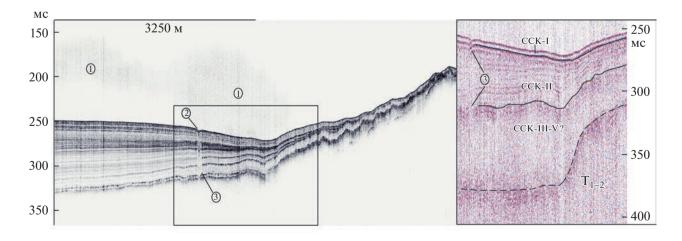
При анализе серии профилей, полученных в ходе рейса, было выполнено картирование аку-

стических аномалий в разрезе и водной толще, составлены карты их распределения и мощности рыхлых морских отложений на полигоне (рис. 2 б).

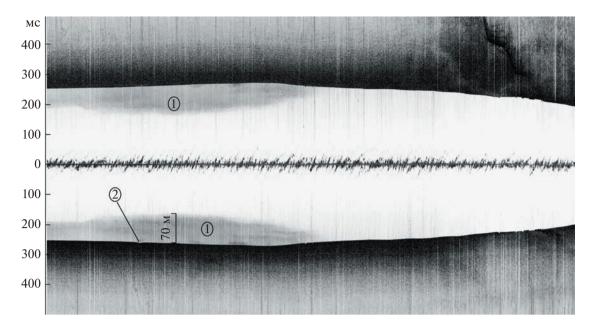
По сейсмоакустическим разрезам профилографа (2-12 кГц) и спаркера рыхлый осадочный чехол на полигоне исследований представлен сверху вниз разновозрастными четвертичными морскими и ледниково-морскими, а также ледниковыми отложениями, выполняющими неровмезозойского палеорельефа. Верхнее региональное несогласие между четвертичными и дочетвертичными, по-видимому, триасовыми осадочными комплексами представлено четко выраженным рефлектором с повышенной отражающей способностью (рис. 3). Сейсмофации морских голоценовых и позднеплейстоценовых отложений (хроногенетическая интерпретация – по [8, 9]) ССК-І (сейсмостратиграфический комплекс) представлены преимущественно параллельным и субпараллельным типом сейсмоакустической записи в пределах днища желоба и волнистым и бугристым типом на его северовосточном борту. Данным типам осадков свойственны хорошая акустическая проницаемость и слоистость, характерная для алеврито-пелитовых отложений [8].



**Рис. 2.** а — Рельеф полигона по данным многолучевой батиметрии. На дне отчетливо выделяются газовые воронки (покмарки), приуроченные к пониженным абсолютным отметкам рельефа. В западной части полигона воронки объединены в цепочки. б — Карта мощности четвертичных отложений, составленная по данным сейсмоакустического профилирования. Облако взвеси в воде наблюдается преимущественно в западной части полигона и выходит за пределы распространения покмарок.



**Рис. 3.** Профиль высокочастотного профилирования 2-12 кГц (положение на рис. 2) и НСП (справа). Слоистая толща неконсолидированных, хорошо стратифицированных морских осадков, залегающая с раздувом мощности, прорезается вертикальными зонами осветления, приуроченными к участкам выхода газа на поверхность. 1- акустическая мутность в воде; 2- газовая воронка; 3- подводящий канал ("газовая труба").



**Рис. 4.** Иллюстрация сонарной моды эхолота (положение на рис. 2). В воде отмечается контрастное облако акустической мутности, по-видимому, представлявшее собой взвешенный материал, поднимаемый водно-газовыми струями на высоту до 70 м. 1 — акустическая мутность в воде (взвесь алеврито-пелитового материала); 2 — газовая воронка на дне.

В днище желоба под толщей ССК-I залегает слоистая толща ССК-II, слагающая аккумулятивное тело типа "мелководного контуритового дрифта" [10], созданное, по-видимому, деятельностью придонных течений на стадии дегляциации в конце позднего плейстоцена. Мощность толщи ССК-II достигает 60—65 м и сокращается при приближении к тыловому шву днища желоба. Наименьшие мощности (не более 10—15 м) отмечаются на борту желоба, в пределах приподнятого блока мезозойских, по-видимому, триасовых пород [6].

В основании четвертичной части разреза выделяется волнисто-холмистый тип сейсмозаписи, маркирующий кровлю ССК-III [11], представленного базальными тиллами средней стадии валдайского оледенения. Это акустически прозрачные осадки мощностью до 50 м, в нижней части — с признаками субгоризонтальной слоистости. По сейсмоакустическим данным, собранным в ходе 52-го рейса НИС "Академик Николай Страхов", между ССК-III и кровлей триасовых пород не выделяются дополнительные отражающие горизонты, что может быть связано с увеличением мощности ССК-III за счет ССК-V представленного донной мореной раннего валдая [11].

Именно в толщах ССК-I, ССК-II и в верхней части отложений ССК-III, перекрывающих консолидированные (коренные дочетвертичные) по-

роды, хорошо прослеживаются вертикальные подводящие каналы газовых воронок.

Таким образом, в целом мощность современных и позднеплейстоценовых отложений закономерно сокращается с юго-запада на северо-восток и контролируется тектоническим строением, а также особенностями современного осадконакопления в Южно-Новоземельском желобе. В пределах желоба мощность четвертичной части разреза увеличивается, тогда как на его борту и мелководных участках подводного обрамления Новой Земли она минимальна.

Покмарки (флюидогенный рельеф) являются наиболее распространенными формами, осложняющими фоновый рельеф морского дна, на изученном полигоне их выявлено 25 штук. Они имеют диаметр от 40 до 100 м и глубину от 1 до 4 м. Газовые воронки сконцентрированы в днище желоба в виде отдельных субмеридионально ориентированных (ЗСЗ-ВЮВ) кластеров. К наиболее глубокой части днища желоба приурочена большая часть покмарок, которые располагаются в виде цепочек. Суммарная мошность ССК-І и ССК-II, подстилаемых ледниковыми отложениями позднего плейстоцена, достигает здесь 25-35 м. Также в виде цепочек покмарки встречаются и на относительно повышенной части днища желоба (в юго-западной части полигона). Здесь они также сгруппированы в цепочки, общая ориентировка которых 3С3-ВЮВ, параллельно цепочкам в наиболее глубокой части желоба. Суммарная мощность ССК-I и ССК-II составляет здесь около 40—50 м. Отметим, что ориентация цепочек покмарок, как и самого тальвега желоба, на данном участке совпадает с простиранием тектонических разломов, отмеченных на геологической карте [7] (рис. 2 а), что свидетельствует о приуроченности участков активной дегазации к разломным нарушениям. Акустические аномалии, фиксирующие газонасыщенность приповерхностных рыхлых осадков, были выявлены и на других крупных разрывных нарушениях Печороморского региона [12], что позволяет говорить о ведущем вкладе тектоники в процесс вертикального транспорта флюидов.

Вертикальные подводящие каналы с V-образной морфологией рефлекторов и признаками потери акустической яркости хорошо прослеживаются под покмарками до глубины 60-65 м ниже поверхности дна в осадочном чехле. Участки вертикального осветления подводящих каналов прослеживаются также в кровле и подошве ледниково-морских отложений, что может указывать на поступление флюидов из дочетвертичных пород и, в том числе, свидетельствовать о глубинной природе дегазации. Ледниковые отложения в данном случае не являются бронирующим горизонтом, который препятствует выходу газа на поверхность, что может свидетельствовать о слабой их консолидации или же о неотектонической ак-3С3-ВЮВ-простирания, тивности разломов ориентированных субпараллельно региональным дизъюнктивам [6].

На активность некоторых газовых кратеров указывает выявленное по сонарным и сейсмоакустическим данным облако взвеси, создающее акустическую мутность (рис. 3, рис. 4), которая наблюдается от поверхности дна и поднимается вверх на 60—70 м. На разрезах профилографа облако взвеси формирует пики непосредственно над покмарками, а на сонарных изображениях отчетливо выделяется акустически яркое облако, фиксируемое непосредственно над поверхностью дна. Эти признаки свидетельствуют о поступлении газа к поверхности дна и в водную толщу, в ходе чего возникает вертикально направленный поток флюида, поднимающий тонкодисперсные частицы со дна.

Облако взвеси отмечается на достаточно значительной площади (рис. 2 б), однако лишь часть газовых воронок приурочены к данной территории. Несовпадение положения части кратеров с облаком мути может указывать на существование подводного течения, сносящего взвесь в 3—СЗнаправлении от пролива Карские ворота во внутреннюю часть желоба [2]. При этом участки повышенной акустической мутности водной толщи выделяются в районе с хорошо выраженными

подводящими каналами под покмарками, что свидетельствует в пользу современной активности отдельных форм. По-видимому, наиболее интенсивное взмучивание осадочного материала под действием поднимающихся к поверхности дна флюидов происходит в центральной и западной частях полигона, где плотность покмарок максимальна.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные позволяют заключить, что начало формирования флюидогенных форм можно отнести к моменту снятия ледниковой нагрузки (перехода ледника в плавучее состояние), когда создались условия для беспрепятственного выхода газа на поверхность. Значительная тектоническая раздробленность Вашуткино-Талотинской зоны деформаций, а также, по-видимому, ее неотектоническая активность стали причиной того, что залегающие в подощве четвертичного разреза базальные тиллы не могли создать значительного барьерного эффекта для процессов дегазации. Синхронно с дегляциацией происходила стадийная аккумуляция осадочного материала в Южно-Новоземельском желобе при участии подводных течений и в результате таяния ледниковых масс. Накапливавшиеся толщи ледниковоморских осадков прорабатывались поднимающимися флюидами. Образование газовых кратеров происходило непрерывно и с постледниковым осадконакоплением, на что указывает непрерывность вертикальных подводящих каналов без признаков перерыва процесса выноса вещества. Также, по данным высокочастотного акустического профилирования, на исследуемой территории не выявлено погребенных покмарок, что может указывать на непрерывность процесса дегазации. В дальнейшем после полной деградации ледников около 13 тыс. л.н и затем в голоцене происходил следующий этап аккумуляции осадков на функционирующие выходы газа, что приводило к последующему развитию покмарок уже в более молодых отложениях вплоть до настоящего времени. На основе полученных нами материалов можно утверждать, что процесс дегазации покмарок является активным по состоянию на 2021 год.

### выводы

Новые данные о рельефе дна и строении верхней части осадочного разреза Южно-Новоземельского желоба свидетельствуют о продолжающемся сфокусированном подъеме флюидов, приуроченном к зоне крупного регионального разлома (Вашуткино-Талотинского). На дне выявлен флюидогенный рельеф — газовые воронки, прорывающие голоценовые отложения, через ко-

торые на поверхность происходит подъем флюидов в водную толщу, что сопровождается подъемом взвеси со лна.

Пространственная локализация проявлений дегазации, в частности, линейность цепочек газовых воронок, совпадение их ориентировки с направлением основных разрывных нарушений и характер акустических аномалий указывают на тектоническую предопределенность в распространении флюидогенного рельефа на дне и газопроявлений в водной толще. Наиболее интенсивная дегазация отмечается в днище Южно-Новоземельского желоба, где мощность четвертичных осадков достигает 60—65 м.

Процесс дегазации оказывает влияние на современную морскую седиментацию. Так, подъем флюидов приводит к увеличению мутности воды. Под действием придонных течений взвесь выносится на изученном участке в 3СЗ-направлении, в результате чего скорости седиментации на участках дегазации ниже, чем на не затронутых этим процессов участках дна.

Активизация процесса дегазации, по-видимому, была синхронна с периодом снятия ледниковой нагрузки в конце позднего плейстоцена. В послеледниковое время в днище Южно-Новоземельского желоба происходило образование флюидогенного рельефа, которое, по имеющимся данным, продолжается и в настоящее время.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы работы выражают благодарность экипажу 52-го рейса НИС "Академик Николай Страхов" за содействие в осуществлении продуктивных и безопасных морских работ в арктических широтах.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-77-10091 "Закономерности проявления дегазации на Баренцево-Карском шельфе и ее влияние на рельеф и донные отложения".

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Rise L., Bellec. V.K., Chand S., Reidulv B.* Pockmarks in the southwestern Barents Sea and Finnmark fjords. // Norwegian Journal of Geology, 2015. V. 94. P. 263–282.
  - https://doi.org/10.17850/njg94-4-02
- 2. Митяев М.В., Хасанкаев В.Б., Голубев В.А. Желоба Баренцева моря современные каналы транспортировки или ловушки осадочного вещества? // Арктика и Антарктика. 2007. Выпуск 5 (39). С. 72—79.
- 3. Ананьев Р.А., Дмитревский Н.Н., Росляков А.Г., Черных Д.В., Мороз Е.А., Зарайская Ю.А., Семилетов И.П. Использование комплексных акустических методов для мониторинга процессов эмиссии газов на

- шельфе Арктических морей // Океанология. 2022. T. 62. № 1. C. 151–157. https://doi.org/10.31857/S0030157422010014
- 4. Никифоров С.Л., Сорохтин Н.О., Ананьев Р.А., Дмитревский Н.Н., Мороз Е.А., Кокин О.В. Исследования в Баренцевом и Карском морях в 52-м рейсе НИС "Академик Николай Страхов" // Океанология. 2022. Т. 62. № 3. С. 499—501. https://doi.org/10.31857/S0030157422030078
- 5. *Jakobsson M., Mayer L., Coakley B., Dowdeswell J.A., Forbes S., Fridman B., et al.* The international bathymetric chart of the ArcticOcean (IBCAO) version 3.0. // Geophys Res Lett. 2012. https://doi.org/10.1029/2012GL052219
- 6. Казанин Г.С., Павлов С.П., Шлыкова В.В., Ступакова А.В., Норина Д.А., Сауткин Р.С., Суслова А.А. Сейсмо-геологическое строение Печорского и юго-восточной части Баренцева морей на основе интерпретации каркасной сети сейсмических профилей МОВ ОГТ 2Д // Геология и геоэкология континентальных окраин Евразии. Выпуск 3. С. 59—81.
- 7. Государственная геологическая карта масштаба 1:1000000 лист R-38 (40), ВСЕГЕИ 2003.
- 8. *Костин Д.А., Тарасов Г.А.* Четвертичный осадочный чехол Баренцево-Карского бассейна // Геология и геоэкология континентальных окраин Евразии. М.: ГЕОС. 2011. Вып. 3. С. 107—130.
- 9. Эпштейн О.Г., Длугач А.Г., Старовойтов А.В. Важнейшие особенности строения, литологического состава и мощности покрова четвертичных отложений в восточной части Баренцева моря // ДАН. 2019. Т. 485. № 3. С. 331—334. https://doi.org/10.31857/S0869-56524853331-334
- Pepe F., Di Donato V., Insinga D., Molisso F., Faraci C., Sacchi M., Dera R., Ferranti L., Passaro S. Seismic stratigraphy of upper Quaternary shallow-water contourite drifts in the Gulf of Taranto (Ionian Sea, southern Italy) // Marine Geology. 2018. V. 397. P. 79–92.
- 11. Gataullin V., Mangerud J., Svendsen J.I. The extent of the Late Weichselian ice sheet in the southeastern Barents Sea // Global and Planetary Change 31 (1): 453–474.
  - https://doi.org/10.1016/S0921-8181(01)00135-7
- 12. Соколов С.Ю., Мороз Е.А., Агранов Г.Д., Сухих Е.А., Ананьев Р.А., Разумовский А.А., Левченко О.В. Проявления дегазации в верхней части осадочного разреза Печорского моря и ее связь с тектоникой // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2021. Т. 499. № 2. С. 91—96. https://doi.org/10.31857/S268673972108017X

### THE MANIFESTATION OF DEGASSING IN THE SEDIMENTARY COVER AND RELIEF OF THE YUZHNO-NOVOZEMELSKY TRENCH (PECHORA SEA)

E. A. Moroz<sup>a,#</sup>, E. A. Eremenko<sup>a,b</sup>, A. P. Denisova<sup>a</sup>, A. D. Mutovkin<sup>c</sup>, and R. A. Ananiev<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Geological Institute Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
<sup>b</sup>Institute of Geography Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
<sup>c</sup>Institute of Oceanology Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: morozzea@gmail.com

Presented by Academician of the RAS K.E. Degtyariov April 27, 2023

The results of detailed geological and geomorphological studies in the waters of the Pechora Sea using a complex of hydroacoustic methods in the 52 cruise of the R/V "Academic Nikolaj Strakhov" revealed numerous gas funnels (pockmarks) at the bottom of the Yuzhno-Novozemelsky trench. These forms are widespread on most of the bottom of the Barents Sea, while on the Pechora shelf there is very little information about their distribution. Analysis of seismoacoustic sections at the sites of development of gas funnels showed the presence of vertical chimneys in unconsolidated sediments of the Yuzhno-Novozemelsky trench, through which gas rises to the bottom surface and its release into the water column with the formation of negative landforms, which is accompanied by churning bottom sediments.

Keywords: pockmarks, degassing, Pechora Sea, seismoacoustics, multibeam

### **———— ГЕОЛОГИЯ**

УДК 550.93:552.4 (551.72)

# АРКОЗОВЫЕ ПЕСЧАНИКИ КЕБЕКТИНСКОЙ СЕРИИ УГУЙСКОГО ГРАБЕНА (АЛДАНСКИЙ ЩИТ): ВОЗРАСТ, ИСТОЧНИКИ И ОБСТАНОВКИ НАКОПЛЕНИЯ

© 2023 г. В. П. Ковач<sup>1,\*</sup>, член-корреспондент РАН А. В. Самсонов<sup>2</sup>, член-корреспондент РАН А. Б. Котов<sup>1</sup>, Е. Б. Сальникова<sup>1</sup>, Е. В. Адамская<sup>1</sup>, В. В. Бортников<sup>1</sup>, А. В. Степанова<sup>3</sup>, К. Г. Ерофеева<sup>2</sup>, Ю. В. Плоткина<sup>1</sup>, А. М. Федосеенко<sup>1</sup>, Т. М. Сковитина<sup>4</sup>

Поступило 02.05.2023 г. После доработки 03.05.2023 г. Принято к публикации 04.05.2023 г.

В статье представлены результаты U—Pb (ID-TIMS)- и U—Th—Pb (LA-ICP-MS)-геохронологических исследований бадделеита из даек долеритов сулуматского комплекса и детритового циркона из красноцветных аркозовых песчаников кебектинской серии Угуйского грабена Алданского щита. Установлено, что кебектинская серия имеет возраст в интервале 2.01—1.87 млрд лет. Источниками сноса пород кебектинской серии являлись архейские (2.92—2.52 млрд лет) магматические и метаморфические комплексы Чаро-Олёкминского геоблока и зоны его сочленения с Западно-Алданским мегаблоком Алданского щита, а также неустановленные на современном эрозионном срезе палеопротерозойские (около 2.01 млрд лет) комплексы. Полученные геохронологические данные не противоречат корреляции терригенных пород кебектинской серии Угуйского грабена и кеменской серии Кодаро-Удоканского прогиба. Накопление аркозовых песчаников кебектинской серии по возрасту коррелируется с оледенениями в Австралии и Швеции (около 1.9—1.8 млрд лет), связанными с формированием суперконтинента Колумбия/Нуна. Также нельзя исключать, что накопление пород Угуйского грабена было связано с поступлением ледникового материала во внутриконтинентальный бассейн растяжения с южного и/или западного (в современных координатах) обрамления Чаро-Олёкминского геоблока на стадии коллапса палеопротерозойского орогена.

*Ключевые слова:* терригенные породы, детритовый циркон, геохронология, кебектинская серия, Угуйский грабен, Алданский щит

DOI: 10.31857/S2686739723600868, EDN: IMMFOY

В западной части Алданского щита широко распространены карбонатно-терригенные отложения удоканского комплекса, которые рассматриваются как гипостратотип нижнего протерозоя Восточной Сибири и Дальнего Востока, и вмещают крупнейшее в мире месторождение медистых песчаников [1, 2]. Они слагают обширный Кодаро-Удоканский прогиб, а также ряд более мелких грабенов (Угуйский, Олдонгсинский, Нижнеха-

нинский и др.) и эрозионных останцов среди архейских гнейсов и гранитоидов (рис. 1). В легенде Государственной геологической карты РФ масштаба 1:1000000 [3] осадочные породы кебектинской серии Угуйского грабена отнесены к позднекарельскому улканскому горизонту и сопоставляются с кеменской серией удоканского комплекса Кодаро-Удоканского прогиба. В то же время уникальная для палеопротерозоя сохранность пород кебектинской серии, практически не претерпевших метаморфизм, петрохимические характеристики, а также особенности геологического строения, рассматриваются многими исследователями как основание для их отнесения к мезо- или неопротерозою [4, 5].

К настоящему времени получены геохронологические данные о возрасте терригенных пород Кодаро-Удоканского прогиба [6–8], тогда как геохронологические данные, позволяющие судить о возрасте терригенных пород кебектинской серии и их источниках, в настоящее время отсут-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия <sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений,

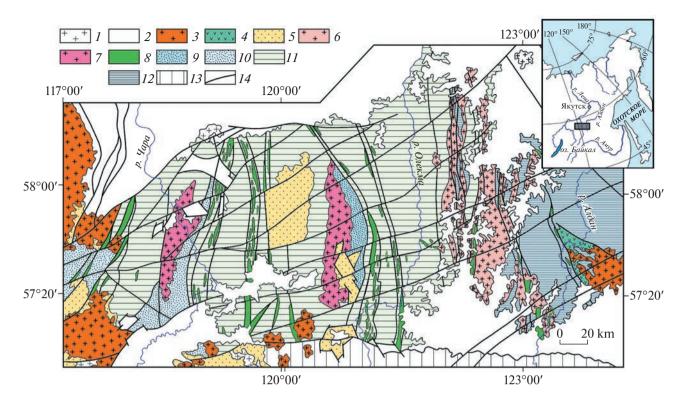
институт геологии руоных месторожовнии, территури и пералогии и геохимии

Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Институт геологии Карельского Научного Центра Российской академии наук, Петрозаводск, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: v.p.kovach@gmail.com



**Рис. 1.** Схематическая геологическая карта западной части Алданского щита (по [11] с дополнениями). I — фанерозойские гранитоиды; 2 — кайнозойские отложения, платформенные отложения палеозоя, мезозоя, нео- и мезопротерозоя; 3 — палеопротерозойские гранитоиды кодарского ( $1876 \pm 4 - 1859 \pm 2$  млн лет; [19]), ничатского ( $1908 \pm 5$  млн лет; [20]) и каменковского ( $2062 \pm 5$  млн лет; [3]) комплексов; 4 — унгринский габбро-диорит-тоналитовый комплекс ( $2016 \pm 5$  млн лет; [11]); 5 — палеопротерозойские толщи удоканского комплекса; 6 — палеопротерозойские-неоархейские гранитоиды нелюкинского комплекса ( $2598 \pm 4 - 2522 \pm 2$  млн лет; [11]); 7 — неоархейские гранитоиды чародоканского комплекса ( $2572 \pm 28$ ,  $2587 \pm 6$ ,  $2608 \pm 15$  млн лет [3, 11]); 8 — раннедокембрийские слабо метаморфизованные осадочные и вулканические породы субганского комплекса; 9 — тоналит-трондьемитовые ортогнейсы оломокитского комплекса и глубоко метаморфизованные осадочные и вулканические породы чарской толщи алданского гранулито-гнейсового метакомплекса; 11 — тоналит-трондьемитовые ортогнейсы олёкминского комплекса; 12 — тоналит-трондьемитовые ортогнейсы западно-алданского комплекса и глубоко метаморфизованные осадочные и вулканические породы чугинской, амедичинской и курумканской толщ алданского гранулито-гнейсового метакомплекса; 13 — зона сочленения Алданского щита и Джугджуро-Становой складчатой области; 14 — разрывные нарушения.

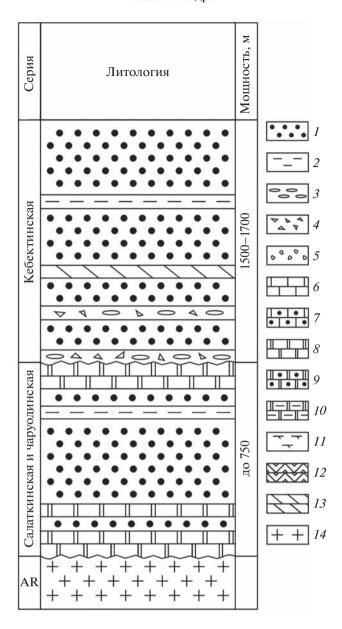
ствуют. Этот пробел призваны восполнить приведенные в статье первые результаты U—Th—Pb (LA-ICP-MS)-геохронологических исследований детритового циркона из красноцветных аркозовых песчаников кебектинской серии Угуйского грабена, а также U—Pb (ID-TIMS)-исследований бадделеита из даек долеритов сулуматского комплекса в южной части грабена.

Угуйский грабен расположен в северо-восточной части Чаро-Олёкминского геоблока Алданского щита (рис. 1). Его площадь составляет около 2100 км². С запада и востока он ограничен Токкинским и Чаруодинским субмеридиональными разломами, а с юга — Кондинским взбросо-надвигом [3]. Выполняющие Угуйский грабен породы залегают с резким угловым несогласием на мезоархейских тоналит-трондьемитовых ортогнейсах олёкминского комплекса и неоархейских гранитоидах.

В разрезе отложений Угуйского грабена выделяют (снизу-вверх) салаткинскую, чаруодинскую и кебектинскую серии (рис. 2) [3]. Породы салаткинской и чаруодинской серий обнажаются в узкой полосе шириной 1.5—2 км вдоль восточного и северо-восточного краев Угуйского грабена. Салаткинская серия (до 525 м) сложена доломитами с линзами песчаников, гравелитов, фангломератов и мергелей, красноцветными песчаниками, пачками переслаивания песчаников, алевролитов, аргиллитов, конгломератов и гравелитов.

Чаруодинская серия (до 500 м) представлена олигомиктовыми и кварцевыми песчаниками с редкими прослоями алевролитов и доломитов, а также пачками переслаивания аргиллитов, алевролитов, песчаников, доломитов, мергелей и углистых аргиллитов.

Основная часть грабена (90% площади) выполнена красноцветными терригенными порода-



**Рис. 2.** Схематическая стратиграфическая колонка для осадочных пород Угуйского грабена по [3]. 1 — песчаники; 2 — алевролиты; 3 — конгломераты; 4 — брекчии; 5 — кремни; 6 — известняки; 7 — песчаники с известковым цементом; 8 — доломиты; 9 — песчаник с доломитовым цементом; 10 — мрамора; 11 — слюдяные сланцы; 12 — филлитовые сланцы; 13 — мергель; 14 — архейские тоналит-трондьемитовые ортогнейсы гранитоиды.

ми кебектинской серии (до 1700 м), которые залегают со структурно-стратиграфическим несогласием и корой выветривания в основании на отложениях салаткинской и чароудинской серий, либо на архейском кристаллическом фундаменте. Толщи кебектинской серии полого погружаются к центру грабена, где имеют субгоризонтальные залегания. В строении кебектинской серии выделяют три пачки (рис. 2) [3]. Нижняя пачка сложена валунно-галечными конгломератами, брекчиями и диамиктитами (до 500 м) [3, 5]. Средняя (до 500 м) и верхняя (до 700 м) пачки сложены красноцветными песчаниками с прослоями сероцвет-

ных песчаников, в том числе медистых, с линзами конгломератов, мергелей, алевролитов, гравелитов, аргиллитов, дресвяников и конгломератовидных песчаников.

Среди песчаников кебектинской серии преобладают красноцветные мелко- и среднезернистые корошо сортированные разности с тонкой полосчатой, местами линзовидно-полосчатой, текстурой, которая обусловлена чередованием разнозернистых прослоев с разным количеством и составом кластогенного материала и карбонатного вещества в цементе. Песчаники содержат редкие

	м) ика				Из	вотопные о		Воз	раст, млн	лет		
№ п/п	Размерная фракция (мкм) и характеристик	Размер фракция и характер U/Pl		$^{206}\mathbf{Pb}/^{204}\mathbf{Pb}^{\mathrm{a}}$	$^{207}\mathrm{Pb}/^{206}\mathrm{Pb}^6$	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb <sup>a</sup>	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U <sup>6</sup>	206 <b>Pb</b> /238U <sup>6</sup>		<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb
1	50-60, 10 з.,	3.21	0.08	341	$0.1127 \pm 2$	$0.0184 \pm 2$	$4.5771 \pm 201$	$0.2944 \pm 10$	0.87	$1745 \pm 8$	$1664 \pm 6$	$1844 \pm 4$
	свкор.											
2	50-60, 12 3.,	3.28	0.003	1828	$0.1135 \pm 1$	$0.0265 \pm 1$	$4.8603 \pm 102$	$0.3105 \pm 6$	0.92	$1795 \pm 4$	$1743 \pm 3$	$1857 \pm 2$
	темно-кор.											
3	40—50, 13 з.,	2.27	0.002	1627	$0.1141 \pm 1$	$0.3120 \pm 1$	$5.1034 \pm 103$	$0.3243 \pm 6$	0.92	$1837 \pm 4$	$1811 \pm 3$	$1866 \pm 1$
	темно-кор.											
4	40—50, 22 з.,	2.69	0.001	5103	$0.1141 \pm 1$	$0.2114 \pm 1$	$5.1177 \pm 101$	$0.3252 \pm 7$	0.95	$1839 \pm 4$	$1815 \pm 3$	$1866 \pm 1$
	свкор.											

**Таблица 1.** Результаты U—Pb (ID-TIMS)-геохронологических исследований бадделеита из лейкодолерита сулуматского комплекса (проба У-172)

слабо окатанные обломки гранитоидов, микропегматитов и гранулированного кварца размером до 5 мм и сложены кварцем с разной степенью окатанности (30-60%), угловатыми зернами полевых шпатов (плагиоклаз — до 40%, микроклин — 20%), мелкими (менее 0.1 мм) чешуйками мусковита (<1%) и гидрослюдистыми минералами (10-15%). Акцессорные минералы представлены цирконом, гранатом, турмалином, апатитом, монацитом, рутилом, ильменитом, гематитом, магнетитом и титаномагнетитом. По химическому составу песчаники также очень близки, имеют низкие химические индексы изменения и выветривания (CIA = =44.5-52.7, CIW = 51.8-60.6) и соответствуют аркозам и лититам. Необходимо отметить однородность красноцветных песчаников по текстурноструктурным особенностям и химическому составу на всей площади Угуйского грабена. Метаморфизм пород Угуйского грабена не превышает начальных ступеней зеленосланцевой фации.

Породы кебектинской серии и окружающие их архейские гнейсы и гранитоиды прорваны субширотным дайковым роем долеритов сулуматского комплекса [3]. Мощность отдельных даек достигает 100 м.

Для геохронологических исследований был выделен бадделеит из лейкодолерита сулуматского комплекса (проба У-172), а также детритовый циркон из красноцветных песчаников кебектинской серии (проба ПТ-1), отобранной из коренных выходов в районе слияния ручьев Тёмный и Малый Усу.

U-Pb-геохронологические исследования бадделеита (ID-TIMS) проведены в ИГГД РАН (г. Санкт-Петербург). Для геохронологических исследований использованы наиболее прозрачные, однородные кристаллы балделеита, подвергнутые многоступенчатому удалению поверхностных загрязнений в спирте, ацетоне, 1 М HNO<sub>3</sub> и 1 M HCl. При этом после каждой ступени зерна промывались особо чистой водой. Химическое разложение бадделеита выполнялось в тефлоновых капсулах, помещенных в резервуар для разложения системы *P*arr, <sup>202</sup>Pb—<sup>235</sup>U-изотопный индикатор добавлялся непосредственно перед разложением. Изотопные анализы выполнены на масс-спектрометре TRITON TI при помощи счетчика ионов. Точность определения U/Pb-отношений и содержаний U и Pb составила 0.5%. Холостое загрязнение не превышало 1-5 пг Pb и 1 пг U. Все ошибки приведены на уровне 2 $\sigma$ .

U-Th-Pb (LA-ICP-MS)-геохронологические исследования детритового циркона выполнены в ИГГД РАН на ICP масс-спектрометре ELEMENT XR, оснащенном системой лазерной абляции NWR-213 с камерой TwoVolumeTwo. Диаметр "пучка" лазера составлял 25 мкм, длительность измерения 100 c (40 c - холостой по газу, <math>60 c абляция). Калибровка производилась с использованием стандарта циркона GJ-1. Для контроля качества данных использовались стандарты циркона 91 500 и Plešovice. Для них в ходе исследований были получены средневзвешенное значение возраста  $1059 \pm 13$  млн лет (2 $\sigma$ , CKBO = 0.26, вероятность = 0.992, n = 13) по отношению  $^{207}$ Pb/ $^{206}$ Pb и  $1064 \pm 14$  млн лет (2 $\sigma$ , CKBO = 0.063, вероятность = 1.000, n = 13) по отношению  $^{206}$ Pb/ $^{238}$ U для циркона 91500, а также средневзвешенное значение возраста 338 ± 4 млн лет  $(2\sigma, CKBO = 0.004, вероятность = 1.000, n = 13)$  по

 $<sup>^*</sup>$  — навеска бадделеита не определялась; Pbc — обычный свинец; Pbt — общий свинец;  $^a$  — измеренные изотопные отношения;  $^6$  — изотопные отношения, скорректированные на бланк и обычный свинец; Rho — коэффициент корреляции ошибок отношений  $^{207}$ Pb/ $^{235}$ U —  $^{206}$ Pb/ $^{238}$ U. Величины ошибок (2 $\sigma$ ) соответствуют последним значащим цифрам.

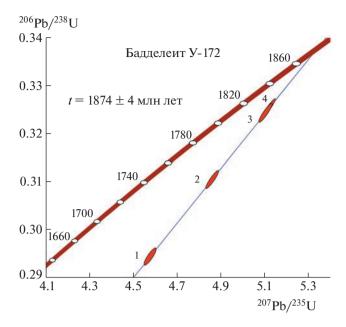


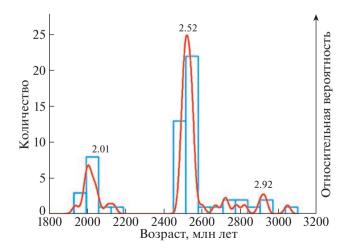
Рис. 3. Диаграмма с конкордией для бадделеита из дайки лейкодолерита сулуматского комплекса.

отношению <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U для стандартного циркона Plešovice. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с данными, полученными U—Pb (CA ID-TIMS)-методом [9]. U—Th—Pb-изотопные отношения рассчитаны в программе GLITTER 4.0 GEMOC [10]. При построении гистограмм, кривых относительной вероятности возрастов и расчете максимумов возрастов принимались во внимание только конкордантные оценки возраста.

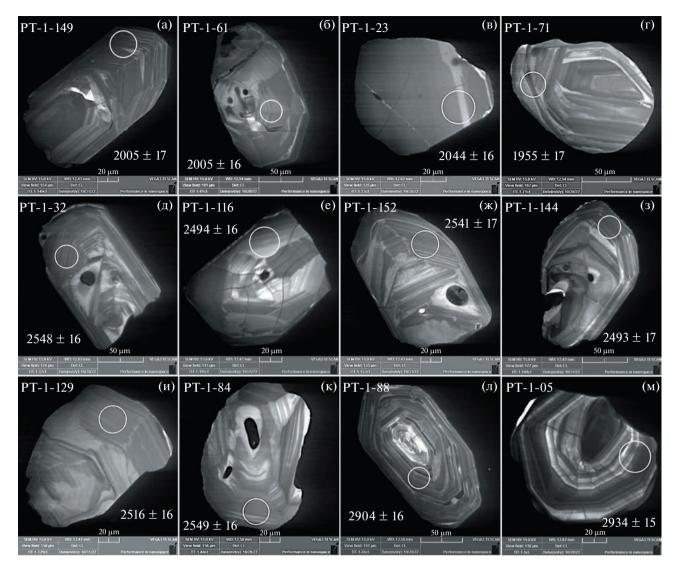
Из среднезернистого лейкодолерита было выделено более 200 зерен бадделеита размером 40— 100 мкм. Бадделеит образует прозрачные и полупрозрачные, как правило, идиоморфные псевдопризматические и пластинчатые кристаллы, цвет которых изменяется от светло- до темно-коричневого. Для U-Pb-геохронологических исследований использованы четыре микронавески (10-22 кристаллов) наиболее "чистого" бадделеита. Как видно из табл. 1 и рис. 3, точки изотопного состава бадделеита аппроксимируются дискордией, верхнее пересечение которой с конкордией соответствует возрасту 1872 ± 4 млн лет (CKBO = 0.061, нижнее пересечение соответствует возрасту 372 ± 79 млн лет). Оценка возраста бадделеита 1874 ± 4 млн лет следует рассматривать как возраст кристаллизации даек сулуматского комплекса.

Для U—Th—Pb (LA-ICP-MS)-геохронологических исследований случайным образом было отобрано 155 зерен циркона из размерной фракции >100 мкм. Из них проанализированы 108 зерен и получено 58 конкордантных оценок возраста. Результаты геохронологических исследований представлены в приложении к статье (ESM\_1).

Полученные конкордантные оценки возраста находятся преимущественно в интервалах 1986-2057, 2491-2559 и 2904-2934 млн лет с максимумами на кривой относительной вероятности возрастов около 2.01 (n=8), 2.52 (n=34) и 2.92 (n=3) млрд лет (рис. 4). Единичные зерна циркона имеют конкордантные возрасты в интервалах 2107-2138 и 2602-2825 млн лет, которые не дают статистически значимых максимумов на кривой относительной вероятности возрастов. Кроме того, для одного зерна циркона получен возраст  $1939 \pm 17$  млн лет и для одного  $-3049 \pm 16$  млн лет.



**Рис. 4.** Гистограмма и диаграмма относительной вероятности возрастов для детритового циркона из песчаников кебектинской серии Угуйского грабена.



**Рис. 5.** Микрофотографии зерен циркона из пробы ПТ-1 песчаника кебектинской серии Угуйского грабена, выполненные на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 TESCAN в режиме катодолюминесценции. Белым кругом показано место анализа. Диаметр круга равен 25 мкм. РТ-1-149 и т.п. — номер пробы и зерна.  $2005 \pm 17$  и т.п. — конкордантный возраст, млн лет.

Циркон с возрастом около 2.01 млрд лет представлен как слабо, так и хорошо окатанными зернами или их обломками с, как правило, хорошо выраженной осцилляторной зональностью (рис. 5 а—г). В кристаллах циркона установлены первичные расплавные и флюидные включения. Морфологические особенности циркона этой возрастной группы свидетельствуют о его магматическом происхождении, а степень сохранности огранки — о проксимальных и дистальных источниках сноса.

Среди зерен циркона с возрастом около 2.52 млрд лет преобладают слабо окатанные субидиоморфные кристаллы и их обломки (рис. 5 д—3), реже встречаются зерна средней и высокой степени окатанности (рис. 5 и, к), что предполагает близлежащие и удаленные источники кластиче-

ского материала. Все исследованные зерна циркона характеризуются хорошо выраженной магматической зональностью, присутствием первичных расплавных и флюидных включений. Также хорошей сохранностью и всеми признаками магматического происхождения обладает циркон с возрастом около 2.92 млрд лет (рис. 5 л, м).

Полученные геохронологические данные свидетельствуют о том, что максимальный возраст накопления терригенных пород кебектинской серии Угуйского грабена равен приблизительно 2.01 млрд лет. Принимая во внимание, что дайки сулуматского комплекса с возрастом  $1874 \pm 4$  млн лет (рис. 3) секут как архейские тоналит-трондыемитовые ортогнейсы олёкминского комплекса, так и песчаники кебектинской серии [3], возраст последних находится в интервале 2.01-1.87 млрд лет.

Геохронологические данные для детритового циркона свидетельствуют о том, что источниками сноса песчаников кебектинской серии являлись преимущественно магматические породы мезоархейского (~2.92 млрд лет), неоархейского (~2.52 млрд лет), а также палеопротерозойского (~2.01 млрд лет) возраста. Морфологические характеристики циркона всех возрастных групп детритового циркона позволяют предполагать преобладание проксимальных источников, хотя приблизительно четвертую часть изученной выборки составляют хорошо окатанные зерна. При этом в пределах погрешности метода различия в возрасте неокатанных и окатанных зерен циркона не устанавливаются.

Источниками циркона с возрастом около 2.92 млрд лет могли являться тоналит-трондьемитовые ортогнейсы и гранитоиды Чаро-Олёкминского геоблока. Примечательно, что получены только три конкордантные оценки возраста в интервале 2904-2934 млн лет и одна конкордантная оценка возраста  $3049 \pm 16$  млн лет, близкая к оценкам возраста около 3 млрд лет, который характерен для наиболее распространенных на современном эрозионном срезе тоналит-трондьемитовых ортогнейсов и гранитоидов олёкминского комплекса [11], что, возможно, связано с малым количеством изученных образцов.

Гранитоиды нелюкинского комплекса с возрастом  $2522 \pm 2 - 2398 \pm 4$  млрд лет установлены в зоне сочленения Чаро-Олёкминского геоблока и Западно-Алданского мегаблока Алданского щита [11]. В то же время обращает на себя внимание редкость оценок возраста в интервале 2.60 - 2.78 млрд лет (рис. 4), типичных для гранитов Атипа чародоканского и ханинского комплексов, которые широко развиты в обрамлении Угуйского грабена и, возможно, подстилают слагающие его осадочные породы [3, 11].

Магматические породы с возрастом около 2.01 млрд лет в Чаро-Олёкминском геоблоке Алданского щита в настоящее время не установлены. Источниками детритового циркона такого возраста в песчаниках Угуйского грабена могли являться кислые метавулканиты зеленокаменных поясов зоны сочленения Чаро-Олёкминского геоблока и Западно-Алданского мегаблока (2051 ±  $\pm 28 - 2055 \pm 18$  млн лет; [12]), метавулканиты федоровской толщи ( $2006 \pm 3$  млн лет; [13]), габбродиорит-тоналитовые интрузии унгринского комплекса (2016  $\pm$  5 млн лет; [11]), тоналит-трондьемитовые ортогнейсы (2011  $\pm$  2 млн лет) и синтектонические субщелочные диориты и кварцевые диориты тимптонского комплекса (1993 ± 1 млн лет; [11]), а также гранитоиды каменковского комплекса ( $2062 \pm 5$  млн лет; [3]) Западно-Алданского мегаблока (рис. 1). Необходимо отметить относительную удаленность этих комплексов от Угуйского грабена, тогда как среди детритового циркона палеопротерозойского возраста преобладают слабо окатанные субидиорфные зерна (рис. 6), что скорее предполагает проксимальные источники сноса. В пользу проксимальных источников свидетельствуют незрелый характер песчаников, сложенных преимущественно слабо окатанными обломками пород, кварца и полевого шпата, и низкие химические индексы изменения и выветривания.

Детритовый циркон с возрастом 2.02—1.98 млрд лет установлен в песчаниках чинейской и кеменской серий удоканского комплекса Кодаро-Удоканского прогиба [6, 7]. Для этого циркона характерно преобладание слабо окатанных зерен магматического происхождения, которые характеризуются положительными величинами  $\varepsilon_{Hf}(t)$ от +1.7 до +6.6 и Hf коровыми модельными возрастами  $t_{Hf}(C) = 2.4 - 2.1$  млрд лет. Это, а также Nd изотопные данные [14], позволяют предполагать существование в Чаро-Олёкминском геоблоке или его обрамлении палеопротерозойских окраинно-континентальных и/или энсиалических островодужных комплексов. Также в песчаниках чинейской и кеменской серий распространен циркон с возрастом 2.55-2.38 млрд лет, который сопоставим с возрастом детритового циркона из песчаников Угуйского грабена и возрастом гранитоидов нелюкинского комплекса [11]. Полученные геохронологические данные не противоречат корреляции терригенных пород кебектинской серии Угуйского грабена и кеменской серии Кодаро-Удоканского прогиба.

Вопросы обстановок накопления песчаников кебектинской серии Угуйского грабена являются предметом дискуссий. Предполагается, что их накопление происходило в сублиторальной и умеренно глубоководной части шельфа эпикратонного бассейна [15], в континентальных условиях (континентальная или позднеорогенная моласса) [2], в обстановках рифтогенеза [5]. В последней работе предполагается существенная роль ледникового переноса в накоплении кебектинской серии и считается, что это ледниковое событие было связано с глобальным оледенением Рэпитен (717-662 млн лет; [16]). В соответствии с полученными геохронологическими данными оно имело место в интервале 2.01–1.87 млрд лет, по возрасту коррелируется с событиями около 1.9—1.8 млрд лет в Австралии и в Швеции и отвечает А-типу оледенений [17], связанных с формированием суперконтинента Колумбия/Нуна. Кроме того, можно предположить, что накопление базальных частей разреза Угуйского грабена происходило в межгорных впадинах и не было связано с глобальным оледенением. Также нельзя исключать поступление ледникового материала во внутриконтинентальный бассейн растяжения

на стадии коллапса палеопротерозойского орогена [18]. Учитывая морфологические характеристики детритового циркона этого возраста из песчаников Кодаро-Удоканского прогиба и Угуйского грабена, предполагающие проксимальные источники сноса, можно предполагать поступление терригенного материала с южного и/или западного (в современных координатах) обрамления Чаро-Олёкминского геоблока.

### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-17-00164; геохронологические исследования) и НИР ИГГД РАН FMUW-2022-0003. Экспедиционные работы и сбор каменного материала были проведены при технической и финансовой поддержке компании ООО "Нерюнгри Металлик".

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Салоп Л.И*. Геология Байкальской горной области. Т. 1. М.: Недра. 1964. 515 с.
- 2. *Федоровский В.С.* Стратиграфия нижнего протерозоя хребтов Кодар и Удокан. М.: Наука. 1972. 130 с.
- 3. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Серия Алдано-Забайкальская. Лист О-51 Алдан. Объяснительная записка. СПб.: ВСЕГЕИ, 2015. 365 с.
- 4. *Сочава А.В.* Петрохимия верхнего архея и протерозоя запада Витимо-Алданского щита. Л.: Наука, 1986. 142 с.
- 5. Латышева И.В., Шацилло А.В., Рудько Д.В., Федюкин И.В. Базальные горизонты кебектинской серии Угуйского грабена: проблема происхождения и возраста // Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту). Материалы научной конференции. Вып. 16. Иркутск: ИЗК СО РАН, 2018. С. 159—162.
- 6. Ковач В.П., Котов А.Б., Гладкочуб Д.П., Толмачева Е.В., Великославинский С.Д., Гороховский Б.М., Подковыров В.Н., Загорная Н.Ю., Плоткина Ю.В. Возраст и источники метапесчаников чинейской подсерии (Удоканская серия, Алданский щит): результаты U—Th—Pb геохронологического (LA-ICP-MS) и Nd изотопного изучения // ДАН. 2018. Т. 482. № 2. С. 1138—1141.
- 7. Ковач В.П., Котов А.Б., Гладкочуб Д.П., Скляров Е.В., Гороховский Б.М., Великославинский С.Д., Толмачева Е.В., Плоткина Ю.В., Ван К.-Л., Ли Х.-Я. Возраст и природа источников сноса метапесчаников кеменской подсерии удоканской серии (Алданский щит): результаты U-Th-Pb геохронологических и Lu-Hf изотопных исследований детритовых цирконов // Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту): Материалы совещания.

- Вып. 16. Иркутск: Институт земной коры CO PAH, 2018. С. 120—121.
- 8. Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Ковач В.П., Великославинский С.Д., Скляров Е.В., Гладкочуб Д.П., Ларин А.М., Толмачева Е.В., Федосеенко А.М., Плоткина Ю.В. Верхняя возрастная граница формирования протолитов метаосадочных пород нижней части разреза удоканской серии (Алданский щит) // ДАН. 2018. Т. 479. № 4. С. 412—416.
- Horstwood M.S.A., Košler J., Gehrels G., Jackson S.E., McLean N.M., Paton Ch., Pearson N.J., Sircombe K., Sylvester P., Vermeesch P., Bowring J.F., Condon D.J., Schoene B. Community-Derived Standards for LA-ICP-MS U-(Th-)Pb Geochronology — Uncertainty Propagation, Age Interpretation and Data Reporting // Geostandards and Geoanalytical Research. 2016. V. 40. P. 311–332.
- Van Achterbergh E., Ryan C.G., Jackson S.E., Griffin W.L. LA-ICP-MS in the Earth sciences - appendix 3, data reduction software for LA-ICP-MS // In: Sylvester, P.J. (Ed.), Short Course Mineralogical Assoc. Canada, St. John's. 2001. V. 29. P. 239–243.
- 11. *Котов А.Б.* Граничные условия геодинамических моделей формирования континентальной коры Алданского щита. Автореф. дисс. ... докт. геол.мин. наук. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2003. 78 с.
- 12. Анисимова И.В., Котов А.Б., Глебовицкий В.А., Сальникова Е.Б., Яковлева С.З., Великославинский С.Д., Загорная Н.Ю. Возрастные границы и продолжительность формирования раннепротерозойских вулканических поясов центральной части Алданского щита // ДАН. 2006. Т. 406. № 3. С. 355—360.
- 13. Великославинский С.Д., Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Ковач В.П., Глебовицкий В.А., Загорная Н.Ю., Яковлева С.З., Толмачева Е.В., Анисимова И.В., Федосенко А.М. Первичная природа, возраст и геодинамическая обстановка формирования протолитов метаморфических пород федоровской толщи, Алданский щит // Петрология. 2006. Т. 14. № 1. С. 25—43.
- 14. Подковыров В.Н., Котов А.Б., Ларин А.М., Котова Л.Н., Ковач В.П., Загорная Н.Ю. Источники и области сноса раннепротерозойских терригенных пород удоканской серии южной части Кодаро-Удоканского прогиба: результаты Sm—Nd изотопно-геохимических исследований // ДАН. 2006. Т. 408. № 2. С. 223—227.
- Миронюк Е.П., Любимов Б.К., Магнушевский Э.Л. Геология западной части Алданского щита. М.: Недра, 1971. 236 с.
- Halverson G.P., Dudas F.O., Maloof A.C., Bowring S.A. Evolution of the <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr composition of Neoproterozoic seawater // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2007. V. 256. P. 103–129.
- 17. *Young G.M.* Precambrian glacial deposits: their origin, tectonic setting, and key role in Earth evolution // In: Menzies J., Van der Meer J.J.M. (Eds.), Past Glacial Environments, 2nd Ed. Amsterdam, Elsevier. 2018. P. 17–45.

20 КОВАЧ и др.

- 18. Гладкочуб Д.П., Мазукабзов А.М., Донская Т.В. Феномен аномально быстрого накопления отложений удоканской серии и формирования уникального Удоканского медного месторождения (Алданский щит, Сибирский кратон) // Геодинамика и тектонофизика. 2020. Т. 14. № 4. С. 664—671.
- 19. Ларин А.М., Котов А.Б., Ковач В.П., Сальникова Е.Б., Гладкочуб Д.П., Саватенков В.М., Великославинский С.Д., Сковитина Т.М., Ризванова Н.Г., Сергеева Н.А., Водовозов В.Ю. Граниты рапакиви кодар-
- ского комплекса (Алданский щит): возраст, источники и тектоническое положение // Петрология. 2021. Т. 29. № 4. С. 339—364.
- 20. Ларин А.М., Сальникова Е.Б., Котов А.Б., Макарьев Л.Б., Яковлева С.З., Ковач В.П. Раннепротерозойские коллизионные и постколлизионные граниты северной части Байкальской складчатой области // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2006. Т. 14. № 3. С. 3—15.

### ARKOSE SANDSTONES OF THE KEBEKTA GROUP OF THE UGUI GRABEN (ALDAN SHIELD): AGE, SOURCES, AND DEPOSITION SETTING

V. P. Kovach<sup>a,#</sup>, Corresponding Member of the RAS A. V. Samsonov<sup>b</sup>, Corresponding Member of the RAS A. B. Kotov<sup>a</sup>, E. B. Salnokova<sup>a</sup>, E. V. Adamskaya<sup>a</sup>, V. V. Bortnikov<sup>a</sup>, A. V. Stepanova<sup>c</sup>, K. G. Erofeeva<sup>b</sup>, Yu. V. Plotkina<sup>a</sup>, A. M. Fedossenko<sup>a</sup>, and T. M. Skovitina<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, St.-Petersburg, Russian Federation

<sup>b</sup>Institute of geology of ore deposits, petrography, mineralogy and geochemistry, Russian Academy of Sciences,

Moscow, Russian Federation

<sup>c</sup>Institute of Geology Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, Russian Federation

<sup>d</sup>Institute of Earth Crust, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: v.p.kovach@gmail.com

The paper presents the results of U-Pb (ID-TIMS) and U—Th—Pb (LA-ICP-MS) geochronological studies of baddeleyite from dolerite dikes of the Sulumat Complex and detrital zircon from red arkose sandstones of the Kebekta Group of the Ugui graben, the Aldan Shield. It has been established that the Kebekta Group have an age of 2.011.87 Ga. The sources of the Kebekta Group deposits were the Archean (2.92–2.52 Ga) igneous and metamorphic complexes of the Chara-Olekma geoblock and the zone of its junction with the West Aldan megablock of the Aldan Shield, as well as unidentified on the present erosion level the Paleoproterozoic (ca. 2.01 Ga) complexes. The obtained geochronological data do not contradict the correlation of terrigenous rocks of the Kebekta Group of the Ugui graben and the Kemen Group of the Kodaro-Udokan trough. The deposition of arkose sandstones of the Kebekta Group correlates in age with the glaciations in Australia and Sweden (ca. 1.9–1.8 Ga) associated with the formation of the Columbia/Nuna supercontinent. It also cannot be ruled out that the deposition of the rocks of the Ugui graben was related to the inflow of glacial material into the intracontinental extensional basin from the southern and/or western (in modern coordinates) framing of the Chara-Olekma geoblock at the stage of collapse of the Paleoproterozoic orogen.

Keywords: terrigenous rocks, detrital zircon, geochronology, Kebekta Group, Ugui Graben, Aldan Shield

### \_\_\_\_\_ ГЕОЛОГИЯ \_\_\_\_\_

УДК 551.72

# НЕОПРОТЕРОЗОЙСКИЕ ДИАМИКТИТЫ СРЕДИННОГО ТЯНЬ-ШАНЯ (КЫРГЫЗСТАН): ВОЗРАСТ, ОБСТАНОВКИ НАКОПЛЕНИЯ, ИСТОЧНИКИ СНОСА

© 2023 г. Д. В. Алексеев<sup>1,2,\*</sup>, А. К. Худолей<sup>2</sup>, С. Э. Дюфрэйн<sup>3</sup>, А. В. Кушнарева<sup>2</sup>, Н. В. Брянский<sup>4,5</sup>, А. А. Каримов<sup>4,5</sup>

Представлено академиком РАН К.Е. Дегтяревым 27.04.2023 г. Поступило 27.04.2023 г. После доработки 15.05.2023 г. Принято к публикации 16.05.2023 г.

С целью уточнения возраста и генезиса неопротерозойских диамиктитов Срединного Тянь-Шаня были изучены разрезы верхнего докембрия в Сандалашском, Таласском и Чаткальском хребтах. Результаты датирования обломочных цирконов показывают, что отложение диамиктитов происходило в криогении и эдиакарии. Диамиктиты в нижней части шорашуйской свиты представляют тиллиты, накапливавшиеся, по-видимому, в конце криогения в эпоху оледенения Марино (~640-635 млн лет). В верхней части шорашуйской свиты диамиктиты представляют отложения дебрисных и зерновых потоков, ассоциирующих с турбидитами, и имеют негляциальное происхождение; их возраст не древнее раннего эдиакария  $616 \pm 7$  млн лет. Выклинивание шорашуйской свиты в северном направлении и преимущественно южные направления течений в турбидитах указывают, что область поднятий находилась севернее бассейна седиментации. Распределения возрастов обломочных цирконов в изученных образцах характеризуются крупными пиками в интервалах 700-800 и 1800-1900 млн лет и второстепенными пиками около 2400—2500 млн лет и практически идентичны распределениям возрастов в протерозойских отложениях Таримского кратона. Сопоставление изученных толщ с разрезами гор Куруктаг на северо-востоке Тарима позволяет предположить, что диамиктиты нижней части шорашуйской свиты являются аналогами тиллитов Тереэкен, накапливавшихся в конце криогения, а склоновые фации верхней части разреза коррелируются с турбидитами свит Жамокти и Юккенгол раннего эдиакария.

 $\mathit{Ключевые\ c.noвa:}$  обломочные цирконы, U—Pb-датирование, диамиктит, неопротерозой, Срединный Тянь-Шань

DOI: 10.31857/S2686739723600819, EDN: IJPYMA

### **ВВЕДЕНИЕ**

Диамиктиты представляют терригенные осадочные породы, сложенные глинистым или песчаным матриксом, в котором свободно плавают несортированные более крупные обломки, от мелкого гравия до валунов и глыб. К диамиктитам могут относиться как различные ледниковые отложения (морены, продукты разноса плавающими льдами и др.), так и широкий спектр пород негляциального происхождения, включая отложения наземных и подводных дебрисных потоков, лахаров, оползней и олистостромов, а также, в ряде случаев, коры выветривания и импактиты [1]. Диамиктиты ледникового происхождения (тиллиты), накапливавшиеся в эпохи глобальных оледенений позднего докембрия, являются прекрасными маркерами для стратиграфической корреляции вследствие их широкого распространения на различных континентах [2]. Однако обоснование генезиса и возраста пород остается необходимым условием для корректного сопоставления разрезов, идентификации эпох оледенений и реконструкций бассейнов седимента-

В центральной и восточной Азии неопротерозойские диамиктиты развиты на кратонах Тарим

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Геологический институт Российской академии наук, Москва. Россия

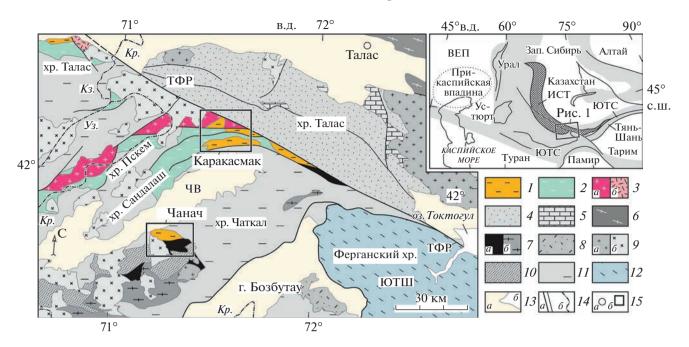
<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Department of Earth and Atmospheric Sciences, University of Alberta, Edmonton, Canada

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: dvalexeiev@mail.ru



**Рис. 1.** Геологическая карта района работ по [8] с изменениями. 1-3 — Срединный Тянь-Шань: 1 — поздненеопротерозойские терригенные толщи, диамиктиты, 2 — кембрийские и ордовикские сланцы, карбонаты, кремни, песчаники, 3 — неопротерозойские граниты (а) и порфироиды (б); 4-5 — Каратау-Таласская зона: 4 — ранненеопротерозойские терригенные толщи, 5 — кембрийские и ордовикские карбонаты; 6 — Северный Тянь-Шань, мезопротерозойские сланцы и гнейсы; 7 — кембрийско-ордовикский Каратерекский офиолитовый комплекс (а) и позднеордовикский Кассансайский метаморфический комплекс (б); 8 — средне-позднеордовикские вулканиты Чаткальско-Атбашинской дуги; 9 — гранитоиды ордовика и силура (а) и девона, карбона и перми (б); 10 — силур; 11 — девон, карбон, пермь; 12 — Южный Тянь-Шань; 13 — мезозой и кайнозой (а), водоемы (б); 14 — разломы (а), государственная граница (б); 12 — города (а), изученные участки (б). На врезке — положение района работ в структуре Урало-Монгольского пояса. Сокращения: ЧВ — Чаткальская впадина, ЮТШ — Южный Тянь-Шань, ТФР — Таласо-Ферганский разлом, Kp. — Кыргызстан, Ks. — Казахстан, Vs. — Узбекистан, ИСТ — Ишим-Срединно-Тянь-Шаньский микроконтинент; ЮТС — Южно-Тянь-Шаньская сутура, ВЕП — Восточно-Европейская платформа.

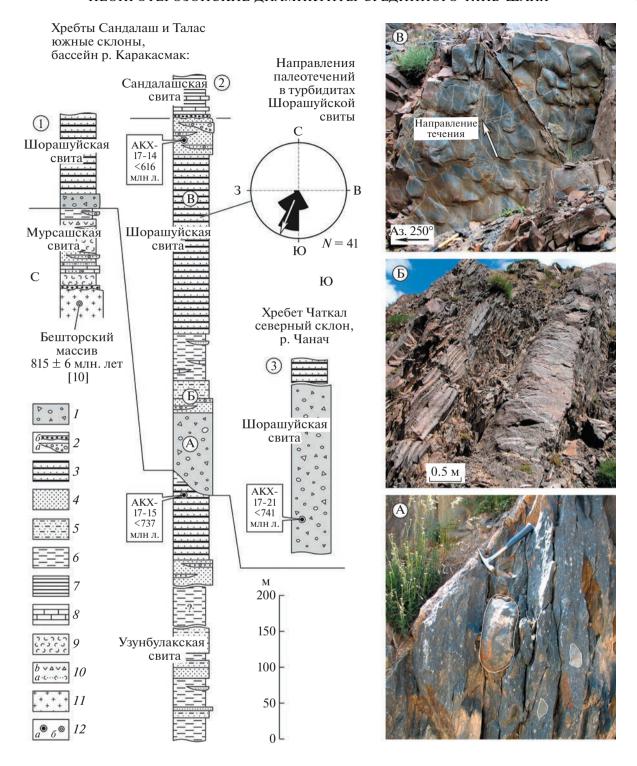
и Янцзы, а также на юге Сибирского кратона и в ряде докембрийских континентальных блоков Центрально-Азиатского Складчатого Пояса (ЦАСП) [2, 3]. В Ишим-Срединно-Тянь-Шаньском микроконтиненте (ИСТ) в западной части ЦАСП (рис. 1, врезка) диамиктиты прослеживаются на расстоянии около 2000 км от гор Улутау в Центральном Казахстане до бассейна р. Сарыджаз в восточной Киргизии [4, 5], однако, несмотря на значительную протяженность толщ, оценки их возраста проводились лишь в единичных пересечениях [6, 7]. С целью уточнения возраста, генезиса и стратиграфической позиции диамиктитов Срединного Тянь-Шаня нами были изучены разрезы неопротерозоя в горном обрамлении Чаткальской впадины – в Сандалашском, Таласском и Чаткальском хребтах (рис. 1).

### СТРАТИГРАФИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

В изученном районе диамиктиты развиты в разрезах шорашуйской свиты [9]. В северной части района, в бассейне р. Каракасмак (рис. 1), выделяются разрезы двух типов. В северной полосе выходов, в приводораздельной части Сандалаш-

ского и Таласского хребтов, разрезы характеризуются сокращенной мощностью. Основание разреза слагают граниты бешторского комплекса, для которых ранее была получена оценка U-Pb (SHRIMP)-возраста  $815\pm 6$  млн лет [10]. На гранитах с размывом и базальными конгломератами лежат терригенные отложения, субщелочные и щелочные вулканиты различного состава и туфы мурсашской свиты ( $\sim 100$  м), сменяющиеся вверх по разрезу диамиктитами ( $\sim 20$  м) и турбидитами шорашуйской свиты (рис. 2-1) [4, 11].

Южнее — в среднем течении р. Каракасмак и прилегающих долинах, разрезы докембрия имеют большую мощность. Основание разреза здесь не вскрыто. В нижней части разреза обнажаются песчаники и сланцы с горизонтами гравелитов и конгломератов, выделяемые как узунбулакская свита [9]. В ее верхней части присутствуют пачки турбидитов. Общая мощность свиты составляет более 500 м [4] (рис. 2—2). Выше согласно лежат диамиктиты нижней подсвиты шорашуйской свиты, иногда выделяемые как самостоятельная аяктерекская свита. Диамиктиты представляют массивные, темно-серые и черные, преимуще-



**Рис. 2.** Строение разрезов верхнего протерозоя в изученном районе (с использованием данных [4]). I — диамиктиты с обломками ледникового происхождения — тиллиты; 2 — пудинговые конгломераты — отложения дебрисных потоков (а) и флювиальные конгломераты (б); 3 — турбидиты; 4 — песчаники; 5 — песчаники и алевролиты; 6 — алевролиты, аргиллиты; 7— углистые и кремнистые сланцы; 8 — известняки; 9 — туфы; 10 — а) туфопесчаники, б) лавобрекчии; 11 — граниты бешторского комплекса; 12 — датированные образцы: а) данная статья, б) по данным других исследователей. Фотографии обнажений шорашуйской свиты на р. Каракасмак: А) диамиктиты с крупными валунами в нижней части свиты, Б) зерновые потоки и турбидиты в средней части разреза и В) подошвенные знаки — слепки борозд размыва в турбидитах верхней части свиты. Буквы в кружках обозначают положение фотографий на колонке 2.

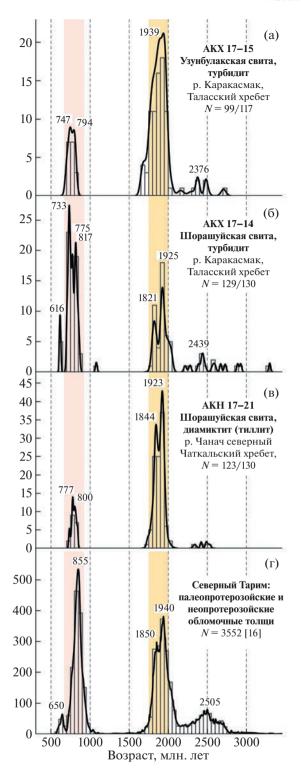


Рис. 3. Графики плотности вероятности и гистограммы распределения возрастов обломочных цирконов в породах (а) узунбулакской и (б, в) шорашуйской свит Срединного Тянь-Шаня (эта статья), и (г) в протерозойских толщах северного Тарима [16]. Числами обозначены возрасты максимумов, рассчитанные в программе Age Pick. N — число анализов, вынесенных на диаграмму, и общее число датированных зерен в образце.

ственно мелкообломочные пудинговые конгломераты, содержащие единичные валуны и глыбы размером до 0.5—1.5 м (рис. 2 а). Они слагают однородные пачки, варьирующие по мощности от 10—20 до 300 м, реже — линзовидные тела, чередующиеся с песчаниками. В гальках преобладают гранитоиды, гнейсы, песчаники и карбонатные породы. Описаны обломки клиновидной и утюгообразной формы со штриховкой на гранях, характерные для ледниковых отложений [4].

Верхняя часть шорашуйской свиты сложена турбидитами общей мощностью более 500-600 м. В турбидитах характерны градационная слоистость, последовательности Боума с подразделениями А-В, А-В-С и А-С, и эрозионные основания ритмов с многочисленными подошвенными знаками — слепками борозд размыва (рис. 2 в). Отмечаются мошные пласты массивных и гралационно-слоистых песчаников и линзы пудинговых конгломератов, представляющие отложения зерновых и дебрисных потоков соответственно. Пудинговые конгломераты содержат редкую, как правило, хорошо окатанную гальку и единичные валуны размером до 30-40 см. Угловатые обломки с ледниковой штриховкой на этом уровне не встречены.

Верхняя граница свиты проводится в основании карбонатов, кремнистых и углеродистых сланцев вышележащей сандалашской свиты, содержащей фаунистические остатки нижнего кембрия [9]. Маломощный пласт мелкогалечного флювиального конгломерата, локально развитый в основании сандалашской свиты, свидетельствует о стратиграфическом перерыве между шорашуйской и сандалашской свитами. В северозападном направлении шорашуйская свита выклинивается, и в Пскемском хребте (рис. 1) сандалашская свита ложится на вулканиты, сопоставимые с породами мурсашской свиты [4].

В южной части района – на северных склонах хр. Чаткал в долине р. Чанач (рис. 1), породы шорашуйской свиты слагают тектонический блок. граничащий на севере с конгломератами и песчаниками неопределенного возраста и на юге - с породами кембрийско-ордовикского офиолитового массива Каратерек [12]. Диамиктиты представлены мелкообломочными пудинговыми конгломератами с относительно редкой галькой и единичными валунами, рассеянными в матриксе черного массивного алевро-аргиллита. Мощность толщи диамиктитов составляет несколько сотен метров, но не может быть точно измерена из-за деформаций, рассланцевания, и отсутствия слоистости. Как и в районе р. Каракасмак, верхи разреза шорашуйской свиты сложены турбидитами [4] (рис. 2-3).

Ранее полученные геохронологические данные позволяют оценить максимальный возраст

шорашуйской свиты как ~815 млн лет по возрасту нижележащих гранитов [10] и наиболее молодых обломочных цирконов, датированных в нижней части разреза свиты [7]. Минимальный возраст свиты определяется залеганием на ней фаунистически охарактеризованных пород нижнего кембрия [9].

### МАТЕРИАЛ, МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Для изучения обломочных цирконов с целью обоснования возраста диамиктитов было отобрано три образца, из них два в долине р. Каракасмак и один – в долине р. Чанач (рис. 1). В долине р. Каракасмак, образец АКХ-17-15 (42°08'09.6" с.ш. 71°33′11.4" в.д.) отобран в кровле узунбулакской свиты непосредственно ниже диамиктитов и образец АКХ-17-14 (42°09′00.2" с.ш. 71°32′00.7" в.д.) отобран в верхних горизонтах шорашуйской свиты. Оба образца представляют средне-крупнозернистые полимиктовые песчаники из турбидитовых ритмов (рис. 2-2). Образец АКХ-17-21 (41°46′44.3″ с.ш. 71°17′43.5″ в.д.), отобранный в долине р. Чанач, представляет массивный, мелко-среднезернистый песчаник из матрикса мелкообломочного диамиктита в нижней части шорашуйской свиты (рис. 2-3).

Обработка образцов и выделение цирконов проводились в ИГГД РАН по стандартной методике с применением тяжелых жидкостей. U-Pbдатирование цирконов выполнено методом LA-ICP-MS. Цирконы из образцов АКХ-17-14 и АКХ-17-21 датированы в Канадском центре изотопного микроанализа в университете штата Альберта (Эдмонтон, Канада) на масс-спектрометре ICAP-Q с лазером New Wave UP-213. Цирконы из образца АКХ-17-15 датированы в ЦКП "Геодинамика и геохронология" Института земной коры СО РАН (Иркутск) с использованием масс-спектрометра Agilent 7900 с эксимерным лазером Analyte Excite. В образцах АКХ-17-14 и АКХ-17-21 было датировано по 130 зерен и в образце АКХ-17-15 датировано 117 зерен. В дальнейшем анализе и при построении диаграмм рассматривались только результаты с дискордантностью менее 10% и не требующие поправок на обыкновенный свинец. Значения возраста рассчитывались по отношению  $^{207}$ Pb/ $^{206}$ Pb и  $^{206}$ Pb/ $^{238}$ U для цирконов с возрастами более и менее 1 млрд лет соответственно. Результаты датирования представлены на диаграммах плотности вероятности (Probability Density Plots – PDP) (рис. 3 а, 6, в), где также обозначены возраста всех статистически значимых максимумов, рассчитанных в программе AgePick [13] и образованных тремя и более зернами. Максимальный возраст седиментации (тахіmum depositional age - MDA) оценивался по возрасту наиболее молодого пика и среднему значению возрастов наиболее молодых зерен, перекрывающихся в пределах ошибки  $2\sigma$  [14].

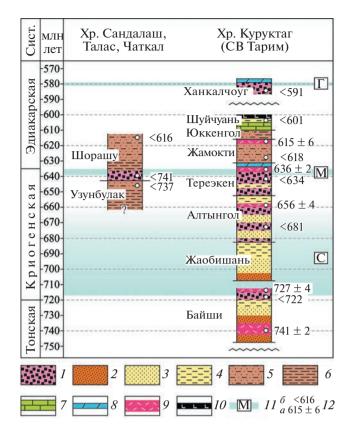
В образце АКХ-17-15 из кровли узунбулакской свиты, возрасты 99 зерен, вынесенные на диаграмму (рис. 3 a), варьируют от  $701 \pm 40$  до  $2707 \pm$  $\pm$  63 млн лет и образуют три группы: 1) ранненеопротерозойскую 701-823 млн лет (17 зерен) с пиками на 747 и 794 млн лет, 2) позднепалеопротерозойскую 1661-2040 млн лет (75 зерен) с доминирующим пиком на 1939 млн лет и 3) раннепалеопротерозойскую 2303-2385 млн лет (3 зерна) с пиком на 2376 млн лет. Единичные зерна, не входящие в группы, имеют возрасты 2159, 2481, 2493 и 2707 млн лет. Возраст наиболее молодого пика и средний возраст наиболее молодых зерен совпадают в пределах погрешности и составляют около 747 и 736  $\pm$  16 млн лет соответственно.

В образце АКХ-17-14 из верхней части шорашуйской свиты возрасты 129 зерен, вынесенные на диаграмму (рис. 3 б), варьируют от  $609 \pm 13$  до  $3298 \pm 25$  млн лет и образуют четыре группы: 1) эдиакарскую 609-623 млн лет (5 зерен) с пиком на 616 млн лет, 2) ранненеопротерозойскую 703— 864 млн лет (64 зерна) с пиками на 733, 775 и 817 млн лет, 3) позднепалеопротерозойскую 1794-2044 млн лет (45 зерен) с пиками на 1821 и 1925 млн лет и 4) архей-палеопротерозойскую 2386-2597 млн лет (7 зерен) с пиком на 2439 млн лет. Помимо этих групп, единичные зерна имеют возрасты 1080, 2216, 2279, 2671, 2728, 2889, 2927 и 3298 млн лет. Возраст наиболее молодого пика и средний возраст наиболее молодых зерен, совпадающие в данном случае, определяют максимальный возраст седиментации как ранний эдиакарий  $616 \pm 7$  млн лет.

В образце АКХ-17-21 из матрикса диамиктита в нижней части шорашуйской свиты, возрасты 123 зерен варьируют от  $731 \pm 14$  до  $2525 \pm 40$  млн лет и образуют две группы: 1) ранненеопротерозойскую 731-841 млн лет (18 зерен) с пиками на 777 и 800 млн лет и 2) позднепалеопротерозойскую 1736-2019 млн лет (101 зерно) с пиками на 1844 и 1923 млн лет. Также четыре зерна имеют возрасты 2339, 2422, 2486 и 2525 млн лет (рис. 3 в). Средний возраст трех наиболее молодых зерен составляет  $741 \pm 32$  млн лет и возраст наиболее молодого пика 777 млн лет.

#### ОБСУЖДЕНИЕ

Широкое развитие турбидитов в разрезах, вмещающих диамиктиты в изученном районе (рис. 2-2), указывает на склоновые обстановки седиментации. В нижней части шорашуйской свиты диамиктиты содержат обломки клиновидной и утюгообразной формы с характерной штриховкой на гранях, свидетельствующей об их лед-



**Рис. 4.** Корреляция разрезов верхнего протерозоя Срединного Тянь-Шаня и хребта Куруктаг на северовостоке Тарима. 1 — диамиктиты; 2 — континентальные обломочные фации; 3—4 — мелководно-морские фации: 3 — песчаники, 4 — алевролиты и аргиллиты; 5—6 — глубоководные фации: 5 — песчаники и алевролиты, турбидиты, 6 — алевролиты и аргиллиты; 7 — известняки; 8 — доломиты (cap dolomite); 9 — эффузивы смешанного состава; 10 — базальты; 11 — эпохи оледенений: C — Стерт (Sturtian), M — Марино (Marinoan),  $\Gamma$  — Гаскье (Gaskiers); 12 — U—Pb-оценки возрастов по цирконам: а) вулканических пород и 6) осадочных пород. Разрез неопротерозойских отложений хр. Куруктаг по [16, 17, 19, 20].

никовом происхождении [4]. Практически полное отсутствие стратификации и значительная мощность пачек, достигающая первых сотен метров, предполагают, что эти отложения, по крайней мере отчасти, могут представлять донные или краевые ледниковые морены, накапливавшиеся в субаквальных условиях. Однако близкие по составу отложения могут формироваться также дебрисными потоками, переотлагавшими обломочный материал ледникового происхождения [1, 15]. С учетом преобладания склоновых фаций в изученных разрезах, второй вариант интерпретации представляется более вероятным. В верхней части шорашуйской свиты (обр. АКХ 17-14) диамиктиты представляют типичные отложения гравитационного массопереноса — дебрисные потоки, локализующиеся в отчетливо стратифицированном турбидитовом разрезе. Данные в пользу их ледникового происхождения отсутствуют.

Уменьшение мощности шорашуйской свиты в северном направлении до полного выклинивания в Пскемском хребте (рис. 1) [4] предполагает. что осадочный бассейн граничил на севере с областью поднятий. О региональном уклоне к югу свидетельствуют также индикаторы течений в турбидитах, указывающие на транспортировку обломочного материала в южном направлении (средний азимут ЮЮЗ ~200°, диаграмма рис. 2). Область размыва могла нахолиться в прелелах Срединного Тянь-Шаня к северу от Пскемского хребта (рис. 1). Также она могла включать Каратау-Таласскую зону, где отложения криогения и эдиакария отсутствуют, а породы верхнего эдиакария и кембрия трансгрессивно перекрывают отложения тония [16].

Результаты датирования обломочных цирконов показывают, что тиллиты в нижней части шорашуйской свиты имеют возраст не древнее 740 млн лет (обр. AKX-17-15, AKX-17-21), а возраст турбидитов в верхней части свиты (обр. AKX-17-14) не древнее раннего эдиакария  $616\pm7$  млн лет (рис. 3). Высокие скорости седиментации, характерные для склоновых отложений, предполагают, что накопление турбидитов мощностью  $\sim 500-600$  м, слагающих верхнюю часть свиты, могло произойти за время от первых миллионов до 10-20 млн лет. В этом случае возраст тиллитов, в основании свиты, может отвечать концу криогения и эпохе мариноанского оледенения  $\sim 640-635$  млн лет.

Распределения возрастов обломочных цирконов в изученных образцах имеют одинаковые основные пики около 700-800 и 1800-1900 млн лет (рис 3 а, б, в), что свидетельствует о едином источнике обломочного материала. Несколько различающиеся количественные соотношения неопротерозойских и палеопротерозойских цирконов в разных образцах могут отражать как локальные вариации в источнике сноса, так и смешивание разновозрастных зерен в различных пропорциях в процессе транспортировки. Характерной чертой полученных возрастных спектров является практически полное отсутствие датировок в интервале ~900-1600 млн лет. Это фиксирует отсутствие магматизма в области размыва на протяжении всего мезопротерозоя и, в частности, указывает на отсутствие сноса с орогенов гренвильского возраста, где магматические комплексы с возрастами ~1000-1300 млн лет имеют широкое распространение.

Практически идентичные распределения возрастов обломочных цирконов наблюдаются в неопротерозойских отложениях Каратау-Таласской зоны (рис. 1), хр. Большой Каратау и Байконурского синклинория, находящихся севернее района работ, а также в северном Тариме (рис. 3 г) и

северо-западных областях кратона Янцзы [16]. Значительное сходство геологической истории предполагает, что перечисленные области и Срединный Тянь-Шань в позднем докембрии представляли единый континентальный массив. Отложения криогения и эдиакария накапливались в крупных линейных прогибах, возможно, имевших рифтогенную природу [16]. Сравнение изученных толш с отложениями верхнего докембрия гор Куруктаг на северо-востоке Тарима [17, 18] показывает, что ледниковые отложения нижней части шорашуйской свиты, по-видимому, являются аналогами тиллитов Тереэкен (Tereeken), накапливавшихся в эпоху мариноанского оледенения, а склоновые фации верхней части разреза коррелируются с турбидитами свит Жамокти (Zhamokti) и Юккенгол (Yukkengol) раннего эдиакария [17, 19] (рис. 4).

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны А.К. Рыбину — директору и сотрудникам НС РАН в г. Бишкеке за содействие в организации полевых исследований в Тянь-Шане.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена за счет средств РНФ проект № 23-27-00126.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

- Eyles N., Lazorek M. Glacigenic lithofacies sediments in glaciated landscapes // Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Elsevier, 2014. P. 1–12.
- 2. *Чумаков Н.М.* Оледенения Земли. История, стратиграфическое значение и роль в биосфере. Труды ГИН, Вып. 611. Москва: Геос, 2015. 160 с.
- 3. Precambrian Geology of China. Zhai M.G. (ed.). Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2015. 390 p.
- 4. *Королев В.Г., Максумова Р.А.* Докембрийские тиллиты и тиллоиды Тянь-Шаня. Фрунзе: Илим, 1984. 189 с.
- 5. Degtyarev K.E., Yakubchuk A.S., Tretyakov A.A., Kotov A.B., Kovach V.P. Precambrian geology of the Kazakh Uplands and the Tien Shan: An Overview // Gondwana Res. 2017. V. 47. P. 44–75.
- 6. Каныгина Н.А., Летникова Е.Ф., Дегтярев К.Е., Третьяков А.А., Жимулев Ф.И., Прошенкин А.И. Первые результаты изучения обломочных цикронов из позднедокембрийских грубообломочных толщ Улутауского массива (Центральный Казахстан) // ДАН. 2018. Т. 483. № 1. С. 74—77.
- 7. Rojas-Agramonte Y., Kröner A., Alexeiev D.V., Jeffreys T., Khudoley A.K., Wong J., Geng H., Shu L., Semiletkin S.A., Mikolaichuk A.V., Kiselev V.V., Yang J., Seltmann R. Detrital and igneous zircon ages for supracrustal rocks of the Kyrgyz Tianshan and palaeogeographic implications // Gondwana Res. 2014. V. 26. № 3–4. P. 957–974.

- Геологическая карта Киргизской ССР, масштаб 1:500000. Игембердиев С.А. (ред.). Л.: ВСЕГЕИ, 1982.
- 9. Дженчураева А.В., Захаров И.Л., Жуков Ю.В., Гетман О.Ф., Максумова Р.А., Неевин А.В., Ногаева Л.П., Риненберг Р.Е. Стратифицированные образования Кыргызстана. Бишкек: Изд-во КРСУ, 2015. 338 с.
- Konopelko D., Klemd R., Petrov S.V., Apayarov F., Nazaraliev B., Vokueva O., Scherstén A., Sergeev S. Precambrian gold mineralization at Djamgyr in the Kyrgyz Tien Shan: Tectonic and metallogenic implications // Ore Geology Reviews. 2017. V. 86. P. 537–547.
- 11. *Сагындыков К.С.* Строение и состав мурсашской и джетымской серий Срединного Тянь-Шаня // Изв. АН. Кирг. ССР. 1976. № 1. С. 23–29.
- Hegner E., Alexeiev D.V., Messling N., Tolmacheva T.Yu., Willbold M. Cambrian-Ordovician mid-ocean ridge magmatism in the Kyrgyz Middle Tianshan and origin of the Karaterek ophiolite // Lithos. 2022. V. 410–411. P. 106576.
- Gehrels G. Detrital zircon U-Pb geochronology: current methods and new opportunities / Busby C., Azor A. (eds.). Tectonics of Sedimentary Basins: Recent Advances. Chapter 2. Blackwell Publishing, 2012. P. 47–62.
- Dickinson W.R., Gehrels G.E. Use of U-Pb ages of detrital zircons to infer maximum depositional ages of strata: A test against a Colorado Plateau Mesozoic database // Earth Planet. Sci. Lett. 2009. V. 288. P. 115

  125
- Middleton G.V., Hampton M.A. Sediment gravity flows: mechanics of flow and deposition / Middleton G.V., Bouma A.H. (eds.). Turbidites and Deep-Water Sedimentation. SEPM Pacific Section Short Course, Anaheim, CA, 1973. P. 1–38.
- Alexeiev D.V., Khudoley A.K., DuFrane S.A., Glorie S., Vishnevskaya I.A., Semiletkin S.A., Letnikova E.F. Early Neoproterozoic fore-arc basin strata of the Malyi Karatau Range (South Kazakhstan): depositional ages, provenance and implications for reconstructions of Precambrian continents // Gondwana Res. 2023. V. 119. P. 313–340.
- 17. Ren R., Guan S.W., Zhang S.C., Wu L., Zhang H.Y. How did the peripheral subduction drive the Rodinia breakup: Constraints from the Neoproterozoic tectonic process in the northern Tarim Craton // Precambrian Res. 2020. V. 339. P. 105612.
- Zhu G.Y., Chen Z.Y., Chen W.Y., Yan H.H., Zhang P.H. Revisiting to the Neoproterozoic tectonic evolution of the Tarim Block, NW China // Precambrian Res. 2021. V. 352. P. 106013.
- Xu B., Xiao S.H., Zou H.B., Chen Y., Li Z.X., Song B., Liu D.Y., Zhou C.M., Yuan X.L. SHRIMP zircon U—Pb age constraints on Neoproterozoic Quruqtagh diamictites in NW China // Precambrian Res. 2009. V. 168. P. 247—258.
- He J.W., Zhu W.B., Ge, R.F. New age constraints on Neoproterozoic diamictites in Kuruktag, NW China and Precambrian crustal evolution of the Tarim Craton // Precambrian Res. 2014. V. 241. P. 44–60.

### NEOPROTEROZOIC DIAMICTITES OF THE MIDDLE TIANSHAN, KYRGYZSTAN: AGE, DEPOSITIONAL ENVIRONMENTS AND PROVENANCE

D. V. Alexeiev<sup>a,b,#</sup>, A. K. Khudoley<sup>b</sup>, S. A. DuFrane<sup>c</sup>, A. V. Kushnareva<sup>b</sup>, N. V. Bryanskiy<sup>d,e</sup>, and A. A. Karimov<sup>d,e</sup>

<sup>a</sup>Geological Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup>St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation

<sup>c</sup>Department of Earth and Atmospheric Sciences, University of Alberta, Edmonton, Canada

<sup>d</sup>Institute of the Earth's Crust Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russian Federation

<sup>e</sup>A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: dvalexeiev@mail.ru

Presented by Academician of the RAS K.E. Degtyarev April 27, 2023

With the aim to improve our understanding of the age and genesis of the Neoproterozoic diamictites of the Middle Tianshan of Kyrgyzstan, we studied the late Precambrian strata of the Sandalash, Talas and Chatkal Ranges. The results of detrital zircon dating indicate that diamictites were deposited in the Cryogenian and Ediacaran. Diamictites in the lower part of the Shorashu Formation comprise tillites and were likely deposited during the Marino glaciation ca 640-635 Ma. Diamictites in the upper part of the Shorashu Formation represent debris flows and grain flows associated with turbidites and, apparently, have non-glacial origin; their age is not older than the early Ediacaran  $616\pm7$  Ma. The pinching out of the Shorashu Formation to the north and the predominantly southerly directions of sediment transport in turbidites indicate that a non-depositional uplift located north of the basin. The distributions of detrital zircon ages in the studied samples are characterized by large peaks at 0.7-0.8 and 1.8-1.9 Ga and small peaks at ca 2.4-2.5 Ga and are almost identical to the age distributions in the Proterozoic sediments of the Tarim Craton. Comparison of the studied strata with key sections of the Kuruktag Range in the NE Tarim suggests that the diamictites of the lower part of the Shorashu Formation are analogues of late Cryogenian Tereeken tillites, and the slope facies of the upper part of the section are analogues of the early Ediacaran turbidites of the Zhamokti and Yukkengol Formations.

Keywords: detrital zircons, U-Pb dating, diamictite, Neoproterozoic, Middle Tianshan

### —— ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ——

УДК 553.41/552.32/550.93

# ДЛИТЕЛЬНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ МАГМАТОГЕННО-РУДНОЙ СИСТЕМЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЗОЛОТА МУРУНТАУ (ЗАПАДНЫЙ УЗБЕКИСТАН, ТЯНЬ-ШАНЬ): СВИДЕТЕЛЬСТВО ИЗОТОПНОГО U—РЬ-ВОЗРАСТА ЦИРКОНА (МЕТОД LA-ICP-MS) ИЗ ГРАНИТОИДОВ САРДАРИНСКОГО (САРЫКТИНСКОГО) ПЛУТОНА

© 2023 г. С. Г. Соловьев<sup>1,\*</sup>, С. Г. Кряжев<sup>2</sup>, Л. В. Семенова<sup>3</sup>, Ю. А. Калинин<sup>3</sup>, акалемик РАН Н. С. Бортников<sup>1</sup>

> Поступило 20.02.2023 г. После доработки 05.05.2023 г. Принято к публикации 12.05.2023 г.

Впервые выполнены определения изотопного U-Рb-возраста (методом LA-ICP-MS) циркона из гранодиоритов-гранитов Сардаринского (Сарыктинского) интрузивного массива в районе гигантского Аи-месторождении Мурунтау в Западном Тянь-Шане (Узбекистан). В единой пробе цирконов установлены три группы кристаллов, значения конкордантного U-Pb-возраста которых составляют  $322.0 \pm 3.7$  млн лет (СКВО = 3.1, 4 зерна циркона),  $301.6 \pm 2.1$  млн лет (СКВО = 0.17, 11 зерен циркона) и  $289.5 \pm 4.9$  млн лет (СКВО = 0.98, 2 зерна циркона). Полученный разброс значений изотопного возраста может быть объяснен с использованием модели последовательной кристаллизации разных генераций циркона в разноглубинных магматических очагах и их последующего захвата при дифференциации/кристаллизации новых порций магмы. При этом обращает внимание довольно близкое соответствие двух (наиболее молодых) возрастных интервалов конкордантным U-Pb-возрастам, ранее опубликованным для цирконов гранитоидных пород непосредственно на месторождении Мурунтау. Последние, таким образом, могут представлять дайковые "отщепления" на соответствующих этапах/стадиях эволюции (прогрессирующей дифференциации) более глубоких очагов гранитоидной магмы, более крупные интрузии которой представлены Сардаринским (Сарыктинским) и другими плутонами, обнаженными на некотором удалении от месторождения. В целом полученные более древние изотопные U-Pb-возрасты циркона из гранитоидов Сардаринского (Сарыктинского) плутона (порядка 322 и 302 млн лет соответственно) ближе соответствуют субдукционному этапу, а наиболее молодые цирконы (около 289.5 млн лет) вполне отвечают постколлизионному этапу, проявленным в регионе. Таким образом, зарождение и начальное развитие магматических очагов в районе месторождения Мурунтау могли протекать в субдукционной обстановке, однако финальная дифференциация и кристаллизация гранитоидной магмы завершились уже на пост-коллизионном этапе.

*Ключевые слова:* изотопные U—Pb-исследования, циркон, гранитоиды, Au-месторождение Мурунтау, Западный Тянь-Шань, Узбекистан

**DOI:** 10.31857/S2686739723600972, **EDN:** IOCAST

### **ВВЕДЕНИЕ**

Магматические породы, развитые в районе месторождения золота Мурунтау, в течение дли-

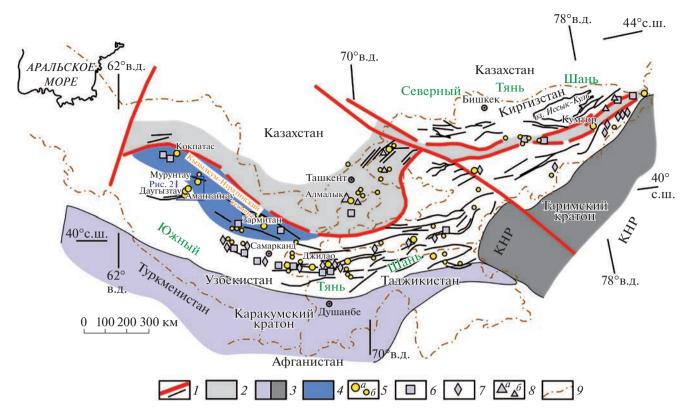
тельного времени были и остаются в фокусе изучения генезиса и эволюции магматогенно-гидротермальной системы этого крупнейшего рудного объекта, резервы и ресурсы которого превосходят 6000 т Au [1—3]. Вместе с этим определения изотопного возраста данных пород, выполненные современными методами, являются сравнительно немногочисленными и довольно противоречивыми несмотря на то, что именно такие определения имеют первостепенное значение в разработке соответствующих моделей формирования и развития этого сложного многоэтапного месторождения.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов, Москва, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: serguei07@mail.ru

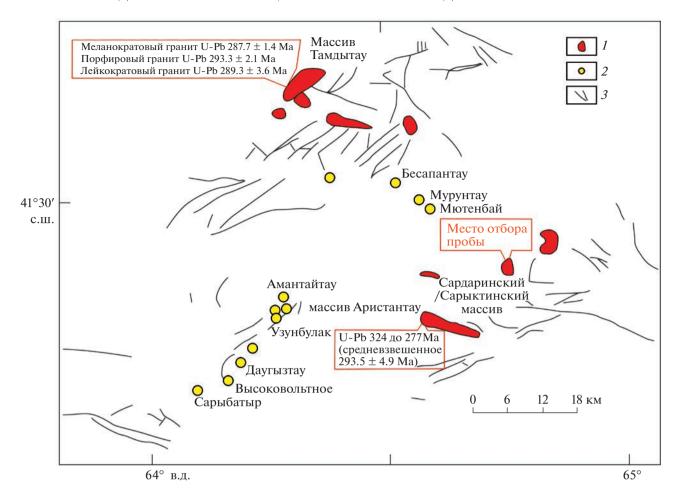


**Рис. 1.** Схема позднепалеозойского металлогенического пояса Тянь-Шаня. 1 — разломы разных порядков, 2 — позднепалеозойская активная континентальная окраина (Срединный Тянь-Шань), 3 — континентальные блоки основания Таримского и Каракумского кратонов, 4 — террейны аккреционного клина, надвинутые на пассивную континентальную окраину с возможным кратонным фундаментом, 5 — главные (a) и второстепенные (a) месторождения золота, a — месторождения вольфрама, a — месторождения олова, a — главные (a) и второстепенные (a) медно-молибденовые и золото-медные порфировые месторождения, a — государственные границы.

Месторождение Мурунтау находится в западной части орогенного металлогенического пояса Тянь-Шаня, который протягивается позлнепалеозойской активной континентальной окраины Казахстано-Тяньшаньского палеоконтинента (рис. 1) ([4] и др.). К этой окраине с юга были аккретированы террейны пассивной окраины Туркестанского палеоокеана, отделявшего указанный палеоконтинент от континентальных массивов Таримского и Каракумского кратонов; закрытие палеоокеана произошло в позднем карбоне. На западе Южного Тянь-Шаня данные террейны формируют Нуратау-Кызылкумский сегмент, в котором неопротерозойские метаморфические толщи перекрыты раннепалеозойскими (ордовик-силурийскими) обломочными и флишевыми отложениями пассивной окраины [5]. В районе месторождения проявлен позднекаменноугольный-раннепермский магматизм, в том числе постколлизионные плутоны и дайки известково-щелочных до субщелочных гранитоидов, а также лампрофиров [1-3, 5-7]. Этот магматизм определяет соответствующий продолжительный этап формирования данного месторождения, хотя лишь ролью магматизма

этот длительный процесс, возможно, не исчерпывается ([8] и др.).

Непосредственно на участке месторождения известны небольшие штоки монцодиоритовмонцонитов (в ряде публикаций описанные как субщелочные диориты-субщелочные кварцевые диориты Мютенбайского и других штоков), дайки кислых пород (кварцевых монцонит-порфиров и монцогранит-порфиров, описанных в ряде публикаций как сиенит- и граносиенит-порфиры), апофизы лейкогранитов-аляскитов более крупного Мурунского массива (вскрытые сверхглубокой скважиной СГ-10 на глубине порядка 4.0-4.2 км), и различные дайки основных и средних пород, в том числе монцогаббро-, монцодиорит-порфиров и лампрофиров. Монцодиоритымонцониты обычно рассматриваются как наиболее ранние породы, при этом они предшествовали железо-магнезиально-калиевым (существенно биотитовым до кварц-полевошпат-биотитовых) метасоматитам с вкрапленным, местами обильным пирротином, но с убогими содержаниями золота. Лейкограниты-аляскиты Мурунского массива пересекают эти метасоматиты и содержат их ксенолиты. Дайки кварцевых монцонит-



**Рис. 2.** Схема размещения крупных интрузивных массивов района месторождения Мурунтау (по [3], данные по возрасту плутонов — по [7]). 1 — интрузивные массивы, 2 — месторождения золота, 3 — разломы.

порфиров и монцогранит-порфиров пересекают ранние, почти безрудные кварцевые жилы, но предшествуют или сопутствуют золоторудным метасоматитам (с обильным калишпатом) главного (раннего) продуктивного этапа. Последние, в свою очередь, предшествуют поздним дайкам основных и средних пород (включая лампрофиры), после внедрения которых были сформированы метасоматиты с обильным альбитом и золотополиметаллической минерализацией.

В районе месторождения Мурунтау, но на удалении от рудных зон, обнажены гораздо более крупные плутоны гранитоидов (рис. 2), породы которых нередко рассматриваются как часть магматической ассоциации данного месторождения, с их возможным соответствием некоторым разновидностям пород (магматических дифференциатов), на самом участке месторождения представленных лишь мелкими штоками и дайками. Для ряда плутонов были получены изотопные U— Pb-возрасты циркона, в частности, для массива A ристантау — 324—277 млн лет (в среднем  $293.5 \pm 4.9$  млн лет), для массива A Тамдытау —  $287.7 \pm 4.9$  млн лет), для массива A Тамдытау —  $287.7 \pm 4.9$  млн лет), для массива A

 $\pm$  1.4 млн лет (меланократовый гранит), 293.3  $\pm$  2.2 млн лет (порфировый гранит) и 289.3  $\pm$  3.6 млн лет (лейкократовый гранит) [7]. Сардаринский (Сарыктинский) плутон гранодиоритов-гранитов выходит на поверхность примерно в 15 км к юго-востоку от месторождения и является ближайшим к нему. Для гранитоидов этого плутона был установлен изохронный Rb—Sr-возраст, составляющий 286.2  $\pm$  1.8 млн лет [9]. Однако изотопные U—Pb-данные по возрасту циркона из пород этого плутона до сих пор отсутствовали, что затрудняло проведение соответствующей корреляции. Авторами впервые восполнен этот пробел.

### ИЗУЧЕННЫЕ ОБРАЗЦЫ

Для изотопного U—Pb-анализа циркона была отобрана проба гранодиорита-гранита из керна поисковой скважины ( $\mathbb{N}$  15) на 40 м глубже эрозионной поверхности. Гранодиориты-граниты Сардаринского (Сарыктинского) плутона — это лейкократовые среднезернистые порфировидные породы, сложенные редким амфиболом (0—5 об. %),

**Таблица 1.** Содержания главных компонентов и элементов-примесей в изученной пробе гранодиоритов-гранитов из Сардаринского (Сарыктинского) массива

мас	c. %	г/т (	ppm)	г/т (ј	ppm)	г/т (ррт)		
SiO <sub>2</sub>	69.42	Ba	617.2	Mo	2.43	Pr	7.02	
$TiO_2$	0.46	Sr	259.0	W	3.15	Nd	27.3	
$Al_2O_3$	14.60	Co	8.18	Cs	6.19	Sm	6.83	
$Fe_2O_3$	1.34	Ni	10.1	Hf	5.23	Eu	1.02	
FeO	2.86	V	50.6	Ta	2.15	Gd	5.90	
MnO	0.05	Cr	28.7	Th	22.6	Tb	0.94	
MgO	0.73	Rb	187.0	U	9.30	Dy	5.03	
CaO	2.37	Be	3.84	Cu	29.3	Но	0.93	
$Na_2O$	4.00	Zr	190.3	Zn	30.2	Er	2.54	
$K_2O$	4.07	Nb	22.4	Pb	28.2	Tm	0.40	
$P_2O_5$	0.10	Y	22.6	La	35.4	Yb	2.45	
LOI	0.95	Sn	5.10	Ce	54.5	Lu	0.31	
Total	100.95							

Анализы породообразующих оксидов выполнены рентгенофлюоресцентным методом, FeO — волюмометрическим методом, рассеянных и редкоземельных элементов — методом ICP-MS в лаборатории ЦНИГРИ.

подчиненным биотитом (5-10 об. %), преобладающими плагиоклазом (30–40 об. %), калишпатом (30-35 об. %) и кварцем (30-35 об. %). Обычно присутствуют крупные (1-3 см в поперечнике)фенокристаллы калишпата (ортоклаза), которые слагают порядка 5-10 об. %. Акцессорные минералы включают титанит, апатит, циркон и рудный минерал. Состав породообразующих компонентов и элементов-примесей пород приведен в табл. 1. Согласно последнему, данные гранитоиды характеризуются повышенными содержаниями K, Ba (617 ppm) и Sr (259 ppm), при умеренно-повышенных содержаниях Rb (187 ppm), Zr (190 ppm) и Nb (22 ppm), заметным обогащением легкими лантаноидами и отчетливым европиевым мини-MVMOM.

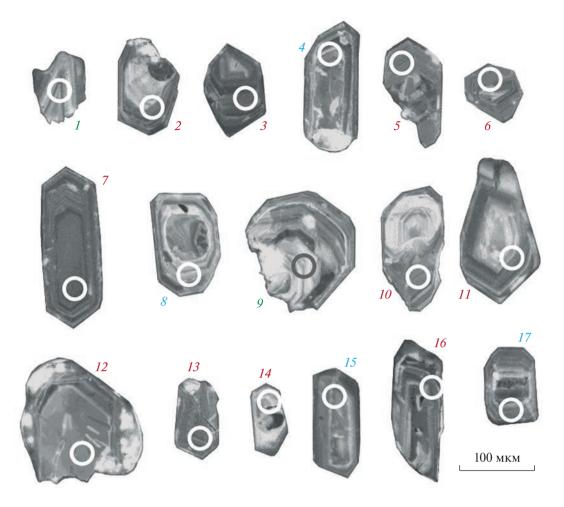
### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Изотопные U—Рb-исследования выделенных кристаллов циркона выполнены в Центре многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН (г. Новосибирск) с помощью масс-спектрометра высокого разрешения Element XR ("Thermo Fisher Scientific") с эксимерной системой лазерной абляции Analyte Excite ("Teledyne Cetac"), оснащенной двухкамерной ячейкой HelEx II. Морфология и внутреннее строение зерен циркона изучены по катодолюминесцентным изображениям. Параметры измерения масс-спектрометра оптимизировали для получения максимальной интенсивности сигнала <sup>208</sup>Pb при минимальном значении <sup>248</sup>ThO+/<sup>232</sup>Th+ (менее 2%), используя стандарт NIST SRM612. Все изме-

рения выполняли по массам <sup>202</sup>Hg, <sup>204</sup>(Pb+Hg), <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb, <sup>232</sup>Th, <sup>238</sup>U. Съемка проводилась в режиме E-scan. Детектирование сигналов проводилось в режиме счета (counting) для всех изотопов, кроме  $^{238}$ U и  $^{232}$ Th (режим triple). Диаметр лазерного луча составлял 30 мкм, частота повторения импульсов 5 Нг и плотность энергии лазерного излучения 3 Дж/см<sup>2</sup>. Данные масс-спектрометрических измерений, в том числе расчет изотопных отношений, обрабатывали с помощью программы "Glitter" [10]. <sup>235</sup>U рассчитывался из  $^{238}$ U на основе отношения  $^{238}$ U/ $^{235}$ U = 137.818 [11]. Для учета элементного и изотопного фракционирования U-Pb-изотопные отношения нормализовали на соответствующие значения изотопных отношений стандартных цирконов Plesovice [12]. Диаграммы с конкордией построены с помощью программы Isoplot [13]. Для контроля качества использован стандартный циркон Temora-2 [14], для которого получен возраст  $413 \pm 3$  млн лет (2 $\sigma$ , n = 9).

#### **РЕЗУЛЬТАТЫ**

Кристаллы циркона в изученной пробе гранодиоритов-гранитов Сардаринского (Сарыктинского) плутона представлены прозрачными светло-розовыми, хорошо ограненными индивидуумами таблитчатой и удлиненно-призматической формы длиной 100—200 мкм с коэффициентом удлинения от 1.5—2 до 3—4 (рис. 3). В СL-изображении в большинстве кристаллов наблюдаются разных размеров незональное ядро призматической формы и тонкозональная оболочка. Изотоп-



**Рис. 3.** Катодолюминесцентные изображения кристаллов циркона из гранодиоритов-гранитов Сардаринского (Сарыктинского) массива. Окружностями обозначены точки, где проводилось изотопное датирование, номера точек соответствуют таковым в табл. 2.

ные U—Pb-анализы были выполнены для 17 зерен циркона (табл. 2, рис. 3), и результаты показывают повышенные содержания Th (248—1314 ppm) и U (1193—8952 ppm), и низкие значения отношения Th/U (0.11—0.30) (табл. 2). Среди 17 проанализированных кристаллов циркона выявлен довольно широкий диапазон значений конкордантного U—Pb-возраста. При этом отчетливо выделяются три генерации минерала, U—Pb-возраста которых составляют  $322.0 \pm 3.7$  млн лет (СКВО = 3.1, 4 зерна),  $301.6 \pm 2.1$  млн лет (СКВО = 0.17, 11 зерен) и  $289.5 \pm 4.9$  млн лет (СКВО = 0.98, 2 зерна) (рис. 4).

### ОБСУЖДЕНИЕ

Установленный диапазон значений U—Pbвозраста может быть интерпретирован с помощью модели последовательной кристаллизации разных генераций циркона в разноглубинных магматических очагах и их последующего захвата при дифференциации и кристаллизации новых порций магмы, с формированием нескольких генераций этого минерала в интрузивных породах [15]. Согласно этой модели, различаются "автокристы" – кристаллы циркона, которые кристаллизуются из финальных (заключительных) и наиболее дифференцированных порций магматического расплава; они характеризуются наиболее молодым возрастом. В отличие от них, "антекристы" - кристаллы циркона, которые кристаллизуются в промежуточных магматических очагах и камерах; они характеризуются несколько более древним возрастом, обусловливающим дисперсию конкордантных U-Pb-возрастов и отвечающим последовательному развитию крупного, долгоживущего очага частично раскристаллизованной магмы ("crystal mush magma") в условиях его застоя или перемещения на более глубинных уровнях земной коры. Наконец, иногда обнаруживаются и "ксенокристы" - кристаллы циркона, захваченные из гораздо более древних пород субстрата при их частичном или полном плавлении.

**Таблица 2.** Результаты U/Pb-изотопных исследований циркона гранодиоритов-гранитов из Сардаринского (Сарыктинского) массива

№	_	жание, <sub>Т</sub>		Изот	опные	отношен	ия		-	Возраст,	, млн лет	Γ	
точки анализа	<sup>206</sup> Pb	U	Th/U	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	10	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	10	Rho	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	2σ	$^{206}{ m Pb}/^{238}{ m U}$	2σ	D, %
1	97	2345	0.21	0.33172	1.5	0.04592	1.2	0.82	291	8	289	7	0.5
2	199	4627	0.15	0.34333	1.4	0.04768	1.2	0.88	300	7	300	7	-0.2
3	389	8952	0.15	0.34622	1.3	0.04808	1.2	0.90	302	7	303	7	-0.3
4	172	3743	0.18	0.37506	1.4	0.05098	1.2	0.87	323	8	321	8	0.9
5	150	3527	0.13	0.34019	1.4	0.04716	1.2	0.86	297	7	297	7	0.1
6	231	5252	0.17	0.35161	1.4	0.04867	1.2	0.88	306	7	306	7	-0.1
7	216	4992	0.19	0.34316	1.4	0.04796	1.2	0.87	300	7	302	7	-0.8
8	79	1700	0.24	0.37509	1.5	0.05105	1.2	0.83	323	8	321	8	0.8
9	50	1193	0.21	0.33204	1.7	0.04583	1.2	0.74	291	9	289	7	0.8
10	191	4368	0.11	0.34996	1.4	0.04826	1.2	0.89	305	7	304	7	0.3
11	151	3475	0.13	0.34416	1.4	0.04807	1.2	0.86	300	7	303	7	-0.8
12	204	4702	0.20	0.34767	1.4	0.04783	1.2	0.86	303	7	301	7	0.6
13	241	5583	0.19	0.34379	1.4	0.04765	1.2	0.87	300	7	300	7	0.0
14	83	1925	0.19	0.34401	1.5	0.04765	1.2	0.80	300	8	300	7	0.0
15	143	3067	0.30	0.37544	1.4	0.05129	1.2	0.86	324	8	322	8	0.4
16	188	4307	0.21	0.35035	1.4	0.04820	1.2	0.86	305	8	304	7	0.5
17	161	3488	0.21	0.37333	1.4	0.05109	1.2	0.85	322	8	321	8	0.3

 $\mathsf{Rho}-\mathsf{ко}$ эффициент корреляции ошибок изотопных отношений.  $\mathsf{D}-\mathsf{дискорд}$ антность.

Соответственно, к "антекристам" в изученных гранодиоритах-гранитах Сардаринского (Сарыктинского) плутона могут быть отнесены кристаллы циркона с U-Pb-возрастами ~322 млн лет и ~302 млн лет, которые, возможно, указывают на существование последовательно кристаллизующегося магматического очага (или серии очагов) гранитоидной магмы на более глубинных уровнях (рис. 5 а). Затем, в условиях внутрикамерной фракционной дифференциации и частичного переплавления, такой более глубокий (периферический) магматический очаг мог отделять порции более дифференцированной магмы на более высокие уровни, где происходила ее окончательная кристаллизация. В таких условиях в изученных породах, захватывающих более древние "антекристы", могли формироваться и "автокристы" – кристаллы циркона с наиболее молодым U-Pbвозрастом ~289 млн лет. Последнее значение близко соответствует Rb-Sr-возрасту изученной породы (~286 млн лет [9]), а также наиболее молодым U-Pb-возрастам других гранитоидных массивов в районе месторождения Мурунтау  $(\sim 293-288 \text{ млн лет } [7]).$ 

Обращает внимание довольно близкое соответствие U-Pb-возрастов двух (наиболее молодых — соответственно, ~302 млн лет и ~289 млн лет) генераций циркона из гранодиоритов-гранитов Сардаринского (Сарыктинского) плутона конкордантным U-Pb-возрастам, ранее опубликованным для монцогранит-порфиров (303.3 ±  $\pm$  3.4 млн лет) и Мурунских лейкогранитов-аляскитов (291.9  $\pm$  2.3 млн лет) на месторождении Myрунтау, хотя надежность последних была поставлена под вопрос из-за высоких содержаний U в цирконе, что было интерпретировано в пользу постмагматического (гидротермального) происхождения этого минерала [7]. Соответственно, небольшие дайки и апофизы гранитоидных пород, развитых на данном месторождении, могут представлять собой дайковые "отщепления" на соответствующих этапах/стадиях эволюции (прогрессирующей дифференциации) разноглубинных очагов гранитоидной магмы, более крупные интрузии которой представлены Сардаринским (Сарыктинским) и другими плутонами, обнаженными на удалении от месторождения (рис. 5 а). Вместе с этим полученные U—Pb-возраста интрузивных пород являются несколько более древними, чем в большинстве своем изотопные опреде-

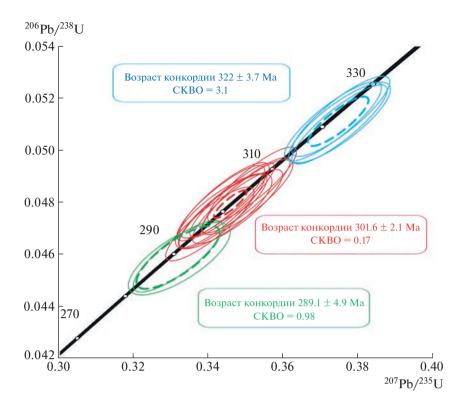
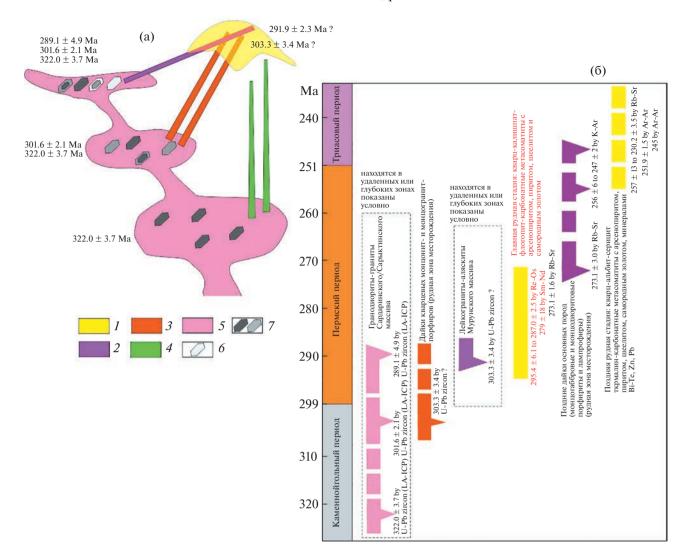


Рис. 4. Диаграмма с конкордией для цирконов из гранодиоритов-гранитов Сардаринского (Сарыктинского) массива. Тонкие сплошные эллипсы — результаты единичных анализов, пунктирные эллипсы соответствуют конкордантным значениям в группах анализов. Погрешности единичных анализов и вычисленных конкордантных возрастов приведены на уровне 2σ.

ления возраста рудоносных метасоматитов и рудных минералов месторождения Мурунтау (рис. 5 б), в частности, таковые, полученные для арсенопирита раннего (?) золоторудного парагенезиса (от  $287.0 \pm 2.5$  млн лет до  $295.4 \pm 6.1$  млн лет по данным Re/Os-метода; [16]), а также таковые для шеелита (279  $\pm$  18 млн лет по данным Sm/Nd-метода; [17]). Серия близких изохронных Rb—Sr-дат (в среднем порядка  $272.6 \pm 3.8$  млн лет) была установлена для кварц-калишпатовых метасоматитов с арсенопиритом, шеелитом и самородным золотом, которые пересекаются дайкой лампрофиров [9]. Таким образом, изотопные возрастные датировки наиболее продуктивных метасоматитов данного месторождения, полученные различными методами, лежат в интервале 295–272 млн лет, что, даже с учетом погрешности методов, совпадает с предполагаемым наиболее поздним этапом кристаллизации гранитоидных пород Сардаринского (Сарыктинского) плутона. С этим согласуется и наложение метасоматитов наиболее продуктивного золотоносного этапа формирования месторождения на дайки монцогранит-порфиров, которые, возможно, являются дериватами несколько более ранних (более глубинных?) очагов гранитоидной магмы.

Для Сардаринского (Сарыктинского) плутона установлено пересечение гранитоидных даек, ассоциирующих с плутоном, поздними дайками основных порфировых пород. Соответственно, такие поздние основные дайки являются более молодыми, что подтверждается определениями их изотопного возраста. В частности, для дайки лампрофиров (керсантитов) был установлен изохронный Rb-Sr-возраст 273.0 ± 3.0 млн лет  $(^{87}Sr/^{86}Sr = 0.7082)$  [9], а для других даек монцодиорит-порфиров и лампрофиров был опубликован K-Ar-возраст (по биотиту) в диапазоне от  $247 \pm 2$  млн лет до  $256 \pm 7$  млн лет [18]. Близкий возраст был установлен для одной из таких даек изотопным  $^{40}$ Ar $^{-39}$ Ar-методом (251.9  $\pm$  1.5 млн лет; [19]), что, однако, было интерпретировано как возраст гидротермальных изменений этой дайки. Эти изменения могут соответствовать более поздней продуктивной (золото-арсенопирит-висмуттеллуридной, или золото-полиметаллической) стадии, связанной с кварц-альбит-серицит-хлоритовыми метасоматитами (рис. 5 б). Для таких существенно альбитовых метасоматитов были получены даты от 257  $\pm$  13 млн лет и 230.2  $\pm$  $\pm$  3.5 млн лет (Rb-Sr-метод; [8]) до 245 млн лет  $(^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}-\text{метод по серициту}; [19]).$ 



**Рис. 5.** Идеализированная модель распределения разных генераций кристаллов циркона (включая "антекристы" и "автокристы") в серии последовательно формирующихся разноглубинных магматических очагов (а) и металлогеническая схема, показывающая изотопные датировки (млн. лет) магматических и гидротермальных этапов формирования месторождения Мурунтау (б). Изотопные данные цирконов магматических пород участка месторождения Мурунтау даны из работ [3, 7, 9, 16, 19]. I — минерализованная зона месторождения Мурунтау, 2 — апофизы и дайки лейкогранитов-аляскитов Мурунского массива, 3 — дайки монцонит- и монцогранит-порфиров, 4 — возможные дайки и штоки менее дифференцированных магматических пород, 5 — Сардаринский (Сарыктинский) массив гранодиоритов-гранитов, 6 — "автокристы" циркона, 7 — более древние "автокристы" и "антекристы" циркона, включая реликты в ядерных частях кристаллов.

Полученные U—Pb-возраста цирконов пород Сардаринского (Сарыктинского) плутона, хорошо коррелирующиеся с послегранитным возрастом главного рудного этапа на месторождении Мурунтау, интересны и в аспекте выяснения позиции потенциально-рудоносного магматизма в истории геодинамической эволюции региона. При этом в целом признается, что в позднем палеозое переход от субдукционного (вызванного конвергенцией Казахстанского и Таримского континентов) к пост-коллизионному этапу произошел в Тянь-Шане в самом начале пермского времени (в ассельском веке ранней перми — по-

рядка 295 млн лет) [20]. Соответственно, с характерным для региона лишь небольшим временным отрывом от собственно субдукционных процессов, в регионе широко проявился раннепермский пост-коллизионный магматизм, датируемый преимущественно возрастом 295—280 млн лет, с внедрением многочисленных плутонов гранитоидов [5, 6]. Поэтому полученные более древние изотопные U—Pb-возрасты циркона из гранитоидов Сардаринского (Сарыктинского) плутона (322 и 302 млн лет) ближе соответствуют субдукционному этапу, а наиболее молодые цирконы (289 млн лет) вполне отвечают пост-коллизион-

ному этапу. Таким образом, зарождение и начальное развитие магматических очагов в районе месторождения Мурунтау протекало в субдукционной обстановке, однако финальная дифференциация и кристаллизация гранитоидной магмы завершились уже на пост-коллизионном этапе. Этому же пост-коллизионному этапу, по-видимому, соответствует и возраст образования основной массы руд золота месторождения Мурунтау. Как следствие, длительная эволюция магматогенно-рудной системы в переходной субдукционной-пост-коллизионной обстановке, возможно, является отличительной чертой данного гигантского месторождения.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны А.В. Тышкевич (ЦНИГРИ) за отбор и подготовку проб цирконов.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке научных программ ИГЕМ РАН (тема № 121041500220-0) и ИГМ СО РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы подтверждают отсутствие у них конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kempe U., Graupner T., Seltmann R., de Boorder H., Dolgopolova A., Zeylmans van Emmichoven M. The Muruntau gold deposit (Uzbekistan): a unique ancient hydrothermal system in the southern Tien Shan // Geoscience Frontiers. 2016. V. 7. P. 495–528.
- Савчук Ю.С., Асадуллин Е.Е., Волков А.В., Аристов В.В. Месторождение Мурунтау: геодинамическая позиция и вариант генетической модели рудообразующей системы // Геология рудных месторождений. 2018. Т. 60. С. 365—397.
- 3. Seltmann R., Goldfarb R., Zu B., Creaser R.A., Dolgopolova A., Shatov V.V. Muruntau, Uzbekistan: The world's largest epigenetic gold deposit // SEG Spec. Publ. 2020. V. 23. P. 497–521.
- 4. Yakubchuk A., Cole A., Seltmann R., Shatov V. Tectonic setting, characteristics and regional exploration criteria for gold mineralization in central Eurasia: the southern Tien Shan province as a key example / Goldfarb R., Nielsen R. (Eds.), Integrated Methods for Discovery: Global Exploration in 21<sup>st</sup> Century. Economic Geology Special Publication. 2020. V. 9. P. 177–201.
- Dolgopolova A., Seltmann R., Konopelko D., Biske Yu.S., Shatov V., Armstrong R., Belousova E., Pankhurst R., Koneev R., Divaev F. Geodynamic evolution of the western Tien Shan, Uzbekistan: insights from U-Pb SHRIMP geochronology and Sr-Nd-Pb-Hf isotope mapping of granitoids // Gondwana Research. 2017. V. 47. P. 76–109.
- 6. Seltmann R., Konopelko D., Biske G., Divaev F., Sergeev S. Hercynian post-collisional magmatism in the context

- of Paleozoic magmatic evolution of the Tien Shan orogenic belt // Journal of Asian Earth Sciences. 2011. V. 42 P. 821–838.
- 7. Kempe U., Seltmann R., Graupne T., Rodionov N., Sergeev S.A., Matukov D.I., Kremenetsky A.A. Concordant U-Pb SHRIMP ages of U-rich zircon in granitoids from the Muruntau gold district (Uzbekistan): Timing of intrusion, alteration ages, or meaningless numbers // Ore Geology Reviews. 2015. V. 65. P. 308—326.
- 8. Bierlein F.P., Wilde A.R. New constraints on the polychronous nature of the giant Muruntau gold deposit from wall-rock alteration and ore paragenetic studies // Australian Journal of Earth Sciences. 2010. V. 57 (6). P. 839–854.
- Kostitsyn Y.A. A Rb-Sr isotope study of the Muruntau deposit: magmatism, metamorphism and mineralization // Geochemistry International. 1996. V. 34. P. 1009–1023.
- Griffin W.L., Powell W.J., Pearson N.J., O'Reilly S.Y. GLITTER: Data reduction software for laser ablation ICP-MS / Sylvester, P. (ed.), Miner. Assoc. of Canada, Short Course Series. 2008. V. 40. P. 307–311.
- 11. *Hiess J., Condon D.J., McLean N., Noble S.R.* <sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U systematics in terrestrial uranium-bearing minerals. // Science. 2012. V. 335. P. 1610–1614.
- 12. *Slama J., Kosler J., Condon D.J., et al.* Plesovice zircon a new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis. // Chemical Geology. 2008. V. 249. № 1–2. P. 1–35.
- 13. *Ludwig K*. User's Manual for Isoplot 3.00. // Berkeley Geochronology Center, Berkeley, CA. 2003. P. 1–70.
- 14. Black L.P., Kamo S.L., Allen C.M., et al. Improved 206Pb/238U microprobe geochronology by the monitoring of a trace-element-related matrix effect; SHRIMP, ID-TIMS, ELA-ICP-MS and oxygen isotope documentation for a series of zircon standards // Chemical Geology. 2004. V. 205. P. 115–140.
- 15. Miller J.S., Matzel J.E., Miller C.F., Burgess S.D., Miller R.B. Zircon growth and recycling during the assembly of large, composite arc plutons // J. Volcanol. Geotherm. Res. 2007. V. 167. № 1/4. P. 282–299.
- 16. Morelli R., Creaser R.A., Seltmann R., Stuart F.M., Selby D., Graupner T. Age and source constraints for the giant Muruntau gold deposit, Uzbekistan, from coupled Re-Os-He isotopes in arsenopyrite // Geology. 2007. V. 35(9). P. 795–798.
- 17. Kempe U., Belyatsky B.V., Krymsky R.S., Kremenetsky A.A., Ivanov P.A. Sm-Nd and Sr isotope systematics of scheelite from the giant Au(-W) deposit Muruntau (Uzbekistan): Implications for the age and sources of gold mineralization // Mineralium Deposita. 2001. V. 36. P. 379—392.
- 18. *Канаш А.Д., Головин Е.М., Юрьева Л.А.* Каталог геохронологических данных по Тамдытау-Южнонуратинскому региону (К-Аг метод). Ташкент, САИГИМС. 1980. Т. 1.
- 19. Wilde A.R., Layer T., Mernagh T., Foster J. The giant Muruntau gold deposit: geologic, geochronologic, and fluid inclusion constrains on ore genesis // Economic Geology. 2001. V. 96. P. 633–644.
- 20. Биске Ю.С. Палеозойская структура и история Южного Тянь-Шаня. СПб. Изд-во СПГУ. 1996. 192 с.

## A LONG-LASTING EVOLUTION OF THE ORE-MAGMATIC SYSTEM AT THE MURUNTAU GOLD DEPOSIT (WESTERN UZBEKISTAN, TIEN SHAN): THE EVIDENCE FROM ISOTOPIC U-PB ZIRCON AGE (LA-ICP-MS METHOD) OF THE GRANITOIDS OF THE SARDARA (SARYKTY) PLUTON

S. G. Soloviev<sup>a,#</sup>, S. G. Kryazhev<sup>b</sup>, D. V. Semenova<sup>c</sup>, Y. A. Kalinin<sup>c</sup>, and Academician of the RAS N. S. Bortnikov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup>Central Research Institute of Geological Prospecting for Base and Precious Metals, Moscow, Russian Federation <sup>c</sup>V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

#E-mail: serguei07@mail.ru

The paper presents the first data of the isotopic zircon U-Pb study (LA-ICP-MS method) on the granodiorite-granite from the Sardara (Sarvkty) pluton in the district of the giant Muruntau Au deposit in the Western Tien Shan (Uzbekistan). In a single sample, three age groups of zircon crystals identified, with their concordant U-Pb age being  $322.0 \pm 3.7 \text{ Ma}$  (MSWD = 3.1, 4 zircon grains),  $301.6 \pm 2.1 \text{ Ma}$  (MSWD = 0.17, 11 zircon grains), and 289.1  $\pm$  4.9 Ma (MSWD = 0.98, 2 zircon grains), respectively. The scatter of the isotope age data obtained can be interpreted using the model of subsequent crystallization of various zircon generations in variably-deep magmatic batches, followed by zircon capturing during the magma differentiation and crystallization. Notable is a quite close coincidence of the two (the younger) age intervals to the concordant U-Pb zircon ages, which were published before for the granitoid rocks found directly at the Muruntau deposit. The latter thus can represent the dike "splits" occurred at the respective stages of the magma evolution (progressing differentiation) in the deeper batches of the granitoid magma, with its larger intrusions represented by the Sardara (Sarvkty) and other plutons outcropping at some distance from the deposit. Overall, the older isotopic U-Pb zircon data of the Sardara (Sarykty) pluton (in the order of 322 Ma and 302 Ma, respectively) correspond closer to the subduction event, whereas the younger U-Pb zircon data (in the order of 289.5 Ma) are quite relevant to the post-collisional stage occurred in the region. Therefore, the initiation and initial development of the magma batches in the Muruntau deposit district could occur in the subduction environment but the final granitoid magma differentiation and crystallization were completed already at the post-collisional stage.

Keywords: isotopic U-Pb study, zircon, granitoids, Muruntau Au deposit, Western Tien Shan, Uzbekistan

#### ——— ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ —

УЛК 553.3

# ПЛАТИНО-ПАЛЛАДИЕВОЕ РУДОПРОЯВЛЕНИЕ ВАСИЛИНОВСКОЕ: НОВЫЙ ТИП БЛАГОРОДНОМЕТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ НА УРАЛЕ

© 2023 г. И. В. Викентьев<sup>1,\*</sup>, Е. Э. Тюкова<sup>1,2</sup>, В. Д. Мокрий<sup>1</sup>, Ю. Н. Иванова<sup>1</sup>, Д. А. Варламов<sup>3</sup>, А. С. Шуйский<sup>4</sup>, Е. О. Грознова<sup>1,3</sup>, И. Д. Соболев<sup>1</sup>, академик РАН Н. С. Бортников<sup>1</sup>

Поступило 17.05.2023 г. После доработки 19.05.2023 г. Принято к публикации 20.05.2023 г.

Впервые описывается новое благороднометальное (Pt-Au-Pd) рудопроявление Василиновское, обнаруженное вблизи пос. Харп Ямало-Ненецкого автономного округа. Оно связано с амфиболизированными габброидами и подчиненными пироксенитами кэршорского комплекса, датированного в основном поздним ордовиком. В этих породах развиты зоны минерализации видимой мощностью от 0.5 до 50 м (сульфидов 3-5 об. %, изредка более). В участках с рассеянной или мелко-гнездовой сульфидной вкрапленностью нередко присутствуют полевошпат-кварцевые, эпидотовые и др. прожилки. По данным пробирного анализа, в существенно сульфидных 0.5-1 кг пробах этих, в целом, малосульфидных зон содержания Pd достигают 1.4 г/т, Au - 0.8 г/т, а Pt - 0.2 г/т. Минералы ЭПГ представлены обильными выделениями теллуридов палладия микронного размера - меренскита PdTe<sub>2</sub>, темагамита Pd<sub>3</sub>HgTe<sub>3</sub>, котульскита PdTe, а также иных соединений благородных металлов — садбериита PdSb, арсенопалладинита Pd<sub>8</sub>(As,Sb)<sub>3</sub> и некоторых других. В магнетит—халькопирит-пиритовой ассоциации, помимо указанных минералов палладия, присутствуют микровключения самородного серебра, самородного висмута и самородного олова. В более поздней полисульфидно-полевошпат-карбонатно-кварцевой ассоциации встречаются теллуриды Au и Ag. самородное золото (в том числе ртутистое), Se-содержащий аргентит, гринокит. Образование парагенезисов благородных металлов связано с позднемагматическими процессами, а также с перераспределением последующими магматогенными гидротермальными флюидами, вплоть до температуры  $\sim 250$ °C; давление снижалось от  $\sim 0.9-1.3$  до  $\sim 0.4-0.5$  кбар.

*Ключевые слова:* малосульфидная минерализация, амфиболизированные габбро, палладий, платина, золото, изотопный состав серы, гидротермальные флюиды, Полярный Урал

DOI: 10.31857/S2686739723601163, EDN: VDZHOA

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Восточный склон Полярного Урала, входящий в Ямало-Ненецкий автономный округ, слабо освоен, но весьма перспективен в отношении металлических полезных ископаемых. Здесь добываются лишь хромиты (~1/2 добычи РФ), хотя есть многочисленные проявления и единичные месторождения цветных, редких и благородных

металлов. Среди них последние (Au, Ag, платиноиды) имеют наибольшую инвестиционную привлекательность. Согласно ГИС-атласу "Недра России", в западной части Ямало-Ненецкого автономного округа (в основном это его Приуральский район) известно более 200 золоторудных и золотосодержащих месторождений и рудопроявлений, представленных самыми разнообразными типами. Собственных проявлений элементов платиновой группы (ЭПГ) в регионе не выявлено, хотя целенаправленный их поиск здесь ведется почти 100 лет, со времени финансированной Трестом "Уралплатина" первой экспедиции А.Н. Заварицкого в этой край в 1925 г. В то же время данные о вероятной платиноносности территории и сообщения о находках минералов ЭПГ появлялись в разные годы ([1, 5, 10, 14] и др.).

В настоящем сообщении впервые описывается новое благороднометальное (Pt-Au-Pd) рудопроявление Василиновское, приведены первые

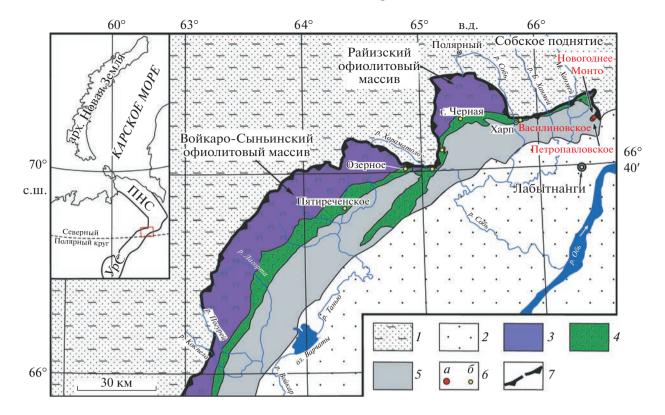
<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия <sup>2</sup>Научный геоинформационный центр Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского

Российской академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Институт геологии им. академика Н.П. Юшкина Коми Научного Центра Уральского отделения Российской академии наук, Сыктывкар, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: viken@igem.ru



**Рис. 1.** Положение Василиновского рудопроявления в складчато-надвиговой структуре Полярного Урала. Геологическая основа по [7, 17], с упрощениями. На врезке: УрС — Уральское складчато—надвиговое сооружение, ПНС — Пайхойско—Новоземельское складчато—надвиговое сооружение; прямоугольником показано расположение северной и центральной частей Войкарской зоны.

I — позднедокембрийские и палеозойские образования Западно—Уральской мегазоны; 2 — мезозойско—кайнозойский чехол Западно-Сибирской плиты; 3—5 — образования Войкарской зоны: 3, 4 — преимущественно ордовикские метаморфизованные гипербазиты (3) и габброиды (4), 5 — преимущественно ордовикско—девонские магматические и осадочно-вулканогенные образования; 6 — благороднометальные объекты: месторождения золота (a), Pd—Сu- и Pt—Au—Pd-рудопроявления (6); 7 — Главная Уральская сутура.

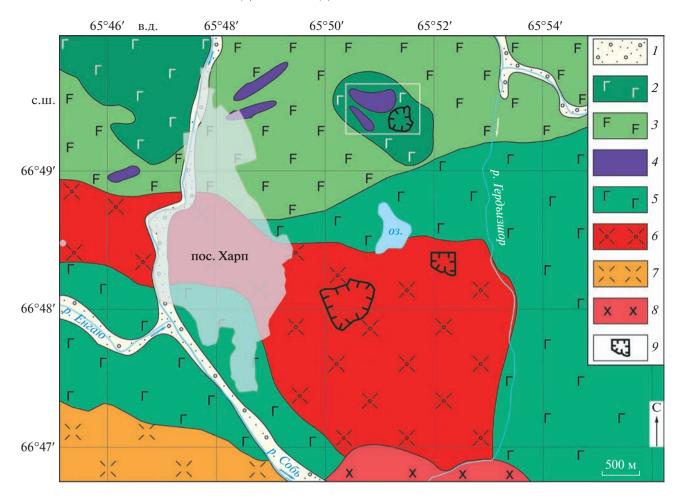
результаты минералого-геохимического исследования его руд и условий их образования.

#### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

Василиновское палладиевое проявление расположено в 2 км к северо-востоку от пос. Харп Ямало-Ненецкого автономного округа. Район приурочен к северо-западной части Войкарской зоны Полярного Урала (рис. 1). Юго-восточное обрамление офиолитовых массивов Полярного Урала (Рай-Из, Войкаро-Сыньинский) сложено породами полосчатого дунит-верлит-клинопироксенит-габбрового кэршорского комплекса [16, 17]. Его возраст оценивается как позднеордовикский, на что указывают близкие конкордантные U-Pb-датировки магматического циркона из габброидов ( $447 \pm 4$ ,  $446 \pm 2$  и  $454 \pm 7$  млн лет) [15]. Кроме того, в поле развития существенно габброидного кэршорского комплекса распространены секущие тела плагиогранитов лагораюского комплекса, возраст циркона из которых варьирует от  $490 \pm 7$  до  $428 \pm 4$  млн лет ([15, 16, 20]

и ссылки в этих работах), что свидетельствует о формировании пород полосчатого комплекса с позднего кембрия до раннего силура.

Василиновское проявление расположено среди амфиболизированных габброидов и пироксенитов кэршорского комплекса [6]. Эти породы на восточном склоне Полярного Урала являются перспективными для локализации медно-благороднометальной минерализации [17]. Здесь описано проявление г. Черная в ЮЗ отрогах офиолитового массива Рай-Из (рис. 1) – в титаномагнетитовых рудах содержания ЭПГ достигают 1.5 г/т. Далее к юго-западу от него установлена серия пунктов вкрапленной медной минерализации в габброидах кэршорского комплекса (Си до 0.5%, по [17]) — возможно Fe-Ti-V-Pt-Pd-Au-Cu-типа, подобных Волковскому месторождению на Среднем Урале [11]. Важнейшим является расположенное далее к 3Ю3, на листе O-41-XI – в междуречье рек Большая и Малая Хараматалоу – рудопроявление Озерное, открытое В.Г. Котельниковым в 2004 г. [9, 14, 17, 18], платино-золотопалладиево-медного типа с  $C_{\rm Pd} = 0.1 - 1.66$  г/т



**Рис. 2.** Схема геологического строения Василиновского рудопроявления составлена на основе [6]. 1 — позднечетвертичные аллювиальные отложения; 2—4 — породы позднекембрийско—ордовикского кэршорского комплекса: 2 — габбро амфиболизированные, 3 — габбро—амфиболиты, 4 — гарцбургиты, перидотиты амфиболизированные, дайки пироксенитов; 5, 6 — габброиды и плагиогранитоиды ранне-среднедевонского собского комплекса: 5 — габбро кварцсодержащие роговообманковые, 6 — диориты, тоналиты; 7, 8 — породы ранне-среднедевонского комплекса: 7 — диориты биотит—роговообманковые, 8 — гранодиориты; 9 — карьеры строительного камня. Белая рамка — Василиновское 9t—4u—4d—4d—4d—4допроявление.

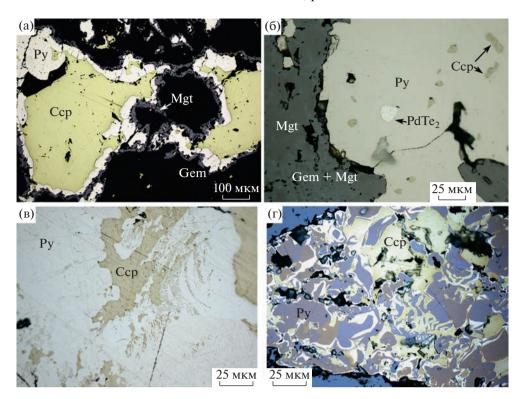
(среднее 0.28 г/т) и  $C_{\rm Pt}=0.04-0.26$  г/т. Его прогнозные ресурсы категории  ${\rm P_2}$  соответствуют параметрам крупного месторождения [17]: Pd 54.7 т, Pt 9.8 т, Au 52.8 т.

#### МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

Гематит—магнетитовая ассоциация распространена в темноцветных амфиболитизированных габброидах в виде рассеяной вкрапленности (до 1 мм), иногда изометричных скоплений (до 1—2 см) и еще реже — крупных шлиров до 1 м мощностью. Количество магнетита в таких рудных фрагментах колеблется от первых до 30—50 об. %. Как правило, магнетит приурочен к породообразующим темноцветным минералам и отлагается по границам их кристаллов, ассоциируя с сульфидами; встречаются симплектиты магнетита с амфиболом. Наличие в метагаббро боль-

шого количества титаномагнетита, а также обычное присутствие скелетных кристаллов рутила (с заметными примесями V и W) указывают на обогащенность магмы не только железом, но и титаном. В рудах наблюдаются замещение магнетита гематитом и разновременная кристаллизация магнетита относительно сульфидов (кокардовые каймы магнетита вокруг сульфидов и развитие сульфидных агрегатов в интерстициях между зернами магнетита), что позволяет предполагать изменение окислительного режима магматической системы, которое, вероятно, происходило неоднократно.

Магнетит—халькопирит—пиритовая ассоциация выделяется по существенному увеличению доли сульфидов (местами до 80 об. %). Ее проявления сопровождаются заметным ростом степени метасоматических изменений вмещающих базитов — эпидотизации, хлоритизации, альбитиза-



**Рис. 3.** Строение сульфидных агрегатов магнетит-халькопирит-пиритовой ассоциации. а — кокардовые структуры — агрегат Сср+Ру+Мgt в нерудной матрице амфиболита (обр. A18-652); б — микровключения меренскита (PdTe<sub>2</sub>) в пирите (обр. 475); в, г — структуры распада: в — линейно—зональные — халькопирит в пирите (обр. A5-19), г — графические — пирит в халькопирите (обр. A18-653, воздушное травление). Здесь и далее минералы: Сср — халькопирит, Ру — пирит, Mgt — магнетит, Q — кварц, Ab — альбит, Ep — эпидот, Gem — гематит, Ga — галенит.

ции и реже окварцевания. Поэтому, в целом, такие минерализованные участки имеют преобладающую серую, с зеленым оттенком окраску, более светлую на фоне почти черных габбро и амфиболитов. Сульфиды образуют прожилки массивной текстуры до 5 см мощностью, гнезда и вкрапленность. Магнетит так же типичен для этой ассоциации, но здесь значительно чаще наблюдается его замещение гематитом. В агрегатах

**Таблица 1.** Температуры образования срастаний пирита и халькопирита

Образец	$C_{\text{Co}}$ , M	ıac. %	$K_d$	$\log K_d$	<i>T</i> , K	t, °C
	в Сср	в Ру	<b>™</b> d	logn <sub>d</sub>	1, K	
A-17-19	0.12	0.51	0.36	-0.4437	553	280
A-18-653	0.43	1.1	0.598	-0.2232	477	205
	0.26	2.14	0.186	-0.7308	696	422
A-9-19	0.15	0.42	0.546	-0.2625	489	216
	0.14	0.28	0.765	-0.1163	448	175
A-5-19	0.07	0.31	0.345	-0.4616	560	287

 $K_d$  — коэффициент распределения; температуры рассчитаны по формуле  $t^{\circ}$ C =  $1000/(1.292 \times \log K_{d \text{ (Ccp-Py)}} + 2.382) - 273$ , согласно [2].

сульфидов Fe и Cu широко распространены кокардовые структуры (рис. 3 а), структуры цементации, часто встречаются закономерные срастания халькопирита и пирита, напоминающие структуры распада (рис. 3 в, г). Упорядоченные срастания этих сульфидов (рис. 3 в) представлены концентрическими зонами "насыщения" пирита халькопиритом. Встречаются и участки с обратными соотношениями (пирита ≪ халькопирита). которые представляют собой симплектиты (мирмекитовые и графические вростки) пирита в халькопирите (рис. 3 г), причем оба типа структур могут наблюдаться в одном и том же образце. Температура образования сосуществующих пирита и халькопирита по содержанию в них примеси Со, рассчитанная по методу Н.И. Безмена и др. [2], для образца со структурами описанных типов составляет 205-422°C, а для образца с одним типом  $-287^{\circ}$ С (табл. 1).

Главная особенность сульфидных агрегатов этой ассоциации — присутствие микровключений минералов палладия и редко — самородных висмута и олова. Палладиевые минералы слагают микроскопическую вкрапленность размером до 15 мкм и "облачные" скопления субмикроскопических зерен в кварце, альбите, эпидоте, магнети-

те, пирите и халькопирите (рис. 4). Форма их выделений либо интерстициальная, изометричная и каплевидная (рис. 3 б, 4 а, б), либо их включения имеют отчетливую кристаллографическую огранку (рис. 4 в, г). Эти обособления часто неоднородны и в основном представлены тремя устойчивыми по составу минералами: меренскитом, котульскитом и темагамитом (рис. 5, табл. 2). Причем они могут как срастаться контактно (рис. 4 г), так и образовывать субграфические структуры (рис. 4 в). В некоторых случаях в меренските палладий может замещаться никелем и платиной (до 5 мас. %), а теллур может замещаться сурьмой и висмутом. Содержания Pd в 0.5–1 кг пробах (максимальные для обр. 475, А5-19 и А18-121) по данным пробирного анализа составляют 1.371, 0.366 и 0.312 г/т. Pt - 0.199, 0.021 и 0.019 г/т соответственно (табл. 3).

Полисульфидно—полевошпат—карбонатно-кварцевая ассоциация наблюдалась в виде прожилков и жил мощностью до 30 см. Сульфиды, как правило, образуют вкрапленность и реже — гнезда (до 5 см), приуроченные к зальбандам жил. Жилы сложены в разных количественных соотношениях кварцем, полевым шпатом и карбонатом с подчиненным развитием сульфидов.

Теллуриды Au и Ag и самородное золото распространены в виде мелких (первые микроны) включений в главных сульфидах полисульфидно—полевошпат—кварцевой ассоциации (рис. 6): в пирите, халькопирите, галените, иногда в сфалерите и по микротрещинкам в магнетите. Встречаются включения самородного золота и в альбите. В срастании с Cd-содержащим сфалеритом (5.5 мас. % Cd) (рис. 6 г) установлен теллурид серебра, который содержит примесь Se; в одном образце (обр. 475) установлен Se-содержащий (2.7 мас. % Se) аргентит; иногда выделения самородного золота локализуются в продуктах частич-

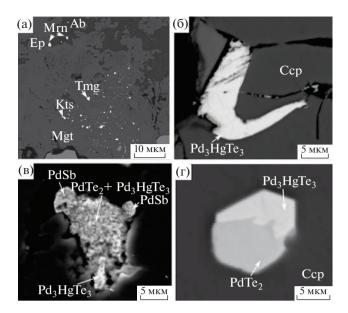


Рис. 4. Теллуриды палладия в рудах Василиновского рудопроявления. а — облачные скопления пылевидных теллуридов Pd (Tmg — темагамит, Kts — котульскит) в эпидот—альбитовом агрегате (обр. 475); 6 — темагамит в дефекте халькопирита (А-18-436); в — ячеистый агрегат меренскит+темагамит, по периферии которого образуются кристаллы минерала типа садбериита (PdSb) в кварц—эпидотовом метасоматите (А-5-19); г — сросток кристаллов меренскита и темагамита с псевдогексагональным сечением в халькопирите (А-5-19).

ного окисления первичных сульфидов и в качестве примеси содержат ртуть (11.7 мас. %).

Минералы Au и Ag встречены в участках с палладиевой минерализацией (обр. 475, A18-121) и имеют отчетливо поздний характер, локализуясь в дефектах, микротрещинах в магматических минералах и более позднем альбите. Содержание се-

**Таблица 2.** Представительные результаты рентгеноспектрального микроанализа (мас. %) минералов палладия Василиновского проявления

	Минерал	S	Fe	Cu	As	Pd	Sb	Te	Pt	Hg	Total	Эмпирическая формула
1	Меренскит	0.04	1.2	1.4		28.8		68.4	0.8		100.6	Pd <sub>0.95</sub> Cu <sub>0.07</sub> Fe <sub>0.08</sub> Pt <sub>0.01</sub> Te <sub>1.88</sub>
2	то же	0.4	2.2			28.9		69.4	0.0		100.8	$Pd_{0.94}Fe_{0.14}Te_{1.88}S_{0.04}$
3	Меренскит с Pt					25.0		69.6	5.4		100	$Pd_{0.87}Pt_{0.1}Te_{2.03}$
4	Темагамит		1.8			34.5		42.1	0.0	22.2	100.6	$Pd_{2.85}Hg_{0.97}Fe_{0.28}Te_{2.9}$
5	то же	0.0	1.7	1.6		34.6		42.0	0.0	21.3	101.2	$Pd_{2.79}Hg_{0.91}Fe_{0.26}Cu_{0.21}Te_{2.82}$
6	"		1.1			35.6		42.0		21.9	100.6	$Pd_{2.95}Hg_{0.96}Fe_{0.2}Te_{2.9}$
7	Котульскит	7.8	6.9	0.7		39.3		45.8			100.7	Pd <sub>0.99</sub> Te <sub>0.96</sub>
8	Арсенопалладинит				7.1	71.6	24.1				102.8	Pd <sub>7.67</sub> As <sub>1.08</sub> Sb <sub>2.25</sub>

Формула котульскита (ан. 7) пересчитана с вычетом матрицы пирита. Анализы 1, 3, 4 выполнены в ИЭМ РАН (г. Черноголовка) на Tescan VEGA-II XMU с ЭДС INCA Energy 450, аналитик Д.А. Варламов; анализы 6—8—в ИГ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар) на Tescan Vega 3 LMH с ЭДС Instruments X-Max, аналитик А.С. Шуйский; анализ 2—в ИГЕМ РАН на JSM-5610LV с ЭДС JED-2300, аналитик Л.А. Левицкая.

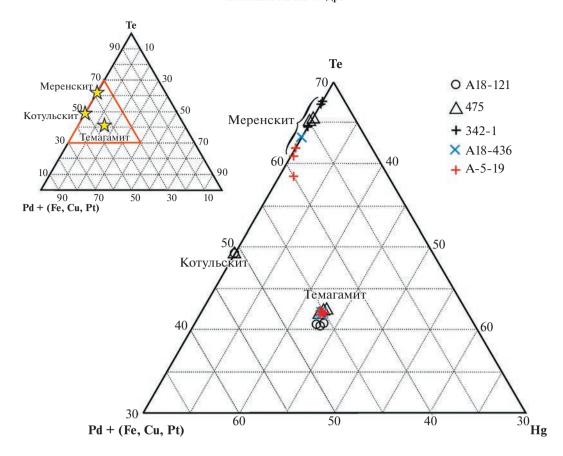


Рис. 5. Положение фигуративных точек составов минералов ЭПГ на треугольной диаграмме для теллуридов.

ребра в самородном золоте изменяется от 25 до 3 мас. %. В альбите обр. 475 обнаружена микронная вкрапленность самородного серебра (около 1 мкм), самородного висмута (~3 мкм), а в дефекте кристалла магнетита — самородное олово (~3 мкм). Отметим, что последняя ассоциация —

крайне редкая, хотя самородное олово встречается в ультраосновных породах (в якутских алмазах), а в южноуральских рудах входит в состав ассоциации самородных металлов в золото-кварцевых жилах, локализованных в амфиболизированных габброноритах; олово так же входит в виде изоморфной

Таблица 3. Химический состав (г/т) образцов минерализованных пород Василиновского рудопроявления

Образец	Au	Pd	Pt	Ag	As	Со	Cu	Сульфиды	Доля сульфидов, об. %
A-5-19	0.162	0.366	0.021	3.5	4	142	>10000	Py+Ccp	35
A17-01-1	0.127	0.018	< 0.005	3.3	<2	18	3338	Py+Ccp	20
								в кварце	
A17/03	0.019	0.269	0.059	0.2	2	25	614	пирит	30
A18-342	0.057	0.104	0.013	< 0.2	18	119	2084	Py+Ccp	10
A18/436	0.043	0.136	0.008	1.2	6	156	2986	Py+Ccp	20
A18/121	0.831	0.312	0.019	5.4	32	455	>10000	Py+Ccp	70
475	0.131	1.371	0.199	3.2	10	645	1613	Py+Ccp	80

Au, Pt, Pd — пробирный анализ с последующим определением элементов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой; Ag, As, Co, Cu — растворение в царской водке с последующим определением методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой; аналитик О.А. Избаш (ООО "Стюарт Геокемикл энд Эссей").

примеси в магнетит (до 0.3% Sn), который присутствует в составе магматических и постмагматических ассоциаций месторождений, связанных с базит—ультрабазитовыми комплексами [12]. Напомним, что температура плавления самородного олова 232°С. Содержания золота в рудах составляют десятые доли г/т, реже достигают почти 1 г/т,  $C_{\rm Ag}$  в большинстве случаев — первые г/т (см. табл. 3).

Сфалерит поздних ассоциаций образует единичные ксеноморфные включения (до 50 мкм) в халькопирите. Весь сфалерит — Сd-содержащий (3—6 мас. % Сd); содержание железа в нем изменяется от 1.2 до 8.7 мас. %. В наиболее поздних полисульфидно-карбонатно-кварцевых жилах по Сd-содержащему сфалериту образуется гринокит.

#### ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В СУЛЬФИДАХ

Профильная (бороздовая) абляция пирита и его срастаний методом LA-ICP-MS показала, что в пирите всех ассоциаций присутствует примесь Со; количественно его примесь преобладает в магнетит-халькопирит-пиритовой ассоциации (до 1.2 мас. %). Распределение Со в пирите зональное, причем иногда наблюдаются узкие зоны с  $C_{\text{Co}} > C_{\text{Fe}}$ , которые по составу соответствуют катьериту (Со, Fe) S<sub>2</sub>. Примесь Ni довольно высока (400-800 ррм) в раннем пирите и понижается до 16-90 ррт в более позднем; распределена она неравномерно. Сходным образом ведет себя As в пирите (в раннем – до 790, в позднем – 30– 40 ppm). Пики Ag и Pb тяготеют к вросткам халькопирита (в пирите коэффициенты корреляции Ag-Pb-Cu 0.6-0.8), a Zn+Cd - обусловлены микровключениями сфалерита в пирите. Примесь Se, напротив, заметно возрастает в пирите поздней полисульфидно-полевошпат-кварцевой ассоциации (до 207 ppm). Разрозненные пики таких элементов, как Pd, Te, Zn, Cd, Pb, Bi, а также Ag и Au, указывают на наличие в пирите рассеянных мелких минеральных включений (рис. 7). В пирите упомянутой поздней ассоциации установлены зерна рутила с сагенитовой решеткой. Халькопирит ранней ассоциации в единичных случаях содержит примесь молибдена до 2.4 ррт; "всплески" содержаний Ад в халькопирите всех ассоциаций рудопроявления по данным лазерной абляции довольно часты и составляют 5-50 ppm. В халькопирите поздних ассоциаций обнаружены примеси In (9-10 ppm), Sb (0.5-1.2 ppm) и Se (260-300 ppm).

#### ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В КВАРЦЕ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

Проведены микротермометрические исследования 72 индивидуальных флюидных включений (ФВ) в кварце из рудных ассоциаций. Все изучен-

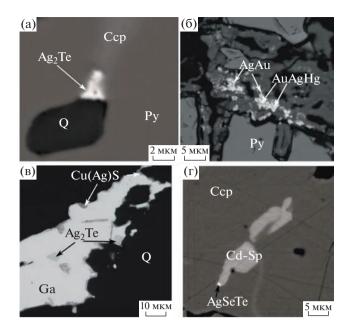
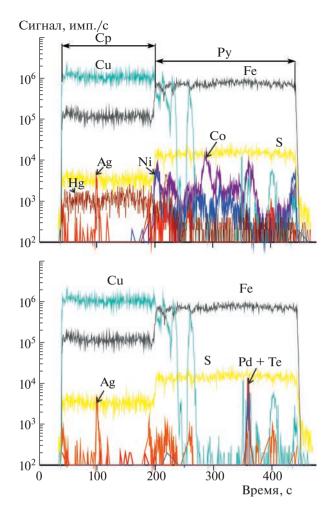


Рис. 6. Теллуриды Au и Ag в рудах Василиновского рудопроявления. а — ассоциирующее с кварцем микровключение гессита и петцита в халькопирит—пиритовом срастании из полевошпат-кварцевого метасоматита (A-9-19); 6 — Au—Ag—Hg-минералы в гидроксидах железа, замещающих пирит в кварцево—жильном образовании (A-17-01); в — микровключения гессита в галените из полисульфидно-кварцевой ассоциации (A-11-19); г — минерал состава AgSeTe в срастании с Cd-сфалеритом в халькопирит—кварцевом прожилке (A-17-19).

ные ФВ отнесены к первичным в соответствии с известными критериями Э. Реддера. Для исследования были выбраны ФВ размером более 10 мкм, двухфазные при комнатной температуре, содержащие раствор и газовый пузырек, занимающий 15—20% объема вакуоли. Солевой состав растворов определялся по температурам эвтектик, концентрация солей оценивалась по температурам плавления льда; полученные температуры гомогенизации соответствуют минимальной температуре минералообразования.

В кварце гематит—магнетитовой ассоциации ФВ содержат минералообразующий флюид, состав которого, судя по  $t_{\rm 3BT}$  ( $-65.0...-62.1^{\circ}$ C), характеризуется преобладанием среди ионов  ${\rm Ca}^{2+}$  и других двухвалентных ионов, максимальными среди изученных ФВ значениями  $t_{\rm rom}$  ( $300-330^{\circ}$ C) и солености ( $C_{\rm солей}=20-23.1$  мас. % экв. NaCl). В кварце магнетит—халькопирит—пиритовой ассоциации растворы ФВ имеют Na-хлоридный состав ( $t_{\rm 3BT}=-32.2...-29.0^{\circ}$ C), узкий диапазон  $t_{\rm rom}$  ( $260-274^{\circ}$ C) и  $C_{\rm солей}$  от 12.3 до 14.5 мас. % экв. NaCl. ФВ в кварце полисульфидной ассоциации содержат такие же Na-хлоридные растворы ( $t_{\rm 3BT}=-32.1...-29.9^{\circ}$ C;  $C_{\rm солей}=12.2-14.7$  мас. % экв. NaCl), но с более умеренной температурой гомо-



**Рис. 7.** Распределение элементов—примесей в срастании пирит+халькопирит из магнетит—халькопирит—пиритовой ассоциации. Примеси Ag и Hg тяготеют к халькопириту, а As, Co и Ni — к пириту, причем распределение Co зонально; в пирите встречаются включения галенита и теллуридов палладия (обр. A18-121).

генизации (235—252°С). ФВ в кварце полисульфидно—кварцевой ассоциации так же имеют Nахлоридный состав ( $t_{\rm 3BT} = -31.5...-25$ °С), достаточно узкие интервалы  $t_{\rm rom}$  (234—244°С) и  $C_{\rm солей}$  (13.5—16.6 мас. % экв. NaCl). Полученные нами  $t_{\rm rom}$  хорошо соотносятся с температурами образования, определенными по кобальтовому пиритхалькопиритовму геотермометру. Поскольку максимальные температуры кристаллизации ( $t_{\rm крист}$ ) выше температуры гомогенизации ФВ, есть возможность приблизительно оценить давление путем решения задачи, обратной вычислению поправки к  $t_{\rm rom}$  включений для оценки истинных температур кристаллизации (табл. 4).

Таким образом, минералообразующие флюиды рудопроявления Василиновское в габброидах кэршорского комплекса испытывали заметную эволюцию. Ранняя гематит-магнетитовая ассо-

циация была отложена при участии флюидов, содержащих двухвалентные катионы (Са, Мg, Fe и др.) и обладавших высокими температурой и соленостью, при давлении ~0.9—1.3 кбар. Более поздние полисульфидные минеральные ассоциации формировались Nа-хлоридными относительно низкотемпературными и менее концентрированными растворами при вероятном давлении 0.4—0.7 кбар. Не исключена генетическая связь поздних порций флюида с иными плутоническими комплексами, например, собским. Габброиды и гранитоиды последнего вскрыты в непосредственной близости, к югу (см. рис. 2) и относятся к Собскому батолиту [17].

Изотопный состав серы  $\delta^{34}$ S (‰) в пирите Василиновского проявления изменяется от -4.2 до +6.3, в халькопирите от -1.6 до +4.2. В сосуществующих пирите и халькопирите ранних ассоциациях руд (с магнетитом и палладием, обр. 1133, 1266-1 и А-5-19) изотопом  $^{32}$ S обогащен пирит, а в поздних халькопирит-кварцевых жилах — халькопирит; пирит и халькопирит становятся изотопно-равновесными (обр. А-17-19), с соответствующей  $t_{\text{крист}} \sim 254^{\circ}$ C. В целом изотопный состав серы сульфидов рудопроявления довольно близок к мантийному; небольшое утяжеление до +6% очевидно вызвано добавкой коровой серы.

#### ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Метагабброиды кэршорского комплекса, вмещающие Pt—Pd-малосульфидную минерализацию, относятся к образованиям нижней коры ([15, 16] и др.) Войкарского задугового бассейна океанического типа [8]. В целом диапазон времени формирования дунит—верлит—клинопироксенит—габбровой ассоциации пород Войкарской зоны Полярного Урала можно оценить как позднекембрийско—раннесилурийский по зернам циркона из габброидов кэршорского комплекса и из прорывающих их плагиогранитов ([15, 20] и ссылки в этих работах). Таким образом, становление нижней коры в Войкарском бассейне продолжалось не менее 62 млн лет (~490—428 млн лет).

Наше открытие добавляет важный вклад в сведения о платиноидной минерализации Полярного Урала: юго-восточная краевая часть офиолитовых массивов, сложенная габбро и амфиболитами и контактирующая с Собским батолитом, несет рассеянную Pt—Pd (± Au)-минерализацию. Последняя ассоциирует с малосульфидными зонами пирит-халькопиритовой вкрапленности и средне—низкотемпературных гидротермальных изменений. Не исключено, что в этом регионе как платиноидная, так и медная (± Au) минерализация в значительной степени являются наложенными и связаны как с тектоно—метаморфиче-

0.6 - 0.7

0.4 - 0.5

Оценки Минеральная ассоциация Рудные минералы *Р*\*, кбар температуры, °С  $t_{\text{крист}} = 205 - 422^{**},$ Гематит-магнетитовая Магнетит, гематит, ильменит, Ті-магнетит, 0.9 - 1.3 $t_{\text{\tiny TOM}} = 300 - 330$ сфен, рутил (с повышенными  $C_W$ и  $C_V$ ) Магнетит-халькопирит-Пирит, халькопирит, магнетит, микровключе $t_{\text{KDUCT}} = 156 - 319 **,$ 0.6 - 0.7пиритовая ния теллуридов Pd в сульфидах  $t_{\text{TOM}} = 260 - 274$ 

Пирит, халькопирит, сфалерит с примесью Cd,

галенит, микровключения Аu-Ag-теллуридов

Халькопирит, сфалерит, гринокит переменного

состава, микровключения Аu-Ag минералов

Таблица 4. Минеральные ассоциации руд Василиновского рудопроявления, температуры их кристаллизации и температуры гомогенизации ФВ в кварце

скими событиями, так и с контактовым воздействием диоритоидов собского и конгорского комплексов. По минеральным ассоциациям, параметрам флюидов и изотопному составу серы сульфидов Василиновского проявления просматривается его аналогия с рудными зонами месторождений Новогодненского рудного поля, которое представляет собой скарново-порфировую золотоносную систему, непосредственно связанную с диоритоидами двух упомянутых магматических комплексов [3, 7].

Полисульфидная

(вкрапленный тип)

Полисульфидно-карбонатно-

кварцевая (жильный тип)

Отрицательный результат поисков А.Н. Заварицким платиноидов в районе Рай-Иза (1925 г., начальником партии был А.Г. Бетехтин), был обусловлен геологическими причинами. Концентрически-зональные платиноносные дунитклинопироксенитовые массивы Урала – Тагильский, Светлоборский и др. слагаются ультрабазитами, а видимые выделения ЭПГ с преобладанием минералов платины тяготеют к дунитам с вкрапленным хромитом, образующим мелкие шлиры и маломощные слои [4, 13]. Денудация Уральского орогена привела к образованию в рыхлых осадках, перекрывающих Тагильскую зону, крупнейших в мире Рt-россыпей, содержащих, в том числе, и крупные платиновые самородки (достигающие максимально 9.6 кг). Массивы Рай-Из, Войкаро-Сыньинский, Сыум-Кеу на Полярном Урале, как и многие другие дунитгарцбургитовые массивы Урала, входят в состав офиолитовых комплексов преимущественно ордовикского возраста и хромитоносны; крупнейший из них — Кемпирсайский [13, 19]. В их хромититах и вмещающих ультрабазитах высокие концентрации ЭПГ не известны, и представлены

платиноиды в основном микронными выделениями минералов тугоплавких Os, Ir и Ru.

 $t_{\text{KDUCT}} \sim 250 - 300 ***,$ 

 $t_{\text{крист}} = 175 - 280^{**},$ 

 $t_{\text{TOM}} = 235 - 252$ 

 $t_{\text{fom}} = 234 - 244$ 

В Василиновском рудопроявлении Pt-Pd-минерализация развита в основном в габбро и метагабброидах, а не в ультрамафитах. То есть геологическая ситуация напоминает Волковское месторождение, приуроченное к габброидам на крайнем северном окончании базит-ультрабазитового Тагильского массива на Среднем Урале [11].

Таким образом, зоны малосульфидной (±магнетит) минерализации в габброидах, амфиболитах и в развитых по ним гидротермально-метасоматических образованиях Василиновского проявления имеют Pt-Au-Pd-специализацию. По данным пробирного анализа, содержания  $\Sigma(\Im\Pi\Gamma + Au)$  достигают в существенно сульфидных пробах 1.7 г/т при соотношении Pd ≫ Au > Pt. Минералы ЭПГ представлены обильными выделениями микронного размера теллуридов палладия – меренскита PdTe<sub>2</sub>, темагамита Pd<sub>3</sub>HgTe<sub>3</sub>, котульскита PdTe, а также иных соединений благородных металлов садбериита PdSb и некоторых других. В магнетит-халькопирит-пиритовой ассоциации, помимо указанных минералов палладия, присутствуют микровключения самородного серебра, самородного висмута и самородного олова. В более поздней полисульфидно-полевошпат-карбонатнокварцевой ассоциации в пирите, халькопирите, галените, иногда в сфалерите и по микротрещинкам в магнетите встречаются теллуриды Au и Ag, самородное золото (в том числе ртутистое), Se-coдержащий аргентит, гринокит. По минеральному составу первая ассоциация резко контрастирует со второй и с более широко проявленными подобнызонами малосульфидной минерализации

<sup>\*</sup>давление примерно оценено по разнице между полученными t<sub>крист</sub> и t<sub>гом</sub> включений в кварце; \*\*по кобальтовому пирит-халькопиритовому геотермометру [2]; \*\*\*оценки по минеральным парагенезисам. \*\*по кобальтовому пирит-халькопиритовому геотермометру [2];

(±кварц) с геохимической специализацией Fe—Cu—Au, которые вскрыты в 1 км южнее — в карьере месторождения строительного камня (в диоритах собского комплекса).

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны ЦКП "ИГЕМ-аналитика" (LA-ICP-MS, аналитик В.Д. Абрамова; СЭМ с ЭДС, аналитик Л.А. Левицкая; изотопия серы, аналитик Ю.Н. Чижова) за исследования состава минералов.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работы выполнены при финансовой поддержке гранта РНФ 23-17-00266.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Аникина Е.В. Платиноиды в хромовых рудах Войкаро-Сыньинского и Райизского массивов (Полярный Урал). Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. Сыктывкар: ИГ КомиНЦ УрО РАН, 1994. 27 с.
- 2. Безмен Н.И., Еремин Н.И., Наразаули И.Г., Позднякова Н.В., Сергеева Н.Е. Пирит-халькопиритовый геотермометр: распределение кобальта // Геохимия. 1978. № 3. С. 384—389.
- 3. Викентьев И.В., Мансуров Р.Х., Иванова Ю.Н., Токова Е.Э., Соболев И.Д., Абрамова В.Д., Выхристенко Р.И., Трофимов А.П., Хубанов В.Б., Грознова Е.О., Двуреченская С.С., Кряжев С.Г. Золото-порфировое Петропавловское месторождение (Полярный Урал): геологическая позиция, минералогия и условия образования // Геология рудных месторождений. 2017. Т. 59. № 6. С. 501—541.
- 4. *Генкин А.Д.* Последовательность и условия образования минералов платиновой группы в Нижне-Тагильском дунитовом массиве // Геология руд. месторождений. 1997. Т. 39. № 1. С. 41–48.
- 5. Гурская Л.И., Смелова Л.В., Колбанцев Л.Р., Ляхницкая В.Д., Ляхницкий Ю.С., Шахова С.Н. Платиноиды хромитоносных массивов Полярного Урала. СПб.: Изд-во СПб картфабрики ВСЕГЕИ, 2004. 306 с.
- 6. Еремин В.П., Пономарев В.Г. Результаты поисковосъемочных работ м-ба 1:50000, проведенных на Полярном Урале в районе среднего течения рек Собь и Малый Ханмей (отчет Подгорной ПСП, 1970—73 гг.). пос. Полярный, 1973. ТФИ по ЯНАО.
- 7. Зылева Л.И., Коновалов А.Л., Казак А.П. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (3-е покол.). Сер. Зап.-Сибирская. Лист Q-42 Салехард. Об. зап. СПб.: ВСЕГЕИ, 2014, 396 с.
- 8. *Кузнецов Н.Б., Романюк Т.В.* Палеозойская эволюция Полярного Урала: Войкарский бассейн с корой океанического типа существовал не менее 65 млн лет // Бюлл. МОИП. Отдел Геол. 2014. № 5. С. 56—70.

- 9. *Кузнецов С.К., Онищенко С.А., Котельников В.Г., Филиппов В.Н.* Медно-золото-палладиевая минерализация в ультрабазитах Полярного Урала // ДАН. 2007. Т. 414. № 1. С. 67—69.
- 10. *Кузнецов С.К., Шевчук С.С., Вокуев М.В., Ковалевич Р.С.* Эпигенетическая палладиевая минерализация в гипербазитах Войкаросынинского массива на Полярном Урале // ДАН. 2013. Т. 451. № 5. С. 553–555.
- 11. *Мурзин В.В., Пальянова Г.А., Аникина Е.В., Молошаг В.П.* Минералогия благородных металлов (Au, Ag, Pd, Pt) Волковского Cu—Fe—Ti—V месторождения (Средний Урал) // Литосфера. 2021. 21 (5). С. 643—659.
- 12. *Некрасов И.Я.* Олово в магматическом и постмагматическом процессах. М.: Наука, 1984. 239 с.
- Пучков В.Н. Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: ДизайнПолиграф-Сервис, 2010. 280 с.
- 14. Пыстин А.М., Потапов И.Л., Пыстина Ю.И., Генералов В.И., Онищенко С.А., Филиппов В. Н., Шлома А.А., Терешко В.В. Малосульфидное платинометалльное оруденение на Полярном Урале. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 152 с.
- 15. Ремизов Д.Н., Куликова К.В., Сычев С.Н., Носиков М.В., Сергеев С.А. U—Рb-возраст цирконов из плагиогранитов лагортаюского дайкового комплекса на Полярном Урале // ДАН. 2012. Т. 447. № 5. С. 538—540.
- 16. Савельева Г.Н., Батанова В.Г., Бережная Н.А., Пресняков С.Л., Соболев А.В., Скублов С.Г., Белоусов И.А. Полихронное формирование мантийных комплексов офиолитов (Полярный Урал) // Геотектоника. 2013. № 3. С. 43—57.
- 17. Шишкин М.А., Астапов А.П., Кабатов Н.В. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Лист Q-41 (Воркута). Об. записка. Ред. В.П. Водолазская. СПб.: ВСЕГЕИ, 2007. 541 с.
- Murzin V., Palyanova G., Mayorova T., Beliaeva T. The gold-palladium Ozernoe occurrence (Polar Urals, Russia): mineralogy, conditions of formation, sources of ore matter and fluid // Minerals. 2022. V. 12. Paper 765. https://doi.org/10.3390/min12060765
- Hu W.J., Zhou M.F., Yudovskaya M.A., Vikentyev I.V., Malpas J., Zhang P.F. Trace elements in chromite as indicators of the origin of the giant podiform chromite deposit at Kempirsai, Kazakhstan // Economic Geology. 2022. V. 117. V. 117 (7). P. 1629–1655.
- Queiroga G., Martins M., Kuznetsov N., Chemale F.Jr., Dussin I., Pedrosa-Soares A.C., Kulikova K., de Castro M.P. Timing of lower crust generation in the Voykar ophiolite massif, Polar Urals, Russia: U-Pb (LA-ICP-MS) data from plagiogranite zircons // Ofioliti. 2016. V. 41 (2). P. 75-84.

# PLATINUM-PALLADIUM OCCURRENCE VASILINOVSKOE: A NEW TYPE OF NOBLE-METAL MINERALIZATION IN THE URALS

I. V. Vikentyev<sup>a,#</sup>, E. E. Tyukova<sup>a</sup>, V. D. Mokri<sup>a</sup>, Yu. N. Ivanova<sup>a</sup>, D. A. Varlamov<sup>c</sup>, A. S. Shuisky<sup>d</sup>, E. O. Groznova<sup>c</sup>, I. D. Sobolev<sup>a</sup>, and Academician of the RAS N. S. Bortnikov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup>Scientific Geoinformation Center, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>c</sup>Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Oblast, Russian Federation

<sup>d</sup>Institute of Geology of Komi Science Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: viken@igem.ru

For the first time, a new noble-metal (Pt-Au-Pd) Vasilinovskoe ore occurrence discovered near the village of Kharp in the Yamalo-Nenets Autonomous Okrug is described. It is associated with amphibolized gabbroids and subordinate pyroxenites of the Kershor complex, dated mainly to the Late Ordovician. In these rocks, mineralization zones with an apparent thickness from 0.5 to 50 m (sulfides 3–5 vol.%, occasionally more) are developed. In areas with scattered or finely nested sulfide inclusions, feldspar-quartz, epidote and other veins are often present. According to assay data, in substantially sulfide 0.5–1 kg samples of these, in general, low—sulfide zones, the Pd content reaches 1.4 g/t, Au -0.8 g/t, and Pt -0.2 g/t. PGE minerals are represented by abundant secretions of micron—sized palladium tellurides — merenskite PdTe2, temagamite Pd3HgTe3, kotulskite PdTe, as well as other noble metal compounds — sadberite PdSb, arsenopalladinite Pd8(As,Sb)3 and others. In addition to these palladium minerals, the magnetite—chalcopyrite—pyrite association contains microinclusions of native silver, native bismuth and native tin. In the later polysulfide—feld-spar—carbonate—quartz association, Au and Ag tellurides, native gold (including Hg-bearing), Se-containing argentite, greenockite are found. The formation of parageneses of precious metals is associated with late magmatic processes, as well as with redistribution by subsequent magmatogenic hydrothermal fluids, up to a temperature of ~250°C; pressure decreased from ~0.9–1.3 to ~0.4–0.5 kbar.

Keywords: low-sulfide mineralization, amphibolized gabbro, palladium, platinum, gold, sulfur isotopic composition, hydrothermal fluids, Polar Urals

#### **\_\_\_\_\_** ГЕОХИМИЯ **\_\_\_\_**

УЛК 551.72. 552.16. 552.48

## U-Pb ID-TIMS ВОЗРАСТ РУТИЛА ИЗ ЭКЛОГИТОВ СЕВЕРО-МУЙСКОГО БЛОКА (СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ) КАК ИНДИКАТОР ДЛИТЕЛЬНОСТИ ЭКСГУМАЦИИ КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ ЛИТОСФЕРЫ

© 2023 г. С. Ю. Скузоватов<sup>1,\*</sup>, Н. Г. Ризванова<sup>2</sup>, С. Г. Скублов<sup>2,3</sup>, академик РАН В. С. Шацкий<sup>1,4,5</sup>

Поступило 14.02.2023 г. После доработки 21.04.2023 г. Принято к публикации 12.05.2023 г.

Будучи распространенным минералом высокоградных пород, рутил используется в качестве индикатора эволюции литосферы глубинных зон орогенных поясов. Приведены новые данные ID-TIMS U-Рь-датирования и минералого-геохимические характеристики ругила из эклогитов Северо-Муйского блока Байкало-Муйского складчатого пояса с целью оценки значимости геохронологических оценок для характеристики процесса эксгумации высокоградных пород. Ассоциация минеральных включений в рутиле (преимущественно титанит, эпидот и амфибол) указывает на рост рутила на прогрессивной стадии метаморфизма за счет титанита в протолите эпидот-амфиболитовой или амфиболитовой фаций. Диапазон содержаний Zr и расчетных температур кристаллизации рутила соответствует условиям от проградных (619-638°C в расчете на 1.5 ГПа) до пиковых (659-684°C для 2.5 ГПа). Полученная возрастная оценка (605 млн лет) значительно моложе возраста высокобарического метаморфизма (630 млн лет), что указывает на продолжительную историю остывания эклогитсодержащего комплекса литосферы ниже температуры закрытия U-Pb системы рутила (~500-525°C) при тектонической денудации или эрозии континентальных комплексов.

Ключевые слова: Центрально-Азиатский складчатый пояс, Байкало-Муйский пояс, эклогиты, рутил, ID-TIMS U-Рь датирование, эксгумация литосферы

DOI: 10.31857/S268673972360025X, EDN: IHGQDC

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Рутил – распространенный акцессорный минерал в широком спектре сред и РТХ-условий формирования, от древних глубинных пород (мантийных эклогитов и перидотитов) до современных осадков и россыпей, но наиболее характерен для высокоградных метаморфических пород. В метабазитах рутил является фазой повышенных давлений, а его устойчивость распространяется на пиковые парагенезисы коровых эклогитов и высокобарических гранулитов. Присутствие рутила в высокобарических и высокотемпературных породах наряду с существенным прогрессом в U-Pb-геохронологии [1] и использовании рутила как независимого геотермометра [2] определили его использование в качестве надежного индикатора эволюции литосферы глубинных зон орогенных поясов.

Недавними исследованиями высокотемпературных коровых пород неоднократно отмечена способность рутила сохранять состояние U-Pbсистемы, соответствующее условиям максимального разогрева комплексов пород [3, 4]. Тем не менее существующие оценки температуры закрытия U-Pb-системы рутила находятся в диапазоне ~500-650°С [5-7], следовательно, U-Pb-система рутила должна предпочтительно отражать постпиковое охлаждение в процессе эксгумации на среднекоровые уровни. В свою очередь, рутил из средне- и высокотемпературных орогенных эклогитов из комплексов континентальной субдукции, эволюция которых зачастую предполагает разогрев до условий гранулитовой фации при эксгумации пород, может иметь смещенные U-Рb возрастные оценки в результате диффузии

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

 $<sup>^2</sup>$ Институт геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

 $<sup>^{3}</sup>$ Санкт-Петербургский горный университет,

Санкт-Петербург, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

 $<sup>^5</sup> H$ овосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: skuzovatov@igc.irk.ru

и частичной потери Pb. Данный факт с учетом систематически низких содержаний U и Pb в рутиле эклогитов [7] и чувствительности результатов измерений к поправке на нерадиогенный Pb [8], существенно влияют на надежность восстановленных трендов метаморфической эволюции.

В данной работе мы приводим новые результаты ID-TIMS U-Pb датирования и сопутствующие минералогические и редкоэлементные характеристики рутила из эклогитов Северо-Муйского блока (СМБ) Байкало-Муйского складчатого пояса (БМП) с различными *РТ*-трендами эксгумации и ретроградной гидратации [9-12]. Детальные петрологические исследования показали, что в процессе вендского орогенеза (~630 млн лет; Sm-Nd-возраст эклогита и вмещающего гнейса [10]; U-Pb-возраст циркона из эклогитов, [12]) породы испытали погружение до условий ~1.8-2.7 ГПа и  $\sim$ 560-760 $^{\circ}$ С, что отражает положение эклогитов в пределах различных коровых фрагментов. Таким образом, метаморфическая эволюция эклогитов проходила в среднетемпературных условиях, которые соответствуют диапазону существующих оценок закрытия U-Pbсистемы рутила, а сам рутил является идеальным объектом для изучения поведения подвижности U и Pb на стадиях прогрессивного, пикового и регрессивного метаморфизма.

#### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследования использованы семь образцов эклогитов, слагающих отдельные тела, будины и линзы размером от первых метров до десятков метров и наблюдаемых среди метаосадочных пород и метагранитоидов в пределах пояса десятикилометровой мощности по течению р. Самокут и р. Илеир СМБ (рис. 1). Эклогиты издроблены в щековой и валковой дробилках до фракции менее 1 мм, после чего рутилы из матрикса пород выделялись из фракций менее 0.25 мм (наиболее богатых рутилом), с использованием магнитной сепарации и отделения в тяжелых жидкостях. От 50 до 90 зерен рутила из фракций 160—250 мкм каждой пробы извлечены вручную и помещены в дюймовый диск на основе эпоксидной смолы и приполированы для вскрытия центральной части зерен.

Рентгеноспектральный микроанализ (ЕРМА) минеральных включений в рутиле проведен с использованием микроанализатора "JEOL" Superprobe JXA8200 в Центре коллективного пользования "Изотопно-геохимических исследований" ИГХ СО РАН. Анализ проведен с помощью пяти волнодисперсионных спектрометров с пучком зонда 2 мкм при токе 15 нА и ускоряющем напряжении 20 кВ. Серия природных и синтетических стандартов для калибровки включала в себя альбит (Na), пироп (Al), калишпат (K), диопсид (Si,

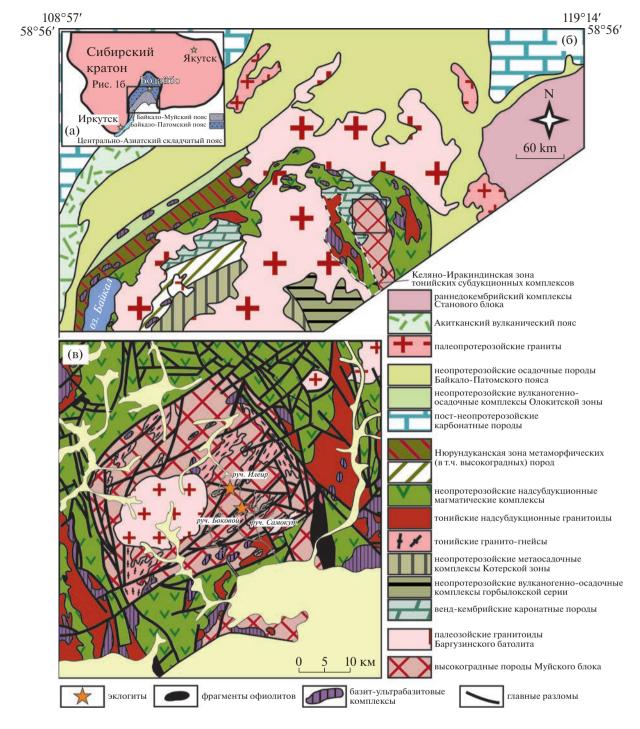
Са, Mg), оливин (Si, Mg, Fe), гранат (Si, Al, Fe, Mn), рутил (Ti), хромит (Cr, Fe). Время накопления пика и фонового сигнала для каждого элемента составляло 10 с при аналитической погрешности от 0.01 вес. % (для второстепенных элементов с содержанием, близким к пределу обнаружения) до 0.1-0.2 вес. %.

Редкоэлементный анализ 105 зерен рутила проведен методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) с помощью ионного микрозонда Cameca-IMS-4f в Ярославском филиале Физико-технологического института Академии наук (ФТИАН). Первичный пучок  $O_2^-$  ионов фокусировался до размера пятна ~20-25 мкм. Каждый анализ проводился в три цикла измерений. Содержание элементов рассчитывалось из нормированных интенсивностей вторичных ионов <sup>47</sup>Ті<sup>+</sup> с использованием калибровочных кривых на основе анализа набора стандартных стекол. Стандартное стекло SRM NIST610 использовалось в течение аналитической сессии для контроля воспроизводимости результатов, которая составляла до 10% для содержаний выше 1 ррт и до 20% для содержаний в диапазоне 0.1–1 ppm.

ID-TIMS U-Pb-геохронологические исследования рутила проведены в Институте геологии и геохронологии докембрия (ИГГД РАН). Монофракции из наиболее прозрачных и гомогенных зерен рутила промывались в 0.5М HNO<sub>3</sub> при 70°C и трижды в ультрачистой воде. Химическое растворение проводилось в HF при 220°C в стальных тефлоновых бомбах при высоком давлении, после чего растворы разделялись на две аликвоты, а одна из них смешивалась с  $^{235}U-^{208}Pb$ -трассером. Аликвоты затем выпаривались, переводились в бромидную форму для выделения Рb и U ионнообменной хроматографией, а фракция U дополнительно очищалась в HNO<sub>3</sub> на смоле UTEVA. Изотопный анализ проведен с помощью термоионизационного (TIMS) многоколлекторного масс-спектрометра "Triton" Т1 в статическом режиме. Холостое загрязнение составило 25 пг для Рb и 0.5 пг для U. Результаты обработаны в ПО PbDAT [13] и ISOPLOT [14]. Все ошибки приводятся на уровне 2σ.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

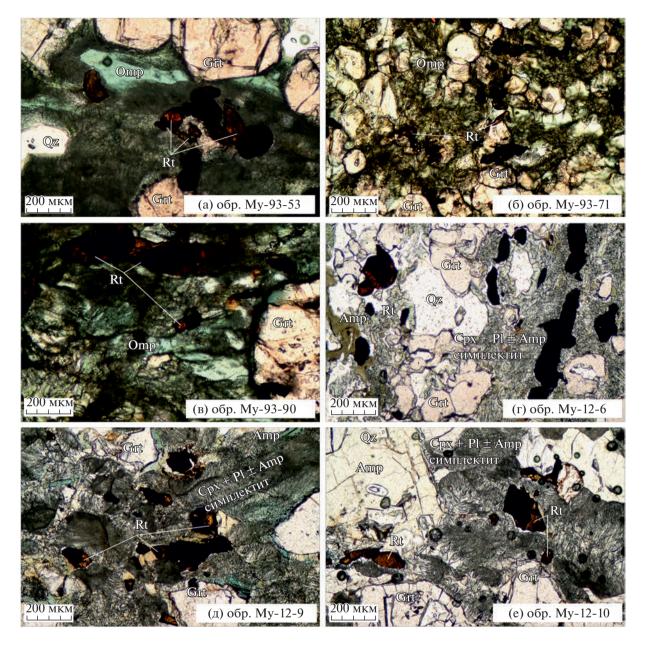
Рутил в свежих и ретроградно измененных эклогитах представлен идиоморфными призматическими зернами размером до 300 мкм и более мелкими (не более 20—30 мкм) включениями в порфиробластовом и среднезернистом гранате (рис. 2). Рутил в матриксе представлен отдельными зернами или сегрегациями зерен вытянутой формы, подвержен замещению титанитом в амфиболизированных эклогитах и — чаще — ильменитом в симплектитовых эклогитах с малым ко-



**Рис. 1.** Схематическая карта расположения Байкало-Муйского пояса (БМП) в структуре Центрально-Азиатского складчатого пояса относительно Сибирского кратона (а), упрощенная структура БМП с ключевыми слагающими комплексами пород (б), и схема строения Северо-Муйского блока высокоградных пород (в) (не показаны перекрывающие кембрийские карбонатные и более молодые отложения).

личеством ретроградных водосодержащих фаз. В порфиробластовых эклогитах Му-93-53, Му-93-90 и Му-93-93, где ядра граната богаты включениями водосодержащих фаз (эпидот, амфибол), включения рутила характеры для внешних зон граната.

Исследованные зерна рутила (около 30 зерен на каждую пробу) из матрикса содержат твердофазные включения размером преимущественно 1–10 мкм, расположенные главным образом в центральных зонах рутила (рис. 3). Перечень наблюдаемых фаз включений довольно выдержан и



**Рис. 2.** Петрографические особенности исследованных эклогитов Северо-Муйского комплекса с указанием основных породообразующих, второстепенных и акцессорных фаз. Принятые аббревиатуры: Grt – гранат, Omp – омфацит, Qz – кварц, Rt – рутил, Cpx – бедный Na и Al клинопироксен, Pl – плагиоклаз. Микрофотографии в проходящем свете.

включает в себя титанит, апатит, Ca- и Ca-Na-амфиболы, минералы группы эпидота, редкие циркон, кварц и единичные находки клинопироксена, биотита, карбонатов и граната. Из около 200 проанализированных включений более половины представлены титанитом ( $Al_2O_3$  0.55—2.49 вес. %). Амфибол присутствует в рутиле всех образцов, однако количественная характеристика его кристаллохимических формул исключена в силу малого размера включений и распространенной контаминации анализа Ti из матрицы рутила. Ввиду обычно низкотитанистой природы

метаморфических амфиболов, наблюдаемых в виде включений в порфиробластах граната (пре-имущественно ниже 1 мас. %  ${\rm TiO_2}$ ) [11], произведен пересчет состава амфиболов на безтитанистой основе, которые в большинстве случаев соответствуют паргаситу. Включения минералов группы эпидота, обнаруженные в трех образцах эклогитов, имеют железистость  $X_{{\rm Fe}^{3+}}$  в диапазоне 0.15—0.24 и в большинстве случаев относятся к эпидотам. Большинство включений слюд выявлено в рутиле эклогита  ${\rm My-93-93}$ , где слюды представлены биотитом. Единичные включения кар-

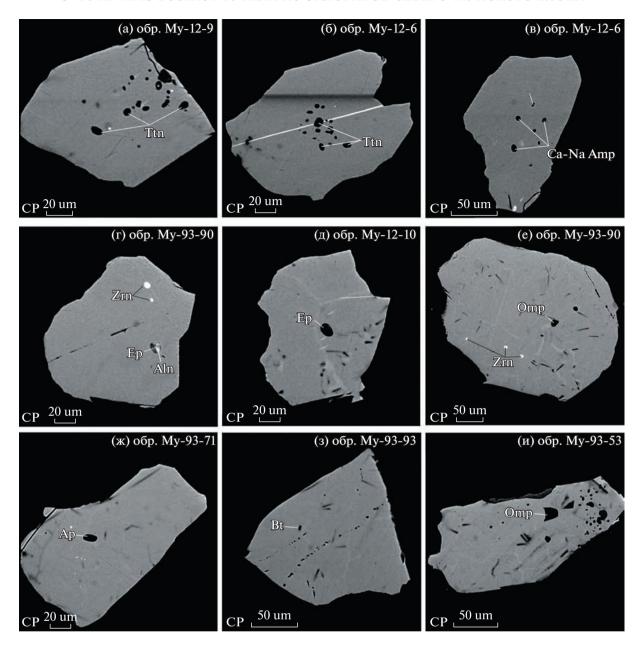
бонатных фаз диагностированы в трех образцах, в двух из которых карбонат представлен анкеритом (около 7 вес. % FeO) и в одном – кальцитом. Короткопризматические включения апатита размером 1-5 мкм с 1.56-3.18 вес. % F распространены в рутилах из эклогита Му-93-71 и редки — в рутилах симплектитовых эклогитов Mv-12-6 и Mv-12-9. Циркон встречается в виде мельчайших (менее 5 мкм) изометричных зерен, неравномерно распределенных в рутиле-хозяине. Кроме того, рутил систематически содержит ламели ильменита, наиболее распространенные в трех образцах симплектитовых эклогитов. Лишь пять проанализированных в рутиле включений (4 – клинопироксен, и 1 – гранат), представлены минеральными фазами, которые могут рассматриваться как высокобарические. Клинопироксен в рутиле эклогитов из района р. Илеир (Му-93-90, Му-93-53 и Му-93-71) представлен омфацитом с низким и высоким содержанием жадеита ( $X_{Id} = 0.10 - 0.38$ ) и вариативной железистостью #Fe (0.26-0.40), тогда как богатые жадеитом клинопироксены близки по составу к таковым матрикса. Единственное включение граната имеет альмандин-гроссуляр-пироповый состав ( $Alm_{52}Grs_{24}Prp_{19}Sps_4$ ). Включений высококремнистых слюд (фенгита) не выявлено.

Рутилы систематически содержат малые количества 0.1-0.3 мас. % FeO, тогда как общее содержание редких элементов обычно не превышает 0.3-0.5%. Систематика рутилов по содержанию Nb и Cr указывает на типично эклогитовую (метабазитовую) природу рутила (рис. 4 а). Лишь состав высоко-Nb рутила из эклогита Му-93-93 соответствует рутилу из метаосадочных пород. Наблюдается две различных тенденции обогащения рутила W-Ta-Nb и Cr-Mo. Для всех семи эклогитов наблюдаются положительная корреляция Zr и Hf (рис. 4 б), тогда как в некоторых случаях высокий уровень содержания обоих элементов может указывать на присутствие микровключений циркона. Данный факт согласуется с отсутствием корреляции Nb-Zr и спорадически повышенным содержанием Zr в единичных рутилах из всех образцов эклогитов (рис. 4 в). Соответствующие значения содержаний исключены из дальнейших расчетов.

Расчеты температур кристаллизации/перекристаллизации, основанные на содержании Zг в рутиле, по [2], принимая параметры  $a_{\text{ТіO}_2} = 1$  и  $a_{\text{SiO}_2} = 0.5$  (ввиду малой распространенности кварца в проградных/пиковых парагенезисах эклогитов), с учетом наблюдаемых фаз-включений и условий эволюции эклогитов [9, 12] проведены для давлений 1.5 ГПа с целью сравнения с расчетными данными гранат-клинопироксеновой  $\text{Fe}^{2+}$ —Mg-геотермометрии [10] и для 2.5 ГПа — для экстраполяции в область пиковых значений давления. Рутилы из четырех эклогитов района

р. Илеир имеют близкие содержания Zr (рис. 4 г) и дают близкие средние оценки температуры для 1.5 ГПа в 619  $\pm$  12°C (My-93-53), 623  $\pm$  21°C (My-93-71), 638  $\pm$  27°C (My-93-90) и 637  $\pm$  22°C (Му-93-93) (здесь и далее оценки приводятся на уровне воспроизводимости ±1SD и не содержат компонента ошибки от инструментальной неопределенности). Эти оценки в различной степени сопоставимы с результатами традиционной гранатклинопироксеновой Fe<sup>2+</sup>—Mg-геотермометрии для той же величины давления  $(680 \pm 12^{\circ}\text{C}, 620 \pm 26^{\circ}\text{C})$  $650 \pm 31$ °С и  $660 \pm 30$ °С, соответственно, по [10]. а отклонения могут быть обусловлены вариациями в реальных значениях давления. Схожие и единообразные оценки получены по расчетам для трех симплектитовых эклогитов район р. Самокут:  $616 \pm 13$ °C для My-12-6,  $617 \pm 7$ °C для My-12-9 и  $614 \pm 11$ °C для Му-12-10. Оценки температур, полученные для давления 2.5 ГПа, соответствующего в случае роста рутила на пике метаморфизма, систематически выше на ~45°C и находятся в диапазоне 659-684°C.

Для оценки U-Pb возраста были проанализированы навески ругилов из 6 эклогитов, для которых получены отношения  $^{206}$ Pb/ $^{204}$ Pb от 22 до 88. Для минералов-геохронометров со значительным компонентом нерадиогенного свинца ( $^{206}$ Pb/ $^{204}$ Pb < 100) неопределенности в оценке изотопного состава первичного свинца могут вызвать значительные ошибки в получившемся возрасте. Для минералов с низкими отношениями U/Pb и количеством радиогенного свинца наиболее приемлемо применение трехмерной линейной ("total-Pb/U") изохроны [15] для расчета возраста когенетичных образцов с предполагаемым одинаковым изотопным составом первичного Рв. Трехмерные методы не требуют знания изотопного состава общего (первичного) свинца, используемого для коррекции, поэтому возраст "total-Pb/U"-изохроны, построенной в координатах  $^{238}U/^{206}Pb-^{207}Pb/^{206}Pb-$ <sup>204</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb, является более точным, чем возраст, полученный с использованием модели Стейси-Крамерса для поправки на первичный Рв. По результатам анализа U-Pb-изотопной системы pyтила в образце эклогита Му-93-53 (табл. 1), наиболее богатого U и радиогенным Pb ( $^{206}$ Pb/ $^{204}$ Pb в диапазоне 62-88), получена надежная возрастная оценка по конкордии в  $605 \pm 2$  млн. лет (рис. 6). Ряд датировок, полученных по рутилу из других образцов, являются менее точными и/или в разной степени дискордантными в силу низких содержаний радиогенного Рв. Следствием последнего является также расхождение дат, полученных по отношениям <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U и <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb. Стоит отметить, однако, что по возрасту пересечения с конкордией некоторые из дат эквивалентны в пределах ошибки полученному для Му-



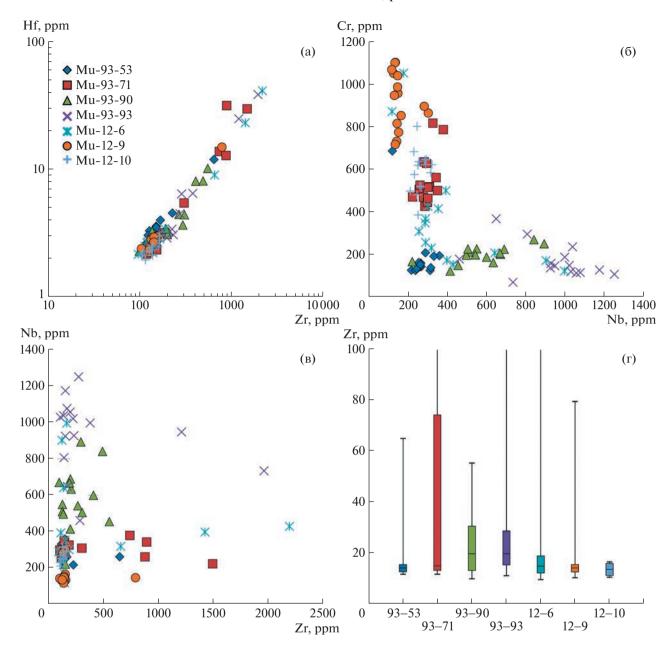
**Рис. 3.** Представительные микрофотографии отдельных зерен рутила с характерными твердофазными включениями преимущественно силикатного состава. Фото в обратно-рассеянных электронах (BSE).

93-53 значению, к примеру, расчетный возраст в  $604\pm13$  млн лет для эклогита My-93-90.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ассоциация минеральных включений в рутиле (прежде всего титанит, эпидот и амфибол) указывает на преимущественный рост рутила на прогрессивной стадии метаморфизма за счет титанита в протолите эпидот-амфиболитовой или амфиболитовой фаций. Подтверждением этому выступает также распространенность включений водосодержащих минералов в ядрах гранатов

большинства изученных эклогитов [10, 12]. Конкретные условия перехода титанит—рутил зависят от химизма пород, в том числе известковистости, магнезиальности, а также содержания SiO<sub>2</sub>. Для среднего состава базитов типа COX появление рутила при температурах 500—700°С характерно при относительно низких давлениях 7—8 кбар [16], тогда как собственно термобарометрия рутилсодержащих эпидот-клиноцоизитовых амфиболитов указывает на довольно широкую область устойчивости основного парагенезиса (~500—780°С, 0.7—1.2 ГПа) [17]. Образование рутила за счет титанита, к примеру, согласно реак-

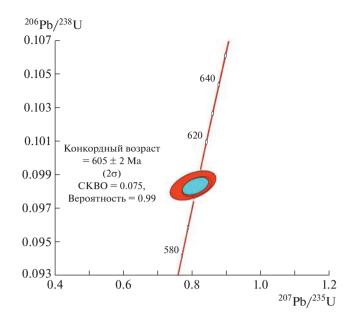


**Рис. 4.** Корреляционные диаграммы для ключевых редких элементов в рутиле из эклогитов (а—в) и диапазоны содержаний Zr в рутилах из отдельных образцов (г). На планках погрешностей концевыми отрезками показаны максимальные и минимальные содержания в диапазонах. Границы залитых планок соответствуют первому и третьему квартилю, отрезки внутри планок — медианным значениям.

ции An + 2Ttn = Grs + 2Rt + Qz, могло быть таким образом инициировано в условиях эпидот-амфиболитовой или амфиболитовой фаций при давлениях существенно меньше пиковых. Нельзя исключать, однако, что проградный рост рутила мог продолжаться вплоть до достижения пика метаморфизма. Следовательно, наблюдаемый диапазон содержаний Zr и расчетных температур кристаллизации рутила может соответствовать условиям от проградных (средние оценки  $619-638^{\circ}C$  в

расчете на 1.5 ГПа) до пиковых (659–684°С для 2.5. ГПа).

Диффузия Zr в рутиле существенно более медленный процесс в сравнении с таковой для Pb и ряда катионов переменной валентности (Co, Fe, Mn, Sc) [18]. По расчетным данным [19] при пиковой температуре метаморфизма в диапазоне ~650°С для рутила с радиусом зерен менее 80 мкм переуравновешивание исходных уровней Zr в полном объеме зерен возможно при эксгумации, сопровождаемой охлаждением мед-



**Рис. 5.**  $^{207}$ Pb- $^{235}$ U- $^{206}$ Pb- $^{238}$ U-диаграмма для рутила из эклогита My-93-53 по данным ID-TIMS.

леннее ~10°С/млн лет. Согласно превалирующим в настоящее время моделям эксгумации ультравысокобарических пород, охлаждение и декомпрессия пород до среднекоровых уровней происходит значительно быстрее (менее 10 млн лет). Однако для некоторых континентальных высокобарических комплексов характерен ограниченный рост температуры, связанный с наращиванием мощности литосферы на коллизионной стадии. Согласно данным классической термобарометрии и PT-моделирования [10-12], пиковые значения температуры для эклогитсодержащего комплекса СМБ могли достигать ~750-770°C [9, 11, 12]), что способствовало постростовой диффузии Zr. Как результат, вариации содержания малоподвижного Zr в рутиле отдельных образцов (рис. 4 г) могут

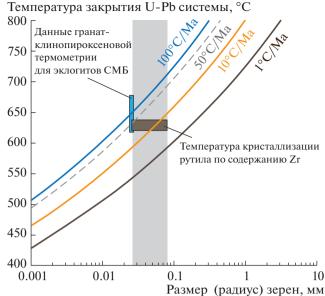


Рис. 6. Расчетные кривые для температуры закрытия U—Pb-изотопной системы рутила при различных величинах скорости охлаждения (по [19]). Серой областью отмечен диапазон характерного размера зерен рутила в эклогитах. Голубой и темно-серый прямоугольники соответствуют диапазону рассчитанных температур пикового равновесия эклогитов по данным гранат-клинопироксеновой термометрии [10] и содержанию Zr в рутиле (данная работа).

быть следствием лишь частичной его мобилизации, что согласуется с существенными вариациями по таким более мобильным элементам, как Cr, Fe и Mn. Близость полученных температур для семи образцов в таком случае может свидетельствовать о едином процессе проградного метаморфизма пород.

В сравнении с диффузией высокозарядных элементов скорость таковой для Рb в структуре рутила примерно на порядок выше, и, следова-

**Таблица 1.** Результаты U—Рb-датирования рутила из эклогита Мy-93-53 Северо-Муйского блока

				жание, сг/г	Изотопные отношения					Box	зраст, млі	н лет
Nº	Номер пробы	Навеска (мг)	Pb	U	$^{206}\mathbf{Pb}/^{204}\mathbf{Pb}^{\mathrm{a}}$	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb <sup>6</sup>	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	$^{206}{ m Pb}/^{238}{ m U}$	Rho	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb
1	My-93-53	9.5	0.64	3.0	67.68	0.05946	0.80632	0.09836	0.46	$605 \pm 4$	$600 \pm 36$	$584 \pm 33$
2	My-93-53	12.2	0.37	1.6	61.68	0.05918	0.80285	0.09839	0.47	$605 \pm 4$	$598 \pm 41$	$574 \pm 37$
3	My-93-53 (>150 мкм)	5.4	0.49	2.7	88.23	0.06007	0.81437	0.09832	0.46	$605 \pm 3$	$605 \pm 26$	$606 \pm 4.9$

а — изотопные отношения, скорректированные на бланк и фракционирование; б — изотопные отношения, скорректированные на бланк, фракционирование и обычный Pb; Rho — коэффициент корреляции погрешностей отношений  $^{207}$ Pb/ $^{235}$ U и  $^{206}$ Pb/ $^{238}$ U.

тельно, процесс диффузии Рь существенно более чувствителен к температурному режиму, чем диффузия Zr [5]. Важно отметить, что полученная возрастная оценка (~605 млн лет) существенно моложе возраста высокобарического метаморфизма (630 млн лет) [9, 12], что указывает на продолжительную историю остывания эклогитсодержащей литосферы комплекса ниже температуры закрытия U-Pb системы рутила [5-7]. На потенциальную роль длительного охлаждения указывает продолжительная позднедокембрийская термальная эволюция литосферы северо-восточного БМП с формированием как минимум до ~590—570 млн лет гранитоидных батолитов и кислых вулканитов, связанных с орогенным коллапсом и постколлизионным растяжением [20]. Величины температуры закрытия для рутила с радиусом зерен 25-80 мкм, рассчитанные по классической модели [19] с использованием скорректированных коэффициентов диффузии [5], для единой скорости остывания пород могут варьировать в диапазоне вплоть до ~50°C. К примеру, для рутила с указанным выше радиусом зерен для темпов охлаждения 1 и 10°С/млн лет величины температуры закрытия находятся в диапазоне ~540-590°C и ~590-650°C соответственно (рис. 6 а), что соответствует диапазону эмпирически установленных величин температуры закрытия U–Pb-изотопной системы рутила [1, 6, 7].

Согласованность ланных гранат-пироксеновой и Zr-рутиловой термометрии по крайней мере для четырех из семи эклогитов указывает на отсутствие сколь-либо значимого разогрева пород после роста рутила, следовательно, рост рутила должен был происходить уже выше температуры закрытия U-Pb-системы с ее последующей консервацией при охлаждении пород. Исходя из размера исследованных зерен и данных геотермометрии (рис. 6), представляется маловероятным, таким образом, что остывание при эксгумации эклогитизированных пород происходило быстрее ~10°С/млн лет, а максимальные темпы могут быть оценены в ~5-6°С/млн лет. Подобная скорость остывания в совокупности с полученной датировкой (605 млн лет) позволяют ограничить возможную температуру закрытия U-Pb-изотопной системы для рутила выбранных размеров в ~500—525°C. Столь медленное охлаждение характерно для гранулит-гнейсовых комплексов [1, 6, 7], а также второй (внутрикоровой) стадии эксгумации высокобарических комплексов, в течение которой эксгумация контролируется эрозией и/или тектонической денудацией.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены в рамках проекта Российского научного фонда (№ 21-77-10038).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Mezger K.*, *Hanson G.N.*, *Bohlen S.R.* High-precision U–Pb ages of metamorphic rutiles: application to the cooling history of high-grade terranes // Earth and Planetary Science letters. 1989. V. 96. P. 106–118.
- Tomkins H.S., Powell R., Ellis D.J. The pressure dependence of the zirconium-in-rutile thermometer // Journal of Metamorphic Geology. 2007. V. 25. P. 703–713.
- 3. Baldwin J.A., Brown M. Age and duration of ultrahigh-temperature metamorphism in the Anapolis—Itaucu complex, Southern Brasilia belt, central Brazil constraints from U—Pb geochronology, mineral rare earth element chemistry and trace-element thermometry // Journal of Metamorphic Geology. 2008. V. 26. P. 213—233.
- 4. *Kooijman E., Smit M.A., Mezger K., Berndt J.* Trace element systematics in granulite facies rutile: implications for Zr geothermometry and provenance studies // Journal of Metamorphic Geology. 2012. V. 130 (4). P. 397–412.
- 5. *Cherniak D.J.* Pb diffusion in rutile // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2000. V. 139. P. 198–207.
- 6. Kooijman E., Mezger K., Berndt J. Constraints on the U-Pb systematics of metamorphic rutile from in situ LA-ICP-MS analysis // Earth and Planetary Science Letters. 2010. V. 293 (3-4). P. 321-330.
- 7. Vry J.K., Baker J.A. LA-MC-ICPMS Pb—Pb dating of rutile from slowly cooled granulites: confirmation of the high closure temperature for Pb diffusion in rutile // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2006. V. 70. P. 1807—1820.
- 8. Zack T., Stockli D.F., Luvizotto G.L., Barth M.G., Belousova E., Wolfe M.R., Hinton R.W. In situ U—Pb rutile dating by LA-ICPMS: <sup>208</sup>Pb correction and prospects for geological applications // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2011. V. 162. P. 515–530.
- 9. Шацкий В.С., Ситникова Е.С., Томиленко А.А., Рагозин А.Л., Козьменко О.А., Ягоути Э. Эклогит-гнейсовый комплекс Муйской глыбы (Восточная Сибирь): возраст, минералогия, геохимия, петрология // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 6. С. 657—682.
- 10. *Шацкий В.С., Скузоватов С.Ю., Рагозин А.Л., Дриль С.И.* Свидетельства неопротерозойской континентальной субдукции в Байкало-Муйском складчатом поясе // ДАН. 2014. Т. 459. № 2. С. 228–231.
- 11. *Skuzovatov S. Yu*. Differential fluid activity in a single exhumed continental subduction unit from local P-T-M(H<sub>2</sub>O) records of zoned amphiboles (North Muya, Eastern Siberia) // Minerals. 2022. V. 12(2). P. 217.
- 12. Skuzovatov S.Yu., Shatsky V.S., Wang K.-L. Continental subduction during arc-microcontinent collision in the southern Siberian craton: constraints on protoliths and metamorphic evolution of the North Muya complex eclogites (Eastern Siberia) // Lithos. 2019. V. 342—343. P. 76—96.
- 13. *Ludwig K.R.* PbDat for MS-DOS, version 1.21. U.S. Geological Survey Open-File Report, 1991, p. 88–542.
- Ludwig K.R. ISOPLOT 3.0-a Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. – Berkeley Geochronology Center Special Publication, 2003, 74 p.

- Ludwig K.R. On the treatment of concordant uranium-lead ages // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1998.
   V. 62(4). P. 665–676.
- 16. Starr P.G., Pattison D.R.M. Equilibrium and disequilibrium processes across the greenschist amphibolite transition zone in metabasites // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2019. V. 174(2). P. 1–18.
- 17. *Kapp P., Manning C.E., Tropper P.* Phase-equilibrium constraints on titanite and rutile activities in mafic epidote amphibolites and geobarometry using titanite—rutile equilibria // Journal of Metamorphic Geology. 2009. V. 27. P. 509–521.
- 18. Cherniak D.J., Manchester J., Watson E.B. Zr and Hf diffusion in rutile // Earth and Planetary Science Letters. 2007. V. 261. P. 267–279.
- Dodson M.H. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1973. V. 40. P. 59–274.
- 20. Срывцев Н.А., Халилов В.А., Булдыгеров В.В., Переляев В.И. Геохронология гранитоидов Байкало-Муйского пояса // Геология и геофизика. 1992. № 9. С. 92—78.

### U-Pb ID-TIMS AGE OF RUTILE FROM THE NORTH MUYA BLOCK ECLOGITES (NORTHEASTERN TRANSBAIKALIA) AS A TRACER OF DURATION FOR OF THE CONTINENTAL LITHOSPHERE EXHUMATION

S. Yu. Skuzovatov<sup>a,#</sup>, N. G. Rizvanova<sup>b</sup>, S. G. Skublov<sup>b,c</sup>, and Academician of the RAS V. S. Shatsky<sup>d,e</sup>

<sup>a</sup>Vinogradov Institute of Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Irkutsk, Russian Federation <sup>b</sup>Institute of Precambrian geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russian Federation <sup>c</sup>Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russian Federation

<sup>d</sup>Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Novosibirsk, Russian Federation

<sup>e</sup>Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation

#E-mail: skuzovatov@igc.irk.ru

Being an abundant mineral phase of high-grade rocks, rutile is used as a tracer of lithospheric evolution for deep zones of orogenic belts. This study presents the new ID-TIMS U—Pb geochronological, mineralogical and geochemical data for rutile from the North Muya block (Baikal-Muya Foldbelt) eclogites in order to examine the applicability of its age estimates relative to the exhumation process of high-grade rocks. The assemblage of mineral inclusions in rutile (mainly titanite, epidote and amphibole) indicate rutile growth through titanite breakdown reactions during prograde metamorphism epidote-amphibolite or amphibolite-facies rocks. The range of Zr contents and estimated Zr-in-rutile crystallization temperatures correspond to conditions from prograde (619–638°C at 1.5 GPa) till peak ones (659–684°C for 2.5 GPa). The U—Pb age estimate (604 Ma) is notably younger than that of peak eclogitic metamorphism (630 Ma), and highlight the protracted cooling history of eclogite-bearing complex during its evolution below closure temperature of the U—Pb isotope system (~500–525°C) during tectonic unroofing or erosion of continental complexes.

Keywords: Central Asian Orogenic belt, Baikal-Muya belt, eclogites, rutile, ID-TIMS U-Pb geochronology, lithospheric exhumation

#### **\_\_\_\_\_** ГЕОХИМИЯ **\_\_\_\_**

УЛК 552.11

### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖЕЛЕЗА С МЕТАНОМ ПРИ ТЕМПРАТУРЕ 900°С И ДАВЛЕНИИ 100 МПа

© 2023 г. Академик РАН Л. Я. Аранович $^{1,2}$ , Э. С. Персиков $^1$ , П. Г. Бухтияров $^1$ , О. Ю. Шапошникова $^{1,*}$ , А. Н. Некрасов $^1$ 

Поступило 05.05.2023 г. После доработки 10.05.2023 г. Принято к публикации 12.05.2023 г.

С использованием оригинальной установки высокого газового давления впервые были проведены эксперименты по взаимодействию железа с метаном при температуре  $900^{\circ}$ С и давлении  $100~\mathrm{M}\Pi a$ . Комплексные методы (PCMA, рамановская спектроскопия, хроматография, расчеты баланса масс) используются для тщательного анализа составов флюида и металлических фаз, образующихся в экспериментах. Впервые получены экспериментально-теоретические количественные данные по составу флюида и составу растворенных в металле компонентов флюида. В отличие от ранее изученной системы  $Fe_3C-H_2$ , в опытах, когда Fe реагирует с метаном, происходит активное взаимодействие углерода, образовавшегося за счет пиролиза метана, с железом вплоть до синтеза карбида  $Fe_3C$ . Опыты показали, что повышение давления существенно уменьшает выход водорода при конверсии метана на металлическом железе. Предельное насыщение железа углеродом с образованием  $Fe_3C$  при  $900^{\circ}C$  за время 24 ч не достигается в объеме всего металла. При этом использование молибденовых ампул способствует более эффективному разложению  $CH_4$ .

Ключевые слова: железо, метан, давление, высокая температура, взаимодействие

**DOI:** 10.31857/S2686739723600996, **EDN:** IODSLJ

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Роль водорода, самого распространенного элемента нашей Галактики, в природных процессах чрезвычайно разнообразна и в последние годы привлекает все большее внимание геохимиков и петрологов. Происхождение Земли и ее строение, формирование ядра Земли, зарождение магм на различных уровнях глубинности в разные геологические эпохи и их эволюция в литосфере, механизмы землетрясений, происхождение океанов и атмосферы Земли, дегазация недр Земли, рудообразование и образование самородных металлов в земной коре - все чаще связываются с активным участием в них водорода [1-4]. А важная проблема возможности совместного вхождения водорода и углерода в металлическое железо при высоких и сверхвысоких давлениях остается дискуссионной [5-7]. Недавно нами получены новые экспериментальные данные по взаимодействию карбида железа Fe<sub>3</sub>C с чистым водородом в диапазоне температур T = 1273 - 1423 K и давлениях P = 30-100 MПа [8]. Продукты опытов состояли из металла с очень низким содержанием углерода (≤0.3 ат. %) и флюидной фазы, обогащенной метаном ( $CH_4/(CH_4 + H_2)$  до 0.37). Рамановская спектроскопия выявила пики водорода и неупорядоченного углерода в металлическом продукте в одном из опытов, что указывает на возможность для обоих элементов войти в металлическую фазу [8]. Отметим, что процесс науглероживания железа с помощью  $H_2/CH_4$  газа является эффективным методом получения карбида железа и достаточно хорошо изучен применительно к металлургическим процессам. Науглероживание металлического железа начинается с разложения метана, а осажденный углерод является источником углерода карбида железа. Установлено также, что каталитическое разложение метана при использовании катализаторов на основе сплавов Fe, Ni, Co, Mo, нанесенных на подложку SiO<sub>2</sub> или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, является экономичной технологией, так как позволяет получать как водород высокой чистоты, так и некоторые наноуглеродные материалы [9].

В предлагаемой работе приведены первые результаты опытов по взаимодействию Fe с метаном в открытых сапфировых и молибденовых ам-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: olga geolog@mail.ru

пулах при давлении 100 МПа, создаваемом чистым  $CH_4$ , температуре 900°С и длительности кинетических опытов 16—24 ч.

#### АППАРАТУРА И МЕТОДИКИ

Эксперименты проводились на уникальной установке высокого газового давления (IHPV). Этот аппарат оснащен оригинальным внутренним устройством, что позволило проводить длительные опыты при высокой температуре, несмотря на высокую проникающую способность водорода, образующегося в опытах за счет пиролиза метана. Подробно это устройство рассмотрено в работе ([8], рис. 1), здесь же поясним в кратком виде. Устройство включает молибденовый реактор с помещенными в нем молибденовой и сапфировой ампулами с исходными образцами Fe (ОСЧ, примерно 200 мг в каждой ампуле). Peактор герметично соединен с поршневым уравнителем-разделителем. Внутренние объемы молибденового реактора и уравнителя-разделителя под поршнем заполняли метаном при давлении 10 МПа с использованием специальной системы. Собранное таким образом устройство вместе с внутренним нагревателем размещали в двухсекционной печи таким образом, чтобы ампулы с образцами находились в безградиентной температурной зоне нагревателя. Затем печь с затвором помещали внутри сосуда высокого газового давления (IHPV). За счет перемещения поршня уравнителя-разделителя, давление метана внутреннем объеме молибденового реактора всегда сохранялось равным давлению газа (Ar) в сосуде в процессе опыта. В начале эксперимента давление аргона в сосуде и, соответственно, метана в реакторе поднимали в течение одного часа до необходимого значения 100 МПа. Далее поднимали температуру опыта до необходимой величины 900°С. При указанных параметрах образцы выдерживались в автоматическом режиме в течение необходимого времени опытов (16 или 24 ч), после чего осуществлялась изобарическая закалка при выключенном внутреннем нагревателе установки. Скорость закалки образцов составляла ~300°C/мин. Погрешность измерения температуры опыта составляла  $\pm 5^{\circ}$ C, а давления метана  $\pm 0.1\%$  отн. После изобарической закалки, сброса давления в сосуде и полного охлаждения, внутреннее устройство извлекалось из сосуда высокого газового давления, отбирались пробы флюида, а затем ампулы с образцами извлекались из молибденового реактора для последующего анализа фаз, образовавшихся во время опыта. В качестве исходного образца использовали кусочки химически чистого Fe. Химический состав полученных в опытах фаз (табл. 1, рис. 2) определяли с помощью цифрового электронного рентгеновского микроскопа CamScan MV2300 ("VEGA" TS 5130 MM), с

приставкой для энерго-дисперсионного микроанализа "INCA" Energy 450 и WDS Oxford INCA Wave 700. Анализы проводились при ускоряющем напряжении 20 kV с током пучка до 400 нА и времени набора спектров 50-100 сек. Содержание углерода в закаленных образцах после опытов (см. табл. 1, рис. 2) определяли по разнице между суммами проанализированных элементов и стехиометрической. Это содержание С в образцах дополнительно контролировалось анализом результатов масс – баланса опытов. Спектроскопия комбинационного рассеяния использована для подтверждения наличия растворенного водорода в закаленных образцах. Спектры комбинационного рассеяния были получены на спектрометре RM1000 ("Renishaw"), оснащенном ССD-камерой, краевым фильтром и микроскопом "Leica" DMLM. Хроматограф "Кристаллюкс – 4000M" (ГЕОХИ РАН) использовался для количественного определения после опытов составов флюида и компонентов флюида, растворенного в образцах (аналитик С.Г. Наймушин). Методика хроматографического анализа кратко заключалась в следующем. С помощью специального приспособления из внутреннего устройства сосуда высокого газового давления отбирались пробы флюида в ампулы с солевым затвором (5 штук), из которых пробы флюида (по 500 мл.) шприцом последовательно вводились в газовую систему хроматографа для анализа. Таким образом, после каждого опыта проводилось 5 хроматографических анализов состава флюида для получения среднего значения. Для определения состава газа, растворенного в образцах в процессе опытов, твердый образец извлекался из ампулы и помещался в специальный нагреватель, встроенный в газовую систему хроматографа, который имел специальный вентиль, предназначенный для напуска выделяющего газа в систему хроматографа. После окончательного нагрева образца в этом нагревателе (800°C) и выдержки при этой температуре, равной примерно 3 мин, открывали вентиль и осуществляли напуск выделившегося газа в систему хроматографа для пятикратного анализа состава.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен спектр комбинационного рассеяния, полученный на образце из опыта № 2153, T = 900°C,  $P(\text{CH}_4) = 100$  МПа, время опыта 24 ч). Пики в области валентных колебаний водорода (4150–4215 см<sup>-1</sup>) в этом образце однозначно указывают на присутствие растворенного молекулярного водорода. Количественно концентрации водорода и метана, растворенных в образце Fe, а также состав флюида, который сформировался в опыте (изначально химически чистый метан), определяли с помощью хромато-

Таблица 1. Сравнение данных по растворимости  $H_2$  и  $CH_4$ Растворимость

Образец	<i>P</i> , МПа	T, °C	Раствори	мость $H_2$ ,	Растворимость CH <sub>4</sub>		
			в Fe (мас. %)	во флюиде (об. %)	в Fe (мас. %)	во флюиде (об. %)	
Fe+Fe <sub>3</sub> C (опыт №2153)	100 (CH <sub>4</sub> )	900	$3 \times 10^{-4}$	10.8	$1.4 \times 10^{-4}$	89.2	
металлическое γ-Fe*	100 (H <sub>2</sub> )	1250	$4 \times 10^{-2}$	_	_	_	
Расплав Fe**	0.1 (H <sub>2</sub> )	1600	$2.5 \times 10^{-3}$	_	_	_	

<sup>\*</sup> — по данным [11], \*\* — по данным [10].

графического анализа по методикам, кратко описанным в предыдущем разделе. Результаты представлены в табл. 1 в виде средних значений из пяти измерений.

А количество водорода, извлеченного из включений самородного железа в габбро—долеритах горы Озерной Джалтульского траппового интрузива Сибирской платформы, составило 1.1 см<sup>3</sup>/г или 75% общего состава извлеченных газов ([12], табл. 4.3).

В отличие от ранее изученной системы Fe<sub>3</sub>C-Н<sub>2</sub> [8], в представленных опытах происходит пиролиз метана и активное взаимодействие образующегося углерола с Fe вплоть до синтеза карбила Fe<sub>3</sub>C в ампулах на поверхности образцов (рис. 3). Свидетельством пиролиза метана при параметрах опытов служит большое количество сажи, обнаруженное в ампулах с образцами после опытов. Столь значительная степень пиролиза метана в опытах, вероятно, связана с каталитическим влиянием собственно образцов Fe, а также материала реактора и ампул. Каждый образец после опыта извлекался из ампул, распиливался поперек и подготавливался для последующего микрозондового анализа профилей содержания углерода (рис. 2). На рис. 3 представлены результаты микрозондового анализа распределения углерода в образцах после опытов № 2153 (длительность 24 ч) и № 2161 (длительность 16 ч).

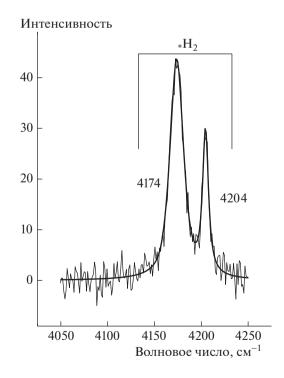
Эти результаты свидетельствуют об активном взаимодействии углерода с Fe на поверхности образцов с формированием карбида Fe<sub>3</sub>C в ампулах и о лиффузионном распрелелении С в глубине образцов (рис. 3). Отметим характерные особенности результатов, связанные с разной длительностью опытов и разным материалом ампул. В 24-часовом опыте (№ 2153) (Ге в молибденовой ампуле) реакция образования Fe<sub>3</sub>C реализуется на глубину образца Ге примерно на 50-70 мкм (рис. 3 а). Тогда как в сапфировой ампуле реакция образования Fe<sub>3</sub>C при параметрах этого опыта не имеет места (рис. 3 в). В 16-часовом опыте (№ 2161) (Fe в молибденовой ампуле) реакция образования Fe<sub>3</sub>C реализуется только на поверхности образца Fe (рис. 3 б). Тогда как в сапфировой ампуле реакция образования  $Fe_3C$  при параметрах этого опыта также не имеет места (рис. 3 г). Эти результаты свидетельствуют, прежде всего, о кинетических особенностях реакции карбонизации железа при высоких давлениях метана. А с другой стороны, могут свидетельствовать о разных каталитических способностях пар Fe—Mo и Fe—сапфир ( $Al_2O_3$ ).

Реакции, контролирующие взаимодействие Fe с метаном:

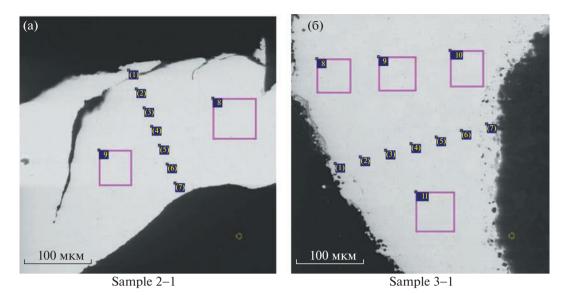
$$n\text{Fe} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Fe}_n\text{C}_x + 2\text{H}_2 + (1 - x)\text{C}$$
 (1)

$$nFe + xC = Fe_nC$$
 (2)

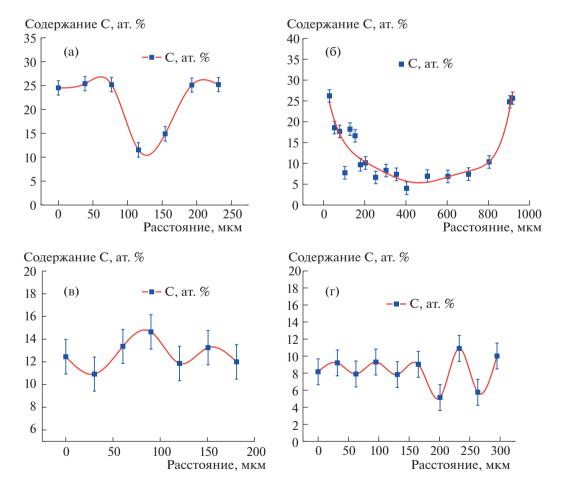
Вычитая (2) из (1), получим уравнение, описывающее реакцию во флюиде в присутствии металлической фазы:



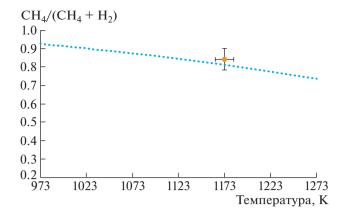
**Рис. 1.** Спектр комбинационного рассеяния образца (опыт 2153) в области валентного колебания водорода [9].



**Рис. 2.** Растровые микрофотографии в обратно-рассеянных электронах (BSE) после закалки образцов Fe под давлением метана, опыт № 2153, (а) — сапфировая ампула, (б) — молибденовая ампула. Точками 1—7 на обоих рисунках обозначены анализы, показанные соответственно на рис. 3 а и 3 в.



**Рис. 3.** Распределение углерода в образцах Fe после опытов под давлением метана 100 МПа. (а) — опыт № 2153, Fe в молибденовой ампуле; (б) — опыт № 2161, Fe в молибденовой ампуле; (в) — опыт № 2153, Fe в сапфировой ампуле; (г) — опыт № 2161, Fe в сапфировой ампуле.



**Рис. 4.** Зависимость состава флюида от температуры при  $P=100~M\Pi a$  (точечная кривая). Цветная точка с отрезками погрешностей — состав флюида, определенный в опыте 2153.

$$CH_4 = C + 2H_2 \tag{3}$$

В условиях насыщения углеродом (a(C) = 1) константа равновесия реакции (3) выражается:

$$K(3) = [f(H_2)]^2 / f(CH_4) = -[\Delta G^{\circ}(3)/RT]$$
 (4)

В (4)  $\Delta G^{\circ}(3)$  — стандартная свободная энергия реакции (3) при температуре ТК, R = 8.314 Дж/(К моль) — универсальная газовая постоянная, а f(i) — фугитивность соответствующей частицы флюида:

$$f(i) = f^{\circ}(i) * X(i) * g(i)$$
 (5)

где  $f^{\circ}(i)$  — летучесть чистого газа i при соответствующих T и P, X(i) — мольная доля газа во флюиде,  $\gamma(i)$  — коэффициент активности i газа в бинарном флюиде  $\mathrm{CH_4-H_2}$ .

На рис. 4 показана расчетная кривая зависимости состава бинарного флюида ( $X(CH_4)$  +  $+X(H_2)$  = 1) от абсолютной температуры при фиксированном давлении 100 МПа в условиях насыщения углеродом. Летучесть чистых газов рассчитывали по работе [13], а значения  $\gamma(i)$  — по работе ([14], уравнение 8).

На рис. 4 видно, что с повышением температуры в присутствии свободного углерода должен находиться все менее богатый метаном флюид. Расчет хорошо согласуется с экспериментально определенным составом флюидной фазы (рис. 4).

Наши опыты показывают, что повышение давления существенно уменьшает выход водорода при конверсии метана на металлическом железе. Предельное насыщение железа углеродом с образованием  $Fe_3C$  при  $900^{\circ}C$  за время 24 ч не достигается в объеме всего металла. При этом использование молибденовых ампул способствует более эффективному разложению  $CH_4$ .

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность С.Г. Наймушину (ГЕОХИ РАН) за хроматографические анализы флюидной фазы и растворенных компонентов флюида в образцах после опытов.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет средств Российского научного фонда, проект 22-27-00124.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Wood B.J. Hydrogen: an important constituent of the core? // Science. 1997. V. 278. P. 1727.
- 2. *Маракушев А.А., Маракушев С.А.* Происхождение и флюидная эволюция Земли // Пространство и Время. 2010. Т. 1. С. 98—118.
- 3. Sweeney R. The role of hydrogen in geological processes in the Earth's interior // Solid State Ionics. 1997. V. 97. P. 393–97.
- Williams Q., Hemley R.J. Hydrogen in the deep earth // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. 2001. V. 29. P. 365–418.
- Narygina O., Dubrovinsky L.S., McCammon C.A., et al. X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study of fcc iron hydride FeH at high pressures and implications for the composition of the Earth's core // Earth and Planetary Science Letters. 2011. V. 307. P. 409–414.
- 6. Morard G., Andrault D., Antonangeli D., et al. Fe—FeO and Fe—Fe<sub>3</sub>C melting relations at Earth's core—mantle boundary conditions: Implications for a volatile-rich or oxygen-rich core // Earth and Planetary Science Letters. 2017. V. 473. P. 94–103.
- 7. *Litasov K.D.*, *Shatskiy A.F.*, *Ohtani E.* Interaction of Fe and Fe3C with hydrogen and nitrogen at 6–20 GPa: a study by in situ X-Ray diffraction // Geochemistry International. 2016. V. 54. P. 914–921.
- 8. Aranovich L.Y., Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., et al. Interaction of Fe3C with hydrogen: On compatibility of carbon with hydrogen in metallic Fe // Petrology. 2021. V. 29 (6). P. 696–702.
- 9. Henghui Wang, Guangqiang Li, Jianghua Ma, Dong Zhao. The effect of methane decomposition on the formation and magnetic properties of iron carbide prepared from oolitic hematite // RSC Adv. 2017. 7. 3921–3927. https://doi.org/10.1039/C6RA26166C
- 10. *Галактионова Н.В.* Водород в металлах. Москва: Металлургия. 1967. 303 с.
- 11. *Sugimoto H., Fukai Y.* Solubility of hydrogen in metals under high hydrogen pressures: thermodynamical calculations // Acta Metallurgica et Materialia. 1992. V. 40 (9). P. 2327–2336.

- 12. Олейников Б.В., Округин А.В., Томшин М.Д. и др. Самородное металлообразование в платформенных базитах. Якутск: ЯФ СО АН СССР. 1985. 124 с.
- 13. *Churakov S.V., Gottschalk M.* Perturbation theory based equation of state for polar molecular fluids: i. pure flu-
- ids // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. P. 2397–2414.
- Аранович Л.Я. Флюидно-минеральные равновесия и термодинамические свойства смешения флюидных систем // Петрология. 2013. Т. 21. С. 588–599.

## SOME FEATURES OF THE PROCESS OF INTERACTION OF IRON WITH METHANE AT A TEMPERATURE OF 900°C AND A PRESSURE OF 100 MPA

Academician of the RAS L. Ya. Aranovich<sup>a,b</sup>, E. S. Persikov<sup>a</sup>, P. G. Bukhtiyarov<sup>a</sup>, O. Y. Shaposhnikova<sup>a,#</sup>, and A. N. Nekrasov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation

<sup>b</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences,

Moscow, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: olga\_geolog@mail.ru

Using the original high-gas pressure unit (IHPV), experiments were conducted for the first time on the interaction of iron with methane at a temperature of  $900^{\circ}$ C and a pressure of 100 MPa. Complex methods (microprobe, Raman spectroscopy, chromatography, mass balance calculations) are used for a thorough analysis of fluid compositions and metallic phases formed in experiments. For the first time, experimental and theoretical quantitative data on the composition of the fluid and the composition of the fluid components dissolved in the metal were obtained. Unlike the previously studied  $Fe_3C-H_2$  system, in experiments, when Fe reacts with methane, there is an active interaction of carbon formed due to the pyrolysis of methane with iron up to the synthesis of  $Fe_3C$  carbide. The experiments have shown that increasing pressure inhibits significantly hydrogen yield during methane conversion on metallic iron. Carbon saturation of iron with the formation of  $Fe_3C$  is not complete within the entire volume of the metal during 24 h runs at  $900^{\circ}C$ . Employing molybdenum containers facilitates  $CH_4$  decomposition.

Keywords: iron, methane, pressure, high temperature, interaction

#### ——— — МИНЕРАЛОГИЯ ——

УЛК 548.3

# К ВОПРОСУ О ПОЗИЦИЯХ СЕРЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ТЕТРАЭДРИТА: ВЗАИМОСВЯЗЬ ЗАСЕЛЕННОСТЕЙ, ЭФФЕКТИВНЫХ РАЗМЕРОВ ИОНОВ И ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК

© 2023 г. Н. Г. Любимцева<sup>1,\*</sup>, Е. И. Марченко<sup>2</sup>, член-корреспондент РАН Н. Н. Еремин<sup>2</sup>, академик РАН Н. С. Бортников<sup>1</sup>

Поступило 20.05.2023 г. После доработки 28.05.2023 г. Принято к публикации 29.05.2023 г.

В настоящей работе проведен кристаллохимический анализ известных экспериментально расшифрованных кристаллических структур минералов группы тетраэдрита с целью выявления взаимосвязей заселенности анионных кристаллографических позиций в структурах с их эффективными размерами и параметрами элементарных ячеек. Для этого были проанализированы эффективные размеры позиций анионов 24g и 2a в 68 расшифрованных кристаллических структурах минералов группы тетраэдрита по опубликованным данным. Анализ осуществлялся с помощью программного пакета TOPOSPro методом разбиения пространства на полиэдры Вороного-Дирихле (ПВД). Впервые теоретически показано, что содержания крупного иона серы и ее дефицит влияют на параметр элементарной ячейки. Установлена линейная корреляция между объемом ПВД анионной позиции  $S^{2-}$  (24g) и параметром элементарной ячейки в минералах группы тетраэдрита, которая показывает, что анионная подструктура диктует структурный мотив в этом классе соединений. Выявлено, что изменение объемов ПВД анионов серы связано с различной заселенностью анионных позиций. Обнаружено, что практически во всех расшифрованных кристаллических структурах минералов группы тетраэдрита на формулу (элементарную ячейку) соединения приходится менее 13 ионов серы. Сделан вывод, что рассчитанный объем ПВД анионной позиции 24g менее 22 Å<sup>3</sup> указывает на существенный дефицит в анионной подструктуре. Показано, что, используя информацию об объемах ПВД всех анионных и катионных позиций в структуре, можно предсказать параметры элементарных ячеек минералов группы тетраэдрита с точностью до 0.01 Å.

*Ключевые слова:* группа тетраэдрита, кристаллическая структура, кристаллохимия, изоморфизм, нестехиометрия, параметр элементарной ячейки

DOI: 10.31857/S2686739723601138, EDN: IRUFBH

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Минералы группы тетраэдрита (блеклая руда), относящиеся к кубической сингонии с общей структурной формулой  $^{M(2)}A_6^{M(1)}(B_4C_2)^{X(3)}D_4^{S(1)}Y_{12}^{S(2)}Z$ , где  $A=Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $\square$  (вакансия) и  $(Ag_6)^{4+}$  кластеры;  $B=Cu^+$  и  $Ag^+$ ;  $C=Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cu^+$  и  $Fe^{3+}$ ;  $D=Sb^{3+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$  и  $Te^{4+}$ ;  $Y=S^{2-}$  и  $Se^{2-}$ ;  $Z=S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$  и  $\square$  (вакансия), являются наи-

более распространенными сульфосолями во многих гидротермальных месторождениях [1]. Как видно из формулы минералов этой группы, их харакособенностью является реализация различных схем изовалентного и гетеровалентного изоморфизмов, что усложняет проведение их элементного анализа и оценки вклада каждого из компонентов в величину параметра их элементарной ячейки. Кроме того, в блеклых рудах установлены широкие вариации отношений ΣMe:S,  $\Sigma$ Ме: $\Sigma\Pi$ Ме и  $\Sigma$ Ме $^+$ : $\Sigma$ Ме $^{++}$  и их отклонения от стехиометрических соотношений в идеализированной формуле, что обнаружено как в природных блеклых рудах, так и в синтетических [2]. Например, обобщенная эмпирическая формула для блеклой руды месторождения Дарасун по данным 459 РСМА вы-

глядит так:  $Me_{(9.38-10.56)}^{+}Me_{(1.76-2.63)}^{++}\Pi Me_{(3.42-4.41)}(S,Se)_{(12.38-13.47)}$  [3]. Как видно из формулы, коэффи-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: luy-natalia@yandex.ru

циенты элементов варьируют в пределах 1 атома на формулу, что превосходит ошибку метода определения химического состава минерала. Однако интервалы колебаний вышеуказанных отношений в природной блеклой руде и в ее синтетических аналогах отличаются: интервал колебаний у природных объектов несколько сдвинут в сторону большего насыщения серой (или соответственно меньшего количества металлов) [2, 4, 5]. Принимая во внимание возможную нестехиометричность блеклой руды, необходимо выявить корреляцию между ней и ее кристаллоструктурными параметрами, что поможет более качественно интерпретировать экспериментальные данные о химическом составе и порошковой дифракции.

Чтобы учесть все многообразие химической изменчивости и позиции атомов в элементарной ячейке блеклой руды, Комиссия по новым минералам Международной минералогической ассоциации предложила новую номенклатуру (ІМА-CNMNC) [1]. На сегодняшний день в официальном списке IMA-CNMNC по Названию минералов в группе тетраэдрита выделено 10 подгрупп (серий), в которых насчитывается 45 минеральных видов (гипотетических конечных членов), из них 40 утвержденных и 5 предполагаемых, но пока не обнаруженных в природе и не утвержденных IMA-CNMNC (https://www.mindat.org/min-29338.html). Подгруппы выделены по преобладающему (>50%) химическому элементу в позициях A, B, D и Y, а названия минеральных видов даны по преобладающему химическому элементу в позициях C и Z (компонент C указывает на компонент, компенсирующий заряд, и добавляется после корневого названия группы через дефис в круглых скобках; при наличии в позиции Z вакансии в название минерального вида добавляется приставка "кено-").

Параметры элементарной ячейки минералов группы тетраэдрита сильно зависят от химического состава [2]. Установлено уменьшение параметра элементарной ячейки  $a_0$  от 10.32 до 10.19 Å при снижении количества Sb и одновременном возрастании содержания Аs. Наиболее обычные изоморфные двухвалентные металлы Zn и Fe, имея близкие ионные радиусы, одинаково влияют на ячейку блеклой руды: незначительно расширяют ее (на 0.031 Å на 1 атом Zn(Fe) в формуле). Вхождение крупного катиона Нд прямо пропорционально увеличивает размер элементарной ячейки. Содержание Ві в блеклой руде также увеличивает ее элементарную ячейку, а Те – незначительно уменьшает. При увеличении количества Ag в структуре блеклой руды наблюдаются два тренда: 1) параметры элементарной ячейки линейно увеличиваются с 10.3 до 11.0 Å; 2) параметры элементарной ячейки увеличиваются с 10.3 до 10.6 Å (до концентрации Ag примерно 4 атома<sup>1</sup> на формульную единицу) и далее уменьшаются до 10.4 Å, что связывают с образованием кластеров  $(\text{Ag}_6)^{4+}$  [1].

Делались попытки выявить количественную связь между параметром элементарной ячейки, составом и нестехиометрией блеклой руды [2, 4, 6]. Для вывода уравнений, связывающих эти величины, авторы учитывали влияние катионов As, Fe, Zn, Hg и Ag и отношения  $\Sigma$ Me:S на параметр  $a_0$  чистого тетраэдрита, равного 10.319 Ų. Были установлены различия во влияние нестехиометрии ( $\Sigma$ Me:S) блеклой руды на параметр ее элементарной ячейки: для синтетических блеклых руд вклад нестехиометрии в параметр  $a_0$  оказался существенным (0.027 и 0.075) [4, 6], в то время как для природных блеклых руд этот вклад незначительный (0.007) [2].

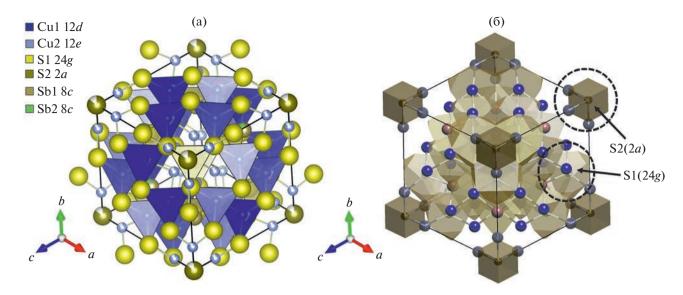
Несмотря на многообразие работ по установлению связи величины параметра элементарной ячейки и основных изоморфных элементов в структуре блеклой руды, исследователи учитывали только катионные позиции и не рассматривали влияние анионных позиций на параметр  $a_0$ .

"Долгоживущий" вопрос по кристаллохимии тетраэдрита: "сколько же ионов серы содержится в его формуле/элементарной ячейке?" Н.В. Белов утверждал, что в формуле тетраэдрита содержится двенадцать ионов серы, тогда как большинство исследователей считали, что ионов серы в формуле тринадцать [7]. В новой номенклатуре IMA-CNMNC и в последующих работах сообщается, что вакансия серы может появляться только на месте октаэдрически координированной серы ([1, 8–11] и др.). Однако в недавних исследованиях был зафиксирован дефицит серы в фрейбергитовой серии в ряду аргентотетраэдрит-кеноаргентотетраэдрит: до двух и более вакансий серы в формульной единице по данным РСМА, что обусловлено присутствием вакансий как в октаэдрических, так и в тетраэдрических позициях [12].

Тем не менее в большинстве случаев для расчетов атомных содержаний элементов в химической формуле, а также при расшифровке кристаллических структур минералов группы тетраэдрита, используют формулу, где суммарное количество анионов в Y и Z позициях равно 13.

 $<sup>^1</sup>$  По данным Мозговой и Цепина [2] перегиб в зависимости параметра  $a_0$  от содержания серебра приходится на 3.7 атомов Ag в формуле.

 $<sup>^2</sup>$   $a_0$  (Å) =  $10.319-0.059\mathrm{K_{AS}}+0.075(\Sigma\mathrm{Me:S})$  [6], где  $\mathrm{K}_i$  — формульные коэффициенты соответствующих элементов, отношение  $\Sigma\mathrm{Me:S}$  — мера нестихиометрии.  $a_0$  (Å) =  $10.319+0.017\mathrm{K_{Fe}}+0.027(\Sigma\mathrm{Me:S})$  [4];  $a_0$  (Å) =  $10.319+0.031\mathrm{K_{Fe}}+0.028\mathrm{K_{Zn}}+0.096\mathrm{K_{Hg}}+0.007(\Sigma\mathrm{Me:S})-0.040\mathrm{K_{AS}}+$  "Ag" [2], где "Ag" =  $\mathrm{K_{Ag}}/(21.9-1.01\mathrm{K_{Ag}})$ , когда содержание Ag менее 3.7 атомов в формуле, и "Ag" =  $1/(1.66\mathrm{K_{Ag}}-1.28)$  при концентрациях Ag более 3.7 атомов в формуле.



**Рис. 1.** Кристаллическая структура тетраэдрита: с полиэдрическим представлением позиции ионов Cu2 (a) и с полиэдрами Вороного-Дирихле для позиций 2*a* и 24*g* ионов серы (б).

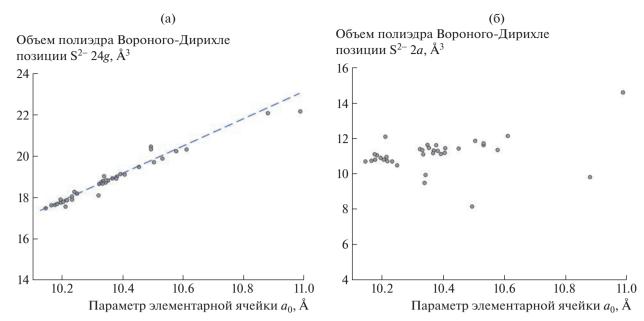
Однако, как показывают некоторые экспериментальные данные по расшифровкам кристаллических структур тетраэдритов [13], в этих кристаллических структурах практически всегда наблюдаются нецелочисленные заселенности анионных позиций Y и Z в структуре. Поэтому необходимо разрабатывать инструменты, позволяющие правильно обрабатывать и интерпретировать данные элементного анализа и порошковой дифракции с целью установления релевантных формул минералов группы блеклой руды. В настоящей работе проведен кристаллохимический анализ известных экспериментально расшифрованных кристаллических структур минералов группы тетраэдрита с целью выявления взаимосвязей заселенности анионных кристаллографических позиций в структурах с их эффективными размерами и параметрами элементарных ячеек.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В структурном типе тетраэдрита в анионной подструктуре, представленной в большем количестве ионами серы, выделяют две кристаллографически независимые позиции Уайкоффа — 24g и 2a (рис. 1 а). По данным структурных расшифровок минералов группы тетраэдрита позиция 2a во многих случаях имеет частичную заселенность, в то время как позиция 24g в большинстве структурных расшифровок представляется полностью заселенной. Поскольку именно крупные анионы диктуют структурную метрику, логично предположить, что заселенность анионных позиций будет влиять на параметры элементарной ячейки в рассматриваемых структурах. Для выявления взаимосвязи параметров элементарной ячейки с за-

селенностью позиций серы были проанализированы эффективные размеры позиций анионов 24g и 2a (рис. 1 б) в 68 расшифрованных кристаллических структурах по литературным данным. Анализ осуществлялся с помощью программного пакета TOPOSPro [14] методом разбиения прона полиэдры Вороного-Дирихле (ПВД). Объемы ПВД соответствуют эффективным объемам ионов в кристаллических структурах, а радиусы сфер, объем которых равен объему соответствующего ПВД, будут представлять собой эффективные радиусы ионов в конкретной кристаллографической позиции. Таким образом, анализируя характеристики ПВД для одинаковых ионов в кристаллических структурах, можно сравнивать их эффективные размеры в разных соединениях. На рис. 1 а показана кристаллическая структура тетраэдрита в классическом полиэдрическом представлении, а на рис. 1 б показаны ПВД для анионов серы. Средний эффективный радиус  $S^{2-}$  в позиции 24g составляет 1.75 Å, что достаточно близко к значению ионного радиуса  $S^{2-}$  согласно таблице ионных радиусов  $(1.84 \,\text{Å})$ , в то время как средний радиус  $S^{2-}$  в позиции 2a значительно меньше и составляет 1.45 Å, что указывает на ее неполную заселенность.

В результате анализа объемов ПВД для различных кристаллографических позиций в 68 экспериментально расшифрованных структурах минералов группы тетраэдрита выявлена линейная корреляция между параметрами элементарной ячейки и объемом полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) для анионной позиции 24g (рис. 2 a): с увеличением объема ПВД от 17 до 22 ų параметры элементарной ячейки возрастают от 10.2 до 11.0 Å



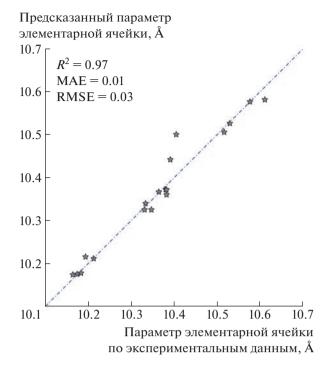
**Рис. 2.** Корреляции значений объемов полиэдров Вороного-Дирихле позиций 24g (a) и 2a (б) анионов  $S^{2-}$  в различных минералах группы тетраэдрита.

соответственно. Стоит отметить, что для позиции анионов 2a (рис. 2 б) и катионных позиций 12e, 12d и 8c достоверных корреляций с объемами ПВД обнаружено не было.

Можно предположить, что размер позиции 24g зависит от ее заселенности ионами серы в кристаллической структуре: чем выше заселенность ионами серы, тем больше будет параметр элементарной ячейки, и наоборот. Судя по разбросу параметров элементарной ячейки и объемам позиции 24g, в большинстве экспериментально расшифрованных структур тетраэдритов содержания серы в формуле не 13 атомов, а несколько меньше. Однако доказать это на основе существующих экспериментальных данных на сегодняшний день весьма затруднительно, поскольку в большинстве структур формула соединения пересчитана на 13 атомов серы. Лишь в трех расшифрованных структурах [13] на формулу приходится меньше 13 атомов серы. Стоит также отметить, что достоверный график зависимости параметра ячейки от содержания серы построить не представляется возможным, поскольку почти все анализы пересчитываются на 13 атомов серы. Однако можно сделать вывод, что объем позиции 24g менее 22 Å<sup>3</sup> указывает на дефицит серы в анионной подструктуре и необходимость нормировать формулу на меньшее количество серы в структуре.

С применением алгоритма машинного обучения было показано, что параметры элементарных ячеек различных минералов группы тетраэдрита можно предсказать, лишь используя информацию о рассчитанных объемах ПВД для всех кристаллографически неэквивалентных позиций

анионов (2a и 24g) и катионов (12e, 12d, 8c) в кристаллических структурах. Для проведения подобного анализа данные об объемах ПВД нормировались, выставлялись весовые коэффициенты в функции в зависимости от значений объемов ПВД, с использованием встроенных инструментов алгоритмического языка Python строился алгоритм принятия решений для успешного предсказания параметра элементарной ячейки на основе экспериментальных данных. Все имеющиеся кристаллографические данные по 68 кристаллическим структурам были разделены на тестовый и тренировочный наборы в соотношении 80-20%. Тренировочный набор использовался для тренировки алгоритма машинного обучения (подбора коэффициентов нелинейной функции), а тестовый набор — для проверки корректности работы алгоритма. На рис. 3 показано сравнение экспериментально известных параметров элементарных ячеек минералов группы тетраэдрита разного состава (ось абсцисс) и предсказанных значений параметров элементарных ячеек с помощью автоматического алгоритма с элементами машинного обучения (ось ординат) для тестовой выборки данных. Среднеквадратичная ошибка предсказания параметра элементарной ячейки алгоритмом составила 0.97, средняя абсолютная ошибка 0.01 Å. Таким образом, для конкретно выбранного образца минерала группы тетраэдрита возможны нецелочисленные заселенности как в катионных, так и в анионных подструктурах. Следовательно, традиционная нормировка формулы блеклой руды на 13 атомов серы в большинстве случаев не является корректной.



**Рис. 3.** Сравнение предсказанного моделью машинного обучения параметра элементарной ячейки с экспериментальными данными. На графике показаны структуры из тестовой выборки, которые использовались для проверки корректности работы алгоритма.  $R^2$  — коэффициент детерминации, MAE — средняя абсолютная ошибка, RMSE — корень из средней квадратичной ошибки.

#### выводы

Основываясь на имеющихся к сегодняшнему дню кристаллографических данных по структурам минералов группы тетраэдрита и данных кристаллохимического анализа полиэдров Вороного-Дирихле, проведенных в настоящей работе, можно сделать следующие выводы:

- 1) Впервые теоретически показано, что содержания крупного иона серы и ее дефицит влияют на параметр элементарной ячейки. Существует линейная корреляция между объемом ПВД анионной позиции S<sup>2-</sup> (24g) и параметром элементарной ячейки в минералах группы тетраэдрита, что показывает, что анионная подструктура диктует структурный мотив в этом классе соединений. Изменение объемов ПВД анионов серы связано с различной заселенностью анионных позиций.
- 2) Практически во всех расшифрованных кристаллических структурах минералов группы тетраэдрита на формулу соединения приходится не 13 ионов серы, а меньше (от 12 до 13 атомов на формулу), т.е. наблюдается некоторый дефицит по количеству ионов серы в элементарной ячейке.
- 3) Определение объема ПВД анионной позиции 24g позволяет определить корректность нор-

- мировки формулы соединения на 13 атомов серы: значение менее 22 Å<sup>3</sup> указывает на существенный дефицит в анионной подструктуре и необходимость пересчета формулы.
- 4) Зная лишь параметры элементарных ячеек минералов группы тетраэдрита, определить количество вакансий в позициях серы на сегодняшний день затруднительно, что связано с недостатком корректных структурных расшифровок с кристаллографическими моделями, учитывающими нецелочисленные заселенности анионных позиций
- 5) Предсказать параметры элементарных ячеек минералов группы тетраэдрита с точностью до 0.01 Å возможно, используя информацию об объемах ПВД всех анионных и катионных позиций в структуре.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены при финансовой поддержке проекта № 121041500220-0 "Структурно-химические неоднородности и парагенетические ассоциации минералов как отражение процессов петро- и рудогенеза" Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Biagioni C., George L.L., Cook N.J., Makovicky E., Moëlo Y., Pasero M., Sejkora J., Stanley C.J., Welch M.D., Bosi F. The tetrahedrite group: Nomenclature and classification // American Mineralogist. 2020. V. 105. № 1. P. 109–122. https://doi.org/10.2138/am-2020-7128
- 2. *Мозгова Н.Н., Цепин А.И.* Блеклые руды. (Особенности химического состава и свойств). Москва: Наука, 1983.
- 3. Любимцева Н.Г., Бортников Н.С., Борисовский С.Е., Прокофьев В.Ю., Викентьева О.В. Блеклая руда и сфалерит золоторудного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия). Часть 1: Минеральные ассоциации и срастания, химический состав и его эволюция // Геология рудных месторождений. 2018. Т. 60. № 2. С. 109—140. https://doi.org/10.7868/S0016777018020016
- 4. *Tatsuka K., Morimoto N.* Tetrahedrite stability relations in the Cu−Fe−Sb−S system // American Mineralogist. 1977. V. 62. № 11–12. P. 1101–1109.
- Бортников Н.С., Некрасов И.Я. Состав и фазовые взаимоотношения теннантита в системе Cu-Fe-As-S при 500°C // Доклады АН СССР. 1987. Т. 297. № 2. С. 449–451.
- 6. *Luce F.D.*, *Tuttle C.L.*, *Skinner B.J.* Studies of sulfosalts of copper: V. Phases and phase relations in the system Cu−Sb−As−S between 350° and 500°C // Economic Geology. 1977. V. 72. № 2. P. 271−289. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.72.2.271

- 7. Белов Н.В., Победимская Е.А. Очерки по структурной минералогии. XXIV. Повторно о некоторых сульфидах и их аналогах // Минералогический сборник Львовского государственного университета им. И. Франко. 1973. Выпуск 1. № 27. С. 3—9.
- 8. Welch M.D., Stanley C.J., Spratt J., Mills S.J. Rozhdestvenskayaite Ag<sub>10</sub>Zn<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> and argentotetrahedrite Ag<sub>6</sub>Cu<sub>4</sub>(Fe<sup>2+</sup>, Zn)<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>: two Ag-dominant members of the tetrahedrite group // European Journal of Mineralogy. 2018. V. 30. № 6. P. 1163–1172. https://doi.org/10.1127/ejm/2018/0030-2773
- Biagioni C., Sejkora J., Moëlo Y., Makovicky E., Pasero M., Dolníček Z. Kenoargentotennantite-(Fe), IMA 2020-062. In: CNMNC Newsletter № 58 // Mineralogical Magazine. 2020. V. 84. P. 971–975. https://doi.org/10.1180/mgm.2020.93
- 10. Qu K., Sima X., Gu X., Sun W., Fan G., Hou Z., Ni P., Wang D., Yang Z., Wang Y. Kenoargentotetrahedrite-(Zn), IMA 2020-075. In: CNMNC Newsletter № 59 // Mineralogical Magazine. 2021. V. 85. P. 278–281. https://doi.org/10.1180/mgm.2021.5

- 11. *Shu Z., Shen C., Lu A., Gu X.* Chemical Composition and Crystal Structure of Kenoargentotetrahedrite-(*Fe*), Ag<sub>6</sub>Cu<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>12</sub>, from the Bajiazi Pb–Zn Deposit, Liaoning, China // Crystals. 2022. V. 12. № 4. P. 467. https://doi.org/10.3390/cryst12040467
- 12. Sack R.O., Lyubimtseva N.G., Bortnikov N.S., Anikina E.Y., Borisovsky S.E. Sulfur vacancies in fahlores from the Ag-Pb-Zn Mangazeyskoye ore deposit (Sakha, Russia) // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2022. V. 177. № 8. P. 82. https://doi.org/10.1007/s00410-022-01942-5
- 13. Rozhdestvenskaya I.V., Zayakina N.V., Samusikov V.P. Crystal structure features of minerals from a series of tetrahedrite-freibergite // Mineralogiceskij Zhurnal. 1993. V. 15. P. 9.
- 14. *Blatov V.A.*, *Shevchenko A.P.*, *Proserpio D.M.* Applied topological analysis of crystal structures with the program package topospro // Cryst. Growth Des. American Chemical Society. 2014. V. 14. № 7. P. 3576—3586. https://doi.org/10.1021/cg500498k

# TO A QUESTION OF SULFUR SITES IN CRYSTAL STRUCTURES OF TETRAHEDRITE GROUP MINERALS: RELATIONSHIPS BETWEEN OCCUPANCY, EFFECTIVE ION SIZES, AND UNIT CELL PARAMETERS

N. G. Lyubimtseva<sup>a,#</sup>, E. I. Marchenko<sup>b</sup>, Corresponding Member of the RAS N. N. Eremin<sup>b</sup>, and Academician of the RAS N. S. Bortnikov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

#E-mail: luv-natalia@vandex.ru

In this work, a crystal chemical analysis of the known experimentally deciphered crystal structures of tetrahedrite group minerals was carried out in order to reveal the relationships between the occupancies of anion crystallographic sites in the structures, their effective sizes and unit cell parameters. To achieve this aim, we analyzed the effective sizes of the 24g and 2a anion sites in 68 deciphered crystal structures of tetrahedrite group minerals according to the published data. The analysis was carried out using the TOPOSPro software package by partitioning the space into Voronoi–Dirichlet polyhedra (VDP). It has been shown theoretically for the first time that the content of a large sulfur ion and its deficiency affect the unit cell parameter. A linear correlation between the VDP volume of the anionic site of  $S^{2-}$  (24g) and the unit cell parameter in minerals of the tetrahedrite group was established, which shows that the anionic substructure dictates the structural motif in this class of compounds. It was found that the change in the VDP volumes of sulfur anions is associated with different occupancies of anionic sites. It is found that the formula (unit cell) of the compound contains fewer than 13 sulfur ions in almost all deciphered crystal structures of tetrahedrite group minerals. It was concluded that the calculated VDP volume of the 24g anionic position less than 22 Å<sup>3</sup> indicates a significant deficit in the anionic substructure. It was shown that, using information about the VDP volumes of all anionic and cationic sites in the structure, it is possible to predict the unit cell parameters of minerals of the tetrahedrite group with an accuracy of 0.01 Å

*Keywords:* tetrahedrite group, crystal structure, crystal chemistry, isomorphism, nonstoichiometry, unit cell parameter

#### ——— МИНЕРАЛОГИЯ ——

УДК 549.69; 551.781.41: 551.88

## ПАЛЕОЦЕНОВЫЙ ГЛАУКОНИТ ПРИВОЛЖСКОЙ МОНОКЛИНАЛИ СУБМАРИННОГО ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНОГО ГЕНЕЗИСА

© 2023 г. И. И. Никулин<sup>1,\*</sup>, Н. М. Боева<sup>2</sup>, С. В. Соболева<sup>2</sup>, академик РАН Н. С. Бортников<sup>2</sup>

Поступило 09.03.2023 г. После доработки 02.05.2023 г. Принято к публикации 29.05.2023 г.

Представлена новая концепция образования глауконита из палеоценовых отложений осадочного чехла юго-западной части Приволжской моноклинали, сформированных в результате гальмиролиза пеплового материала в озерных условиях. Глауконитизация приурочена к палеогеновому термическому максимуму и периферии действующего вулканизма по всему подвижному поясу, в связи с чем имеет широкое распространение в палеогеновых отложениях. Структурные и кристаллохимические особенности глауконита, стадийность кристаллизации его агрегатов, парагенетические ассоциации со смектитом, каолинитом и цеолитом, а также наличие рудных минералов, указывают на то, что его аутигенное происхождение приурочено к образованиям временных, эпизодически погружающихся морских мелководных бассейнов. Разработана прикладная схема дискриминации глауконитов по их кристаллохимическим особенностям применительно к определению специфики условий бассейна седиментации, выражающихся в проградационных циклах глауконитонакопления, которые контролировались индуцированными углублениями в пределах Русской плиты.

*Ключевые слова:* песок, алевролит, кварц, глауконит, смектит, вулканизм, пепел, гальмиролиз, палеоцен, Приволжская моноклиналь

DOI: 10.31857/S268673972360114X, EDN: IIFZXM

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Глауконит — группа диоктаэдрических слюд с общей формулой  $K_{0.6-0.85}$  (Fe<sup>3+</sup>, Mg, Al)<sub>2</sub>[(Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub> однослойной полиморфной модификации 1М-1Md и сложным составом октаэдров, в который могут входить три главных элемента – Al, Fe и Mg [1]. Это гидрослюда 2:1, в которой 50% позиций октаэдра замещены железом, условно рассматривается как аналог иллита, т.е. диоктаэдрическая слюда с (K + Na) < 0.85) и (Mg + Fe) > Al и Fe<sup>3+</sup> > Al в октаэдрических позициях, которые в основном являются межслоевыми дефектами, соответствующими подгруппе селадонита [2]. Поскольку глауконит – группа высококремнистых минералов, содержащих Si от 3.5 до 3.8 ф.е., то это ведет к дефициту калия по сравнению с настоящей слюдой, и как у АІ-гидрослюд, этот дефицит К сопровождается большей гидратацией [3]. Генетически глауконит принято рассматривать как результат морского аутигенеза, связанного с трансгрессивными отложениями и конденсированными разрезами. Он встречается в виде агрегатов слоистых силикатов зеленых окрасок (глобулей) размером 0.06-1.00 мм и внутри полостей раковин в осадочных породах возрастом от позднего палеопротерозоя до голоцена. В работах разных авторов их образование связывается с широким спектром исходных субстратов от биогенных до коллоидных [4]. Стратиграфические уровни глауконитизации достаточно хорошо изучены и обычно приурочиваются к перерывам в осадконакоплении. Но стадийность образования и тренд глауконитизации в течение геологического времени практически не известны, а споры об индикаторах зрелости глобулей (то ли это закисное железо, то ли оксид калия или глинозем) до настоящего времени были весьма актуальными. Возникновение современных осадков с глауконитом на значительно глубоких шельфовых и склоновых участках часто экстраполируется для интерпретации условий осадконакопления древних, т.е. в большинстве случаев переотложенных осадочных толщ, содержащих глауконит. Однако древние разновидности глауконита встречаются в самых разных палеообстановках [5]. Хотя некоторые исследователи и пытались связать состав глауконита со средой осадконакопления, но ими не учитыва-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>ООО "Норникель Технические Сервисы", Санкт-Петербург, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: iinikulin@gmail.com

лись факторы, влияющие на его состав [6, 7]. Недавние исследования выявили исключительно высокое содержание глауконита в отложениях, соответствующих палеогеновым теплым климатическим интервалам на несогласной границе палеоцена и эоцена [8]. При этом в отечественной литературе связь между палеоцен-эоценовым температурным максимумом и высоким содержанием глауконита в отложениях практически не обсуждалась.

В связи с вышеперечисленным остается актуальным вопрос определения генетической принадлежности глауконитизации к той или иной обстановке осадконакопления. В представленной работе приводятся факты приуроченности отложений с глауконитом к зонам вулканической дегазации, активизация которых влияла на общепланетный температурный максимум.

#### ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАЙОНА

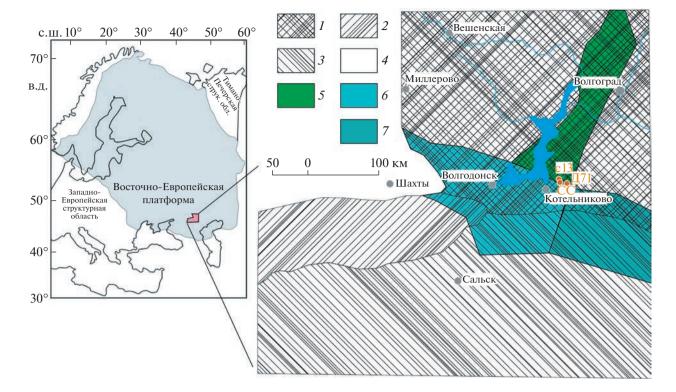
Район исследования расположен в зоне сочленения Воронежской антеклизы, Скифской плиты. Приволжской моноклинали и Большого Донбасса (рис. 1). Палеогеновые отложения залегают на размытой поверхности гремячинской толщи нижнего маастрихта и перекрываются неогеновыми образованиями. Они представлены морскими, преимущественно терригенными породами всех трех отделов. Стратификация отложений проведена, в основном, в соответствии с унифицированной стратиграфической схемой палеогена Поволжского и Прикаспийского региона с использованием схем соседних регионов юга Европейской России, утвержденных Бюро МСК в январе 2000 г. Палеоценовые отложения установлены в составе датского, зеландского и танетского ярусов, которые в Волгоградском Поволжье сложены сызранской (дат-зеландий), саратовской и камышинской (танет) свитами. Однако в скважине 13 дат-зеландский интервал представлен комплексом пород, резко контрастирующим с кремнисто-терригенными некарбонатными образованиями сызранской свиты Приволжской моноклинали, но полностью отвечающий ейской свите восточно-приазовской части Большого Донбасса. Отложения дат-зеландия (скв. Д71, интервал 307.0-216.6 м) в составе ейской (сызранской) свиты (P<sub>1</sub>sz) сложены песками серыми тонкозернистыми глинистыми, алевритистыми, переходящими вверх по разрезу в алевролиты темно-серые с зеленоватым оттенком кварцевоглауконитовые, сильно слюдистые, глинистые, известковистые. Алевролиты содержат прослои алевритов того же состава и зеленовато-серых разнозернистых глауконитово-кварцевых и кварцево-глауконитовых известковистых песчаников на кремнистом и ангидрит-кальцитовом цементе.

В кровле свиты залегает слой песков и песчаников с массовым скоплением обломков раковин моллюсков. Танетские отложения в составе саратовской (Pisr) и камышинской свит вылелены в интервале 279-260 м (скв. 13) и 271-256 м (скв. 23 (СС)) и представлены однородной толщей тонкозернистых песков и алевритов кварцево-глауконитовых, слюдистых, переходящих в кровле яруса в алевролит глауконитово-кварцевый, слюдистый, темно-серый крепкий на глинисто-кремнистом цементе. По комплексу диноцист отложения в интервале 279-267 м (скв. 13) принадлежат саратовской свите ( $P_{lsr}$ ) раннего танета (слои с Alisocysta margarita). Вышележащая пачка алевритов и алевролитов (267-260 м) охарактеризована диноцистами зоны Apectodinium hyperacanthum позднего танета (*камышинская свита*  $P_{1km}$ ) [9].

Палеоценовые слои исследуемой площади имеют постоянное и достаточно мощное развитие с вполне глубоководным характером в скв. Д71, которые в скв. СС сменяются мелководными отложениями [10]. Севернее бассейн осадконакопления отвечает уже мелководному, начиная с скв. 13 [11]. Непосредственный берег Донецкого выступа находился несколько юго-западнее (см. рис. 1 б). Достаточно охарактеризованные микрофауной палеоценовые отложения залегают на размытых слоях верхнего мела [9]. Сверху они контактируют с глинистыми породами эоцена. Верхний контакт по многочисленным данным размыт, что подтверждается болотно-лагунным характером эоценовых глин в их нижних слоях и наличием в приконтактовых зонах гравелит-галечного материала. Глубина залегания палеоценовых отложений колеблется от 200 до 350 м. Их мощность на этой площади значительно сокращается и не превышает 35-40 м в правобережном районе Цимлянского водохранилища, редко возрастая до 75-80 м в районе г. Котельниково, главным образом, за счет увеличения мощности верхнего песчанистого горизонта.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Были проведены исследования глауконитовых отложений палеоцена, представленные литологически однородной толщей тонкозернистых песков кварцево-глауконитовых, слюдистых, переходящих в кровле яруса в алевролит глауконитово-кварцевые, слюдистые, темно-серые крепкие, на глинисто-кремнистом цементе породы. В составе палеоценовой толщи выделяются два горизонта: 1) нижний, соответствующий детритусовым кремнисто-известковистым слоям, и 2) верхний, являющийся продолжением верхнего же горизонта глауконитизированных песков и песчаников (рис. 2).



**Рис. 1.** Схема фактических пунктов исследования на литофациальной основе верхнего палеоцена и нижнего-среднего эоцена по [10] с дополнением структурных элементов. I — пески сортированные, цеолит-глауконитовые прибрежных течений; 2 — пески, алевролиты и глины мелководных, застойных водоемов; 3 — пески глинистые и глины слабых течений; 4 — отсутствие этих отложений. Основные структуры: 5 — Приволжская моноклиналь, 6 — кряж Карпинского, 7 — Донецкий кряж.

Исследованы 4 образца (СС-270.8, 13-277, Д71-268.1, Д71-269.1) по 350 г из керна скважин и скипового ствола, а также 2 крупнообъемных пробы (до 15 кг) из скипового (на схеме - СС) и клетевого (на схеме - Кл) стволов строящегося ГОКа.

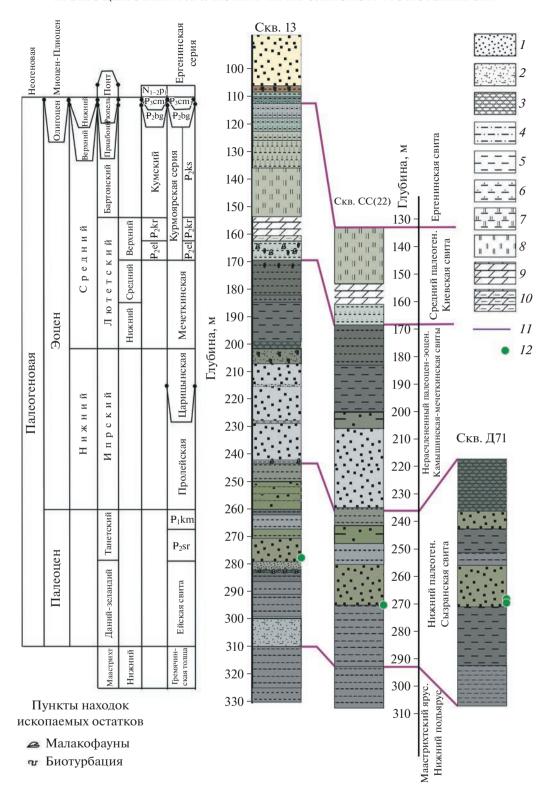
Валовый химический состав проб определялся с помощью рентгенофлюоресцентного спектрометра ARL 9900 с полупроводниковым высокочастотным генератором мощностью 3.6 кВт (максимальное напряжение/ток 60 кB - 60 мA или 30 кB - 120 мA).

Гранулометрический анализ проводился путем разделения проб на 13 фракций и отмучивания фракции мельче 0.005 мм выжимкой в центрифуге по методике первого автора [12]. Выделенные фракции исследовались под бинокуляром и микроскопом в иммерсионных жидкостях. Мономинеральная фракция для рентгенофазового анализа выбиралась под бинокуляром, но с некоторой долей допущения присутствия других минералов. Также под бинокуляром исследовались рудные минералы.

Для рентгенофазового анализа подготавливались препараты мельче 0.01 мм с их сухим измельчением до оптимального размера примерно 50 мкм

в пробе, чтобы получить достаточное количество кристаллитов и обеспечить случайную ориентацию. Помол образцов осуществлялся в агатовой ступке. Далее пробы с этиловым спиртом наносились на кремниевую подложку с "нулевым фоном".

Регистрация рентгенограмм осуществлялась на дифрактометре ARL X'tra (Швейцария) (ВГУ, г. Воронеж). ARL X'tra представляет собой полноразмерный порошковый дифрактометр  $\theta$ -геометрии с радиусом гониометра 260 мм и источником – узкофокусной трубкой мощностью 2200 Вт (Си-аноды). В приборе использован энергодисперсионный твердотельный детектор с охладителем Пельтье, позволяющий исключить пассивные элементы (бета-фильтры/монохроматоры) из оптической схемы прибора за счет программного отделения КВ и флуоресцентного излучения. Инструментальное разрешение прибора составляет 0.04° 20. Для качественного фазового анализа использовали базу данных ICDD PDF-2. Анализ проводили в ручном режиме и/или с использованием ПО Oxford Crystallographica. Количественный рентгенофазовый анализ по методу Ритвельда проводили с использованием ПО Siroquant Sietronics Pty Ltd.



**Рис. 2.** Литологические колонки скважин и пункты их опробования. Литологический состав: 1 — пески, 2 — пески глинистые, 3 — песчаники, 4 — алевриты, 5 — глины, 6 — глины алевритовые, 7 — глины диатомовые, 8 — диатомиты, 9 — мергели, 10 — мергели алевритистые. Линии корреляции: 11 — стратиграфические подразделения, 12 — пункты опробования. Цветом выделены визуальные окраски пород.

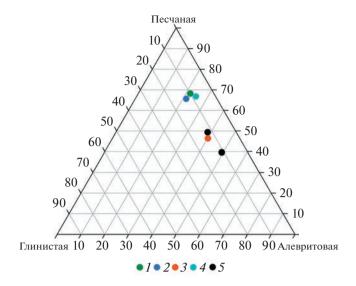
Полированные образцы условно мономинеральной фракции, зафиксированной в полированной шашке из эпоксилной смолы, снимали с помощью сканирующего микрозондового комплекса JSM-6480LV ("Jeol" (Япония) с комбинированной системой микроанализа Oxford Nordlys Max2/"Inca Wave" 500) и электронно-зондового микроанализатора (Superprobe JXA-8230) (МГУ, г. Москва). Электронный микроскоп Jeol JSM-6480LV с вольфрамовым термоэмиссионным катодом с диапазоном ускоряющих напряжений от 200 В до 30 кВ и возможностью получения электронных изображений во вторичных (разрешение до 10 нм) и обратно рассеянных электронах. Комплекс оснашен комбинированной системой микроанализа, сочетающей энергодисперсионный и волновой дифракционный спектрометры (производство "Oxford instruments", Великобритания) с возможностью локального рентгеноспектрального микроанализа химических элементов от В до U включительно. Локальность измерения до 3—5 мкм, пороги обнаружения до 0.01 массовых процентов. Локальный рентгеноспектральный анализ проводился в центре и на периферии по 2-4 пункта.

Термическое поведение глауконита при нагревании изучено методом дифференциальной гравиметрии и сканирующей калориметрии на синхронном термоанализаторе STA 449F1 Jupiter при скорости нагрева 10°С/мин в атмосфере воздуха. (Германия, фирма "Netzsch") (ЦКП "ИГЕМ АНАЛИТИКА", г. Москва).

#### **РЕЗУЛЬТАТЫ**

*Транулометрический состав* палеоценовых отложений представлен на диаграмме (рис. 3). Отложения палеоцена в отобранном интервале 270.5—279.0 м представлены песком, зеленоватосерым, мелко- среднезернистым, слюдистым, глинистым, кварцево-глауконитовым. *Валовый химический состав* песков варьирует в пределах (мас. %):  $Al_2O_3$  17.75—18.18, CaO 0.98—2.17,  $SiO_2$  63.73—52.97,  $Fe_2O_3$  6.25—9.19,  $Na_2O$  0.50—0.37,  $K_2O$  2.67—2.98, MgO 1.46—1.79,  $SO_3$  0.18—0.52,  $Cl^-$  0.029—0.110.

Максимальное содержание глауконита, до 45 мас. %, установлено во фракции 0.01—0.04 мм (рис. 4). Зерна представляют собой типичные глобули округлой, овальной, каплевидной и полуугловатой формы (рис. 5). Под бинокуляром наиболее крупные зерна имеют темно-зеленый цвет, мелкие — светло-фисташковый. Рудная минерализация представлена пиритом, измененным ильменитом, рутилом, гематит-гидрогематитом, цирконом. Пирит (до 5%) встречается в виде тонкой вкрапленности в отдельных зернах кварца. Размер вкрапленников не превышает 10 мкм, в основном 3—5 мкм. В составе пирита

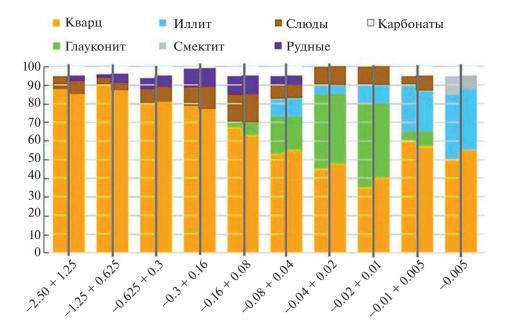


**Рис. 3.** Гранулометрический состав палеоценовых глауконитовых отложений, I – скв. 13, глубина 277.0 м; 2 – скв. Д71, 269.1 м, 3 – Д71, 268.0 м; 4 – СС, 270.8 м, 5 – крупнообъемные пробы.

наблюдается примесь никеля от 0.8 до 1.77 мас. %. Ильменит отмечается в виде единичных зерен округлой формы среди обломков кварца в нерудном матриксе. Размер зерен достигает 200 мкм. Ильменит подвергается процессам лейкоксенизации, что выражается в нестехиометрическом химическом составе с преобладанием титана. Рутил образует редкие зерна в нерудном матриксе. Размер зерен рутила составляет 50-100 мкм. Форма неокатанная, угловатая, иногда удлиненная. Гематит-гидрогематитовый агрегат образует кружевные выделения, сформированные, вероятно, при замещении ранее существовавших сульфидов. Размер выделений составляет 50-100 мкм. Циркон встречается в единичных зернах, размером до 20 мкм. Форма зерен изометричная, округлая. Циркон также образует включения в зернах кварца.

Во всех пробах отмечается углефицированный детрит в виде обломков в породе и представляет остатки органического происхождения.

Рентгеноспектральный микроанализ. Данные электронно-зондового микроанализа глауконитовых глобулей указывают на широкий диапазон их химического состава как по латерали исследуемого района, так и по разрезу (табл. 1). Измерения проводились в центре зёрен и в краевых частях, но существенных изменений в составе не обнаружено, кроме варьирования  $Na_2O$  и  $TiO_2$ . Содержание  $K_2O$  колеблется от 8.35 до 9.57 мас. % в темно-зеленом глауконите и обычно менее 8.15 мас. % в светло-оливковых глобулях;  $Fe_2O_{3(общ.)}$  от 19.82 до 25.45 мас. %; CaO изменяется незначи-



**Рис. 4.** Распределение глауконита по фракциям (левые колонки — образец скв. 13, глубина 277.0 м; правые колонки — образец скв. Д71, глубина 269.1 м).

тельно (в среднем 0.36 мас. %); MgO колеблется от 3.24% до 4.97 мас. %.

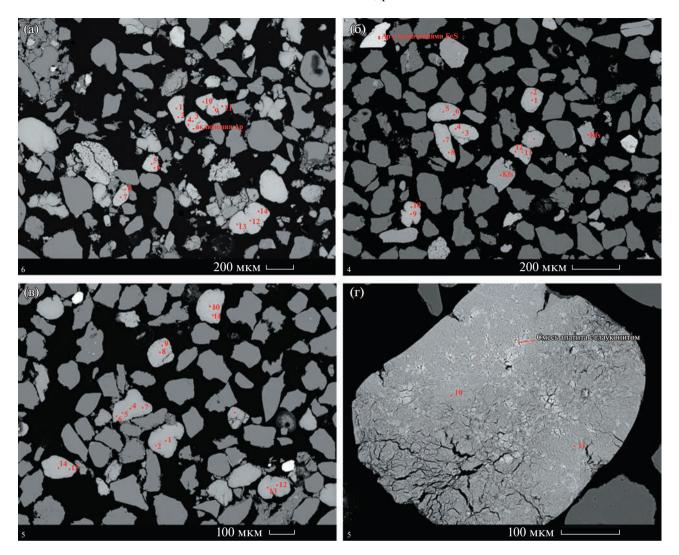
Некоторые зерна глауконита проявляют зональность, связанную с вариацией содержания прежде всего Na<sub>2</sub>O от значений ниже предела обнаружения (н.п.о.) до 0.22 мас. % и  $TiO_2$  от значений ниже минимального предела обнаружения до 0.33 мас. % в центре и на периферии соответственно. Содержание калия в глобулях глауконита увеличивается от центра к периферии и достигает 9 мас. %. В иных зернах присутствуют минеральные включения, отвечающие по составу минералам, близким по составу к апатиту, сульфидам и плагиоклазам, о которых сказано выше. Повышенные значения глинозема (более 9 мас. %) связываются с наличием минералов из группы смектитов, что подтверждается рентгенофазовым анализом при насыщении образцов глицерином, а также положительной корреляцией калия с железом и отрицательной – с кремнием и алюминием.

Рентгенофазовый анализ. На рентгенограммах почти мономинеральной фракции глауконит идентифицируется по базальным рефлексам  $d_{001}$  (CC-270.8–10.86, Д71-269.1–10.65, Д71-268.1–10.76; 13–277.0–10.70 Å), а также 4.99–5.08 и 3.32 Å (рис. 6). Наиболее интенсивны небазальные рефлексы hkl,  $d_{020} \approx 4.51$ ,  $d_{003} \approx 3.32$   $d_{112} \approx 3.03$  Å. Соотношение hkl (001) к (020) указывает на хорошую окристаллизованность глауконита [13]. Асимметричная форма  $d_{001}$  соответствует толщине структурного пакета минерала, включающего 2: 1 слой и межслоевой промежуток. Очень слабое отражение с  $d_{060} = 1.50$  Å относится к смешаннослойному минералу в составе глауконитовых глобул, а

соседний  $d_{060} = 1.54 \,\text{Å}$  глауконитовый — представлен еще с меньшей интенсивностью.

При насыщении препаратов глицерином наблюдается общая тенденция к уменьшению значений  $d_{hkl}$  первого базального рефлекса до 10.08, 10.0, 10.04 и 10.55 Å соответственно (рис. 6 б). После прокаливания в течение 5 мин при температуре 550°C они смещаются до 10.1, 10.3, 10.1 и 10.14 Å (рис. 6 в). Это деформации структурной неоднородности глауконита, указывающие на смешаннослойное образование в составе его глобулей. Это согласуется с общим мнением, что все темно-зеленые зерна глауконита содержат некоторое количество минерала с разбухающими слоями, но не смесь слоистых силикатов в одной глобуле. Цеолиты определяются по проявлению на рентгеновских графиках рефлексов  $d_{020} = 8.89$ — 8.92 Å.

*Термический анализ*. На кривой ДТГ (рис. 7) выделяется четыре эндотермических эффекта. Первый связан с первоначальной дегидратацией (от  $25^{\circ}$ C до  $\sim 200^{\circ}$ C), которая соответствует выделению абсорбированной влаги и некоторого количества слабосвязанной воды, возможно, с внешних поверхностей образца. Потеря веса при этом составляет 0.79%. Второй и третий эндоэффекты в области температур 200-600°С и 600- $780^{\circ}$ С, с максимумами при 428 и  $670^{\circ}$ С, соответствуют поэтапному выделению структурно-связанной воды. Потеря веса при этом составляет 1.79 и 0.56%. Четвертый эндоэффект в области температур от 780 до ~1050°C, с максимумом при 852°C, соответствует, по-видимому, разложению доломита. Потеря веса составляет 0.36% от перво-



**Рис. 5.** Растровые электронные снимки шашек глауконита в алевритовой фракции. (а) Д71-269.1; (б, в) 13-277.0; (г) СС-270.8.

начальной массы образца. На кривой ДСК этот эффект не проявляется, так как он перекрывается экзоэффектом, связанным с диссоциацией органического вещества. При температуре 568°C фиксируется эндоэффект, связанный с фазовым переходом в кварце.

*Кристаллохимические формулы*. Кристаллохимическая формула глауконита рассчитана на ос-

нове общего содержания тетраэдрических катионов (Si, Al, Cr)<sub>4</sub> и анионной части, близко соответствующей  $O_{10}(OH)_2$ , причем возможные небольшие отклонения не должны понижать количество атомов кислорода ниже 10, так как эти атомы входят в координацию тетраэдрических катионов:

$$\left(K_{0.80}Na_{0.01}Ca_{0.03}\right)_{0.84}\left(Si_{3.63}Al_{0.36}Cr_{0.01}\right)_{4.0}\left(Fe_{1.55}^{3+},Mg_{0.45}\right)_{2.0}O_{10.04}\left(OH\right)_{1.99}$$

Этот метод наиболее обоснован, так как в кристаллической структуре минералов число атомов кислорода на ячейку всегда остается постоянным независимо от характера изоморфных замещений, а структур с дефицитным числом атомов кислорода практически не встречается.

Содержание воды в соответствие с этой формулой составляет 3.98 мас. %, что совпадает с теоретически возможным значением 4.0 мас. % для идеализированной формулы глауконита  $(K,Na)_{1,0}(Si_{3,0}Al_{1,0})_4Fe_2^{3+}O_{10}(OH)_2$  и с разбросом со-

Таблица 1. Химический состав палеоценового глауконита (мас. %)\*

NºNºo6p.	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3(общ.)</sub>
CC- 270.8	н.п.о.	4.77	4.67	56.30	9.28	0.30	н.п.о.	н.п.о.	0.15	24.52
	н.п.о.	4.62	6.18	55.92	9.57	0.30	н.п.о.	н.п.о.	0.16	23.25
	0.12	4.39	3.65	53.76	9.46	0.25	н.п.о.	0.09	0.13	28.17
	0.09	4.25	3.80	53.69	9.56	0.28	н.п.о.	0.07	0.07	28.21
	н.п.о.	4.07	5.62	56.17	8.36	0.46	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	25.32
	н.п.о.	3.94	5.38	55.25	8.69	1.10	0.08	н.п.о.	0.10	25.46
	н.п.о.	4.03	5.77	56.05	8.45	0.42	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	25.29
	н.п.о.	5.01	4.08	55.82	9.20	0.30	0.09	н.п.о.	0.16	25.34
	н.п.о.	5.05	4.13	56.11	9.07	0.41	н.п.о.	н.п.о.	0.13	25.11
	0.17	4.63	4.89	55.93	9.50	0.36	н.п.о.	0.08	0.17	24.26
	н.п.о.	4.53	5.82	56.37	9.50	0.32	н.п.о.	н.п.о.	0.17	23.28
	н.п.о.	4.50	5.20	56.10	9.04	0.36	н.п.о.	н.п.о.	0.24	24.56
	н.п.о.	4.45	5.63	55.42	9.05	1.11	н.п.о.	0.07	0.16	24.09
	н.п.о.	3.78	10.10	55.72	8.48	0.33	0.23	н.п.о.	0.22	21.14
13- 277.0	0.07	3.75	9.98	55.78	8.48	0.35	0.22	0.09	0.20	21.08
	н.п.о.	3.60	10.40	54.56	8.95	0.26	0.07	0.09	0.11	21.97
	0.06	3.36	9.97	53.85	9.04	0.29	н.п.о.	0.08	0.10	23.24
	0.17	3.45	9.56	56.45	8.06	0.38	0.17	0.08	_	21.66
	0.16	3.54	10.04	56.56	8.12	0.34	0.09	0.09	0.08	20.96
	н.п.о.	4.03	8.92	56.76	8.57	0.27	0.10	н.п.о.	0.08	21.26
_	н.п.о.	3.83	8.58	56.25	8.85	0.29	0.18	н.п.о.	н.п.о.	22.00
	0.13	3.34	8.81	54.65	8.54	0.27	0.09	0.07	0.13	23.95
	0.12	3.25	9.65	54.83	8.24	0.37	_	н.п.о.	0.07	23.46
	0.13	4.14	10.18	56.06	8.70	0.44	0.33	н.п.о.	0.18	19.84
	0.11	4.25	9.77	56.27	8.93	0.42	0.25	н.п.о.	0.19	19.82
Д71-269.1	0.17	4.72	5.57	55.94	9.17	0.20	0.08	н.п.о.	0.17	23.97
	0.16	4.63	5.47	56.11	9.12	0.20	н.п.о.	0.07	0.16	24.06
	0.13	5.29	5.15	56.58	9.53	0.22	н.п.о.	н.п.о.	0.26	22.84
	0.22	5.35	5.70	56.78	9.46	0.18	н.п.о.	0.07	0.19	22.05
	н.п.о.	4.41	4.57	54.70	8.86	0.40	н.п.о.	н.п.о.	0.12	26.94
	0.06	4.22	4.61	54.28	8.91	0.34	0.10	0.08	0.10	27.29
	н.п.о.	4.98	4.87	55.96	9.60	0.25	н.п.о.	н.п.о.	0.23	24.11
	0.10	4.98	4.79	55.85	9.55	0.27	н.п.о.	н.п.о.	0.22	24.25
	0.08	4.88	5.65	56.29	9.52	0.25	н.п.о.	0.08	0.23	23.02
	н.п.о.	4.74	5.93	56.20	9.47	0.32	н.п.о.	н.п.о.	0.23	23.10
	0.06	4.88	6.20	56.31	9.46	0.29	н.п.о.	н.п.о.	0.21	22.57
	0.07	5.02	5.11	55.66	9.30	0.30	н.п.о.	н.п.о.	0.18	24.33
	0.10	4.93	5.60	55.82	9.30	0.32	н.п.о.	н.п.о.	0.26	23.69
	н.п.о.	4.90	5.26	55.43	9.52	0.26	н.п.о.	н.п.о.	0.19	24.45

Таблица 1. Окончание

NºNºo6p.	Na <sub>2</sub> O	MgO	$Al_2O_3$	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3(общ.)</sub>
Д71-268.1	н.п.о.	4.33	8.25	57.15	8.25	0.51	0.18	н.п.о.	0.12	21.23
	н.п.о.	4.27	8.18	57.22	8.10	0.49	0.17	н.п.о.	0.10	21.47
	н.п.о.	4.00	9.70	57.20	8.10	0.55	0.14	н.п.о.	0.09	20.22
	0.07	3.75	9.99	57.02	8.04	0.50	0.17	н.п.о.	0.13	20.33
	н.п.о.	3.76	9.96	57.05	8.01	0.51	0.14	н.п.о.	0.11	20.45
	н.п.о.	3.78	9.73	56.66	8.30	0.46	0.16	н.п.о.	0.07	20.83
	0.06	3.84	6.93	55.93	8.64	0.45	0.15	н.п.о.	0.13	23.86
	0.06	3.94	6.83	56.03	8.84	0.42	0.17	н.п.о.	0.11	23.58
	0.06	3.84	4.85	56.05	8.36	0.45	н.п.о.	н.п.о.	_	26.38
	н.п.о.	3.78	4.62	55.93	8.34	0.45	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	26.88
	н.п.о.	4.22	9.09	56.82	8.58	0.47	0.20	0.07	0.07	20.46
	0.06	4.28	8.74	56.97	8.44	0.51	0.20	н.п.о.	0.14	20.68
	н.п.о.	3.95	8.36	56.42	8.05	0.63	0.25	н.п.о.	0.12	22.23
	0.06	3.85	8.07	56.04	8.16	0.56	0.19	н.п.о.	0.07	22.99

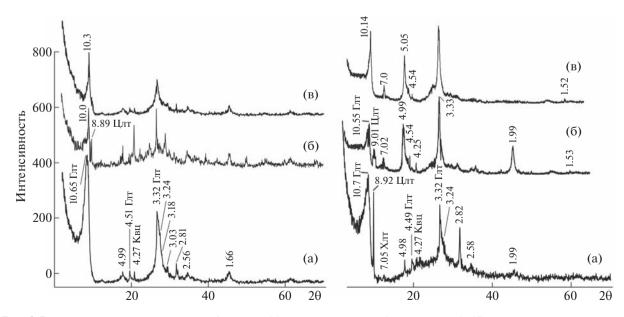
<sup>\*</sup> суммы нормированы к 100% массы.

держания воды 3.8—4.2 мас. % для ранее изученных многочисленных образцов глауконита [14]. Полученное для изучаемых глауконитов по данным термического анализа содержание воды 5.4 мас. % очевидно является следствием внедрения между глауконитовыми слоями небольшого количества содержащих межслоевую воду фрагментов иллита, что подтверждается также значениями

межплоскостных расстояний  $d_{001}$  10.6—10.7 на рентгенограммах порошка, в то время как для чистого глауконита это значение не превышает 10.1 Å.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В палеогеновых отложениях и, в особенности, в эоцене глауконит широко распространен на



**Рис. 6.** Рентгенограммы глауконитовой фракции: (а) в воздушно-сухом (естественном), (б) насыщенном глицерином и (в) прокаленном до  $550^{\circ}$ С состояниях. Глт — глауконит, Хлт — хлорит, Квц — кварц, Цлт — цеолит. 1 — глубоководный, обр. Д71-269.1; 2 — мелководный, обр. 13—277.0.

<sup>\*\*</sup> серая и белая подсветки строк отражают в контексте состав внутри одного зерна.

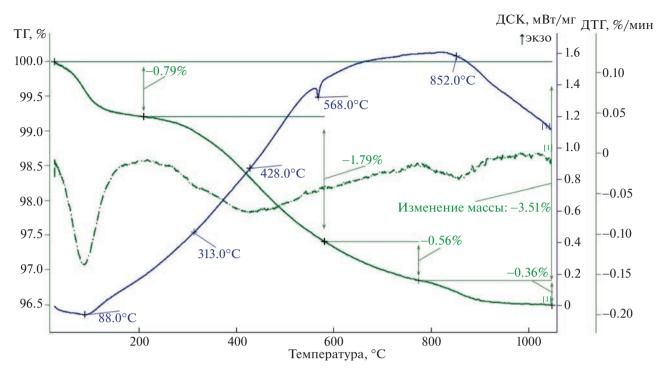


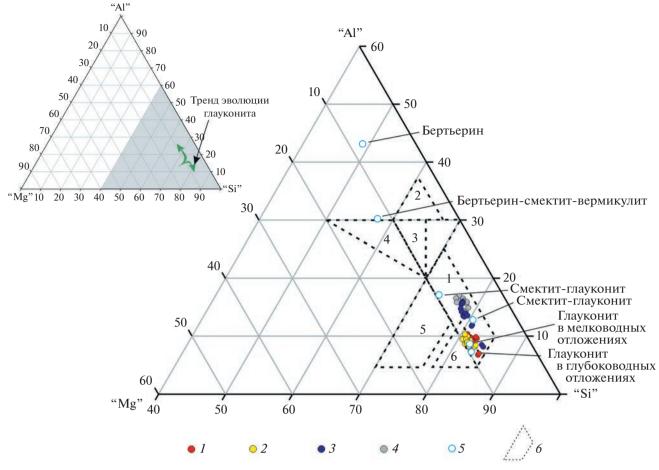
Рис. 7. Термические кривые глауконита, обр. Д71-269.1.

всех континентах, при этом приурочен всегда к шельфовым зонам осадконакопления. На изученной площади глауконитовая минерализация относится к терригенно-(глинисто)-кварцевой формации палеоцена [15]. В нашем же исследовании выяснено, что ни кварц, ни глауконит не несут признаков переотложения, а их слабая окатанность и хорошая сортировка указывают на их образование in situ в бассейне седиментации, представляющем собой сообщающиеся мелководные озера [16]. В палеогеновых отложениях чехла Приволжской моноклинали также присутствуют минералы магматического генезиса (пирит, измененный ильменит, рутил, гематит-гидрогематит, единичные зерна циркона, углеродистое вещество, цеолит и т.д.) без признаков переноса и с ничтожно малым количеством глин. Эти мелкозернистые пески и алевриты охарактеризованы крайне бедной ассоциацией фитопланктона, что может свидетельствовать о едином этапе развития палеобассейна [9]. Глобули и угловатые зерна глауконита часто с трещинами синерезиса ассоциируются во фракциях 0.01-0.04 мм в мелкозернистых песках и алевритах. В такой системе осадконакопления КПШ раньше всего исчезают из тонких фракций, тогда как в крупнозернистых песчаниках их корродированные реликты сохраняются вплоть до метагенеза.

Описанные особенности глауконита объясняются следующим образом. Так, наиболее распространенным и надежно установленным донором калия является КПШ, испытывающий интенсив-

ное внутрислойное растворение, и плагиоклаз вулканической серии, теряющий при альбитизации некогерентные катионы калия. Часто в зернах присутствуют минеральные включения, отвечающие по составу минералам, близким по составу к апатиту, сульфидам и плагиоклазам. Обращает на себя внимание высокие содержания в глауконите  $TiO_2$  до 0.33 и  $Cr_2O_3$  до 0.26 мас. %, что ассоциируется с базитовой пирокластикой как с исходным материалом.

По данным базальных рефлексов, структурные неоднородности глауконита связаны с наличием в нем разбухающих слоев, отвечающих по своей характеристике смектиту. Рост глауконита по богатому железом смектиту сопровождался увеличением межслоевого заряда и насыщением калия за счет потери набухающих слоев и восстановления октаэдрического железа [17]. Это так же подтверждается в случаях окисления, способствовавшего образованию Fe<sup>3+</sup> в смектите, когда его еще много в зернах глауконита. Окисление железа так же указывает на гальмиролиз, за счет которого происходило выщелачивание калия из КПШ и, возможно, биотита (или флогопита), мусковита и т.п. Следовательно, увеличение калия и сокращение в структуре слоев богатого железом смектита фиксируются в умеренно восстановительных (посткислородных) условиях. Развитие кремнезема в фораминиферовых раковинах указывает на контроль окисления железа смектита растворением кальцита. Это может связать отложение глауконита на шельфе Южного океана с



**Рис. 8.** Дискриминационная диаграмма зерен глауконита и их парагенетических ассоциаций по методике [18, 19] с добавлениями. 1-CC-270.8; 2-Д71-269.1; 3-Д71-268.1; 4-13-277.0; 5- глауконит и бертьерин из энциклопедии (Huggett, 2013, 6 анализов); 6- поля ковариаций химических составов: I- поле зерен глауконита палеогена (Bansal, 2018, 32 анализа; Симакова, 2020, 9 анализов); 2- железистого иллита (Bandopadhyay, 2007, 73 анализа); 3- Аl-глауконит-сколита (Бушарина, 2002, 5 анализов); 4- одинита (Harding-Nash, 2014, 3 анализа); 5- нонтронита (Дир, 1966; Додат-ко, 1969; Дриц и Коссовская, 1990; Никулин, 2008; Chi Ma, 1998, 19 анализов); 6- селадонита (Дорфман, 1965, 3 анализа). Атомные количества: "Si" = Si0<sub>2</sub>, "Al" = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>, "Mg" = MgO + MnO.

наличием обильного распространения первичного биоопала. Обнаружение первых процентов цеолита и следов доломита свидетельствует о высокой температуре исходных минералов, резко поступавших в бассейн седиментации.

По методике кристаллохимической дискриминации слоистых силикатов, предложенной Никулиным [18, 19], изученные зерна глауконита занимают промежуточный ряд между условно железистыми и алюминиевыми гидрослюдами (рис. 8). От иллита он отличается наличием большего количества трехвалентного железа, а от селадонита — значительным замещением кремния алюминием. На диаграмме тренд кристаллической эволюции прослеживается от сильно смектитизированного глауконита как начального этапа его образования до минералов со значительным содержанием калия, отражающих продолжительные условия его формирования, что прослеживается через геологические условия его нахождения в тех

или иных водоемах. Смена геологического характера седиментации обусловлена тектонически индуцированным углублениям.

Таким образом, детальное изучение эволюции состава и свойств глауконита в биостратиграфически ограниченных отложениях палеогена проливает свет на источник материала для такого синхронного глауконитоообразования в палеогене от Атлантического океана до Индонезии. Средиземноморский (Альпийско-Гималайский) подвижный пояс (с активным вулканизмом на то время) развит от Пиренеев через Восточный Атлас. Северные Апеннины. Альпы. Карпаты. Эллениды, Черноморско-Анатолийскую зону, Кавказ, Туркестано-Иранский и Афгано-Пакистанский сегменты к Гималаям и складчатым структурам Бирмы и Индонезии. На момент начала образования глауконитовых осадков по всему подвижному поясу существовал палеолеклиматический температурный максимум, обусловленный парниковым эффектом от повсеместно действующих вулканов. Палеоцен-эоценовый тепловой максимум (ПЭТМ) выделяется ~56 млн лет назад, когда пик глобального потепления, продолжающийся около 5 тыс. лет, вызван выбросом до 10 000 гигатонн углерода в атмосферу из вулканических источников [20]. Как известно, материал вулканического пепла узкоспециализирован по минеральному и гранулометрическому составу. Удивительным образом он соответствует по этим характеристикам палеоценовым глауконитам Приволжской моноклинали и из всех остальных бассейнов глауконитовой седиментации прилегающих к подвижному поясу территорий. А в разрезах позднего эоцена наблюдается вспышка развития биогенного кремнезема, что привело к высокому видовому разнообразию и усилению захоронения биогенных опалов в Южном океане. Южный океан и в настоящее время играет ключевую роль в глобальном производстве биогенного кремнезема. В этой связи подтопление в палеоцене возможно за счет периодических таяний снежных покровов. А проградационные циклы глауконитизированных слоев фиксируют переход от субкислородных условий к кислородным, соответствуя тектонически индуцированному углублению и последующему заполнению палеобассейна.

В разрезе палеогена Приволжской моноклинали отмечаются как минимум три слоя развития глауконитизации [18], регистрирующих важнейшую роль быстро меняющихся климатических условий в его образовании. Отложение осадков происходило вблизи областей трещинного вулканизма в субаэральных или очень мелководных условиях. Об этом свидетельствуют и вышележащие осадки, представленные аргиллитами с остатками мелководной фауны. В основании аргиллитов залегают глауконитовые пески, которые образовались в результате извержения пеплов (тефры андезибазальтов) и, возможно, их пеплопада в снежных покровах (при отрицательных температурах) в орогенных системах по периферии подвижного пояса. Таким образом, исходным материалом служил пепел, изначально хорошо сортированный мелкопесчаной, но чаще алевритовой размерности. Главной составляющей пепла являются осколки базальтового стекла, свежего и измененного (палагонит, монтмориллонит, селадонит). Кристалло-витрический пепел имеет красно- и желтокоричневую вплоть до зеленых разных оттенков цветовую гамму. В результате гальмиролиза при резкой смене температур происходила раскристаллизация амфиболов и базальтовового стекла (как и в случае образования бентонитов на склонах палеовулканов) до образования глауконитов. Тренд преобразования пеплового материала хорошо выражен на диаграмме распределения глауконитов и сопутствующих минералов. А хорошая сортировка кварцевой части без признаков волноприбойных условий, о чем свидетельствуют угловатая форма кварцевых зерен и отсутствие слоистости в отложениях, подтверждает образование глауконита *in situ*. В мелководном бассейне или прибрежной части углубляющегося бассейна раскристаллизация пеплового материала заключалась в значительном развитии смешанослойного минерала из смектита и глауконита. С погружением бассейна седиментации глауконит насыщался калием. Вариации глауконит по диаграмме позволяют определить динамику развития палеоводоема — количество циклов обмеления или погружений.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставленный разрез площади изучения указывает на то, что отложения образованы в результате гальмиролиза пеплового материала в озерных условиях.

Глауконитизация приурочена к ПЭТМ и периферии действующего вулканизма по всему подвижному поясу, в связи с чем имеет планетарное распространение в палеогеновых отложениях.

Структурные и кристаллохимические особенности глауконита, стадийность кристаллизации его агрегатов, парагенетические ассоциации со смектитом, цеолитом и каолинитом, а также присутствие рудных минералов, указывают на то, что его формирование приурочено к образованиям временных, эпизодически обмеляющихся морских фаций и имеют аутигенное происхождение.

Разработанная прикладная схема дискриминации глауконитов от других гидрослюд по их кристаллохимическим особенностям может применяться при определении специфики образования и дальнейших его преобразований в зависимости от условий бассейна седиментации.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания ИГЕМ РАН № 121041500220-0, аналитические исследования проведены в ЦКП "ИГЕМ АНАЛИТИКА".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- A compendium of IMA-approved mineral nomenclature. International Mineralogical Association. Schertl H.-P., Mills S.J., Maresch W.V. (Eds.). E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Melbourne. 2019. 353 p.
- Rieder M., Cavazzani G., D'Yakonov Y.S., Frank-Kamenetskii V.A., Gottardi G., Guggenheim S., Koval P.V., Müller G., Neiva A.M.R., Radaslovich E.W., Robert J.-L., Sassi F.P., Taked H., Weiss Z., Wones D.R. Nomenclature of the micas // The Canadian Mineralogist. 1998. V. 36. P. 905–912.
- 3. *Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В.* Фосфориты и глауконит: причина парагенезиса // Вестник

- Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. 2018. № 11 (287). С. 43—47.
- 4. *Banerjee S., Bansal Ud., Thorat An.Th.* A review on palaeogeographic implications and temporal variation in glaucony composition // Journal of Palaeogeography, 2016. V. 5. Is. 1. P. 43–71.
- 5. Ивановская Т.А., Сахаров Б.А., Зайцева Т.С. Глобулярные слоистые силикаты глауконит-иллитового ряда в кембрийских и ордовикских отложениях Восточной Балтики (Северная Эстония, Западная Литва, Западная Латвия) // Литология и полезные ископаемые. 2023. № 2. С. 180—200.
- 6. *McRae S.G.* Glauconite // Earth-Science Reviews. 1972, № 8. P. 397–440.
- 7. *Odin G.S., Matter A.* De Glauconiarum Origine // Sedimentology. 1981. 28. P. 611–641.
- 8. Choudhury T.R., Banerjee S., Khanolkar S., Saraswati P.K., Meena Sg.S. Glauconite authigenesis during the onset of the Paleocene-Eocene Thermal Maximum: A case study from the Khuiala Formation in Jaisalmer Basin, India // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2021. V. 571. 110388.
- 9. Застрожнов А.С., Застрожнов С.И., Александрова Г.Н., Беньямовский В.Н., Застрожнова О.И., Запорожец Н.И. Стратиграфо-палеонтологическое обеспечение расчленения надсолевой части разреза скважин № 13, 22 Гремячинской площади. Санкт-Петербург: ВСЕГЕИ, 2009. 95 с.
- Шамрай И.А. Палеоген Восточного Донбасса и Северного крыла Азово-Кубанской впадины. Издательство Ростовского университета, Ростов-на-Дону, 1964. 235 с.
- 11. Атлас литолого-фациальных карт Воронежской антеклизы / В.К. Бартенев. Воронеж, 2004. Лист 47.
- 12. *Никулин И.И.* Экспресс-приемы выделения тонкодисперсных минералов из цемента осадочных пород // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. 2010. № 1. С. 286—292.

- 13. Amorosi A., Sammartino I., Tateo F. Evolution patterns of glaucony maturity: a mineralogical and geochemical approach // Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography. 2007. V. 54. P. 1364–1374.
- 14. Horner R.J., Wiest L.A., Buynevich I.V., Terry D.O., Grandstaff D.E. Chemical Composition of Thalassinoides Boxwork Across the Marine K−PG Boundary of Central New Jersey, U.S.A. // Journal of Sedimentary Research. 2016. V. 86. № 12. P. 1444–1455.
- 15. *Николаева И.В.* Минералы группы глауконита в осадочных формациях // Труды института геологии и геофизики. Выпуск 328. Наука, Новосибирск, 1977. 322 с.
- 16. Жабин А.В., Дмитриев Д.А. Аутигенное минералообразование в палеогеновых и верхнемеловых отложениях Воронежской антеклизы // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология, 2002. № 1. С. 84—94.
- Kaufhold S., Dohrmann R. Stability of bentonites in salt solutions: II. Potassium chloride solution – Initial step of illitization? // Applied Clay Science. 2020. 49. P. 98–107.
- 18. Никулин И.И. Глаукониты из нижнеэоценовых отложений юго-запада Приволжской моноклинали и потенциал их использования (Волгоградская область) // Вестник Воронежского государственного университета, Серия: Геология. 2022. № 3. С. 29—40.
- 19. Никулин И.И. Кристаллохимические зависимости слоистых силикатов // Материалы I Российского рабочего совещания "Глины, глинистые минералы и слоистые материалы", посвященного 90-летию со дня рождения Б.Б. Звягина. 2-е издание. Москва, ИГЕМ РАН, 2011. С. 36—37.
- Gutjahr M., Ridgwell A., Sexton P.F., Anagnostou E., Pearson P.N., Pälike H., Norris R.D., Thomas E., Foster G.L. Very large release of mostly volcanic carbon during the Palaeocene-Eocene Thermal Maximum // Nature. 2017. 548. P. 573–577.

## PALEOCENE GLAUCONITE OF THE NEAR-VOLGA MONOCLINE OF SUBMARINE VOLCANIC-SEDIMENTARY GENESIS

Iv. Iv. Nikulin<sup>a,#</sup>, N. M. Boeva<sup>b</sup>, S. V. Soboleva<sup>b</sup>, and Academician of the RAS N. S. Bortnikov<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Norilsk Nickel Technical Services LLC, Saint Petersburg, Russian Federation

<sup>b</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

#E-mail: iinikulin@gmail.com

A new concept of the formation of glauconite from the Paleocene deposits of the sedimentary cover of the southwestern part of the Near-Volga monocline is presented — it was formed as a result of halmyrolysis of ash material in lake conditions. Glauconitization is confined to the Paleogene thermal maximum and the periphery of active volcanism along the entire mobile belt. In this connection, it is widely distributed in the Paleogene deposits. Structural and crystal-chemical features of glauconite, stages of crystallization of its aggregates, paragenetic associations with smectite, kaolinite, and zeolite, as well as the presence of ore minerals, indicate its authigenic origin. The authigenic origin is confined to the formations of temporary, episodically submerging shallow marine basins. An applied scheme of discrimination of glauconites by their crystal-lochemical features has been developed. The discrimination diagram can be used to determine the specific conditions of the sedimentation basin, which are expressed in the progradation cycles of glauconite accumulation. The cycles were controlled by induced depressions within the Russian plate.

Keywords: sand, siltstone, quartz, glauconite, volcanism, ash, galmyrolysis, Paleocene, Near-Volga Monocline

#### **———** ПЕТРОЛОГИЯ **——**

УЛК 552.11

## ТАРАГАЙСКИЙ ПЕРИДОТИТОВЫЙ МАССИВ — ТРУБКА ВЗРЫВА НА ЗАПАДЕ БУРЕИНСКОГО ТЕРРЕЙНА (ЮГ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ)

© 2023 г. Н. В. Бердников<sup>1,\*</sup>, В. Г. Невструев<sup>1</sup>, П. К. Кепежинскас<sup>1</sup>, член-корреспондент РАН А. Н. Диденко<sup>1,2</sup>

Поступило 20.04.2023 г. После доработки 16.05.2023 г. Принято к публикации 23.05.2023 г.

Тарагайский перидотитовый массив представляет собой ультраосновную трубку взрыва, прорывающую скарнированные позднепротерозойские карбонатные отложения и раннепалеозойские граниты на западе Буреинского террейна. На поверхности массив представлен интенсивно денудированной чашеобразной структурой, заполненной дезинтегрированным эксплозивным материалом, в который включены глыбы перидотитов и ксенолиты вмещающих пород. Эксплозивный характер массива подтверждается присутствием в его породах микросферул магнетитового, карбонатно-силикатно-железистого с магнетитом и Cu—Ag—Au-составов. Образование массива связывается с воздействием потока перегретых восстановленных флюидов на глубинный перидотитовый материал надсубдукционного клина над стагнирующим слэбом плиты Изанаги в обстановке активной континентальной окраины.

*Ключевые слова:* Тарагайский массив, перидотиты, трубка взрыва, микросферулы, надсубдукционный клин, стагнирующая плита

DOI: 10.31857/S268673972360073X, EDN: IUEWUW

Тарагайский перидотитовый массив расположен на западе Буреинского террейна (рис. 1 а, 48°56′20″ с.ш., 131°48′48″ в.д.), где он прорывает скарнированные позднепротерозойские карбонатные отложения мурандавской свиты и раннепалеозойские граниты биробиджанского комплекса [1] (рис. 1 б).

На поверхности массив представляет собой овальную (270 × 320 м) интенсивно денудированную чашеобразную структуру, заполненную дезинтегрированным эксплозивным материалом (рис. 2 а). Борта структуры сложены тем же материалом, но частично сцементированным (рис. 2 б). В дезинтегрированном материале и в бортах наблюдаются глыбы перидотитов (рис. 2 в), ксенолиты вмещающих пород и маломощные дайки долеритов.

Тело массива сопряжено с интенсивной положительной магнитной аномалией до 875 нТл [4], а

его корни, согласно интерпретации результатов аэро- и наземной магнитных съемок [3], прослеживаются до глубин порядка 2000 м.

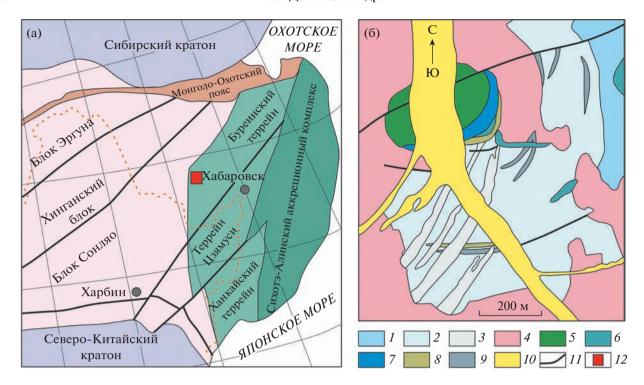
По данным [4] породы массива относятся к многофазному гетерогенному биробиджанскому комплексу ордовикского возраста, в который объединены магматиты трех фаз: 1) габбро, габбронориты, нориты, диориты, перидотиты, пироксениты, долериты; 2) граниты, гранодиориты, монцониты, кварцевые монцониты, кварцевые сиениты; 3) лейкограниты, умеренно-щелочные лейкограниты, аплиты, пегматиты. U-Pb-возраст граносиенитов второй фазы составляет 512  $\pm$  $\pm 3$  млн лет, лейкогранитов третьей фазы  $-480 \pm$ ± 6 млн лет. С ультраосновными породами ордовикского биробиджанского и каменноугольного тырмо-буреинского [4] комплексов связаны проявления магнезитов, крупнейшие Кульдурское и Савкинское месторождения бруситов, а также линзы брусита в экзоконтакте Тарагайского массива (рис. 1 б).

Нами изучены дезинтегрированные породы, глыбы перидотитов и долериты даек из бортов "чаши", гранодиорит биробиджанского комплекса, а также шлихи из донных отложений ручья.

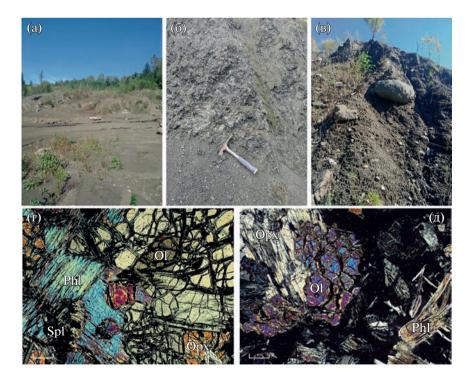
<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина Дальневосточного отделения Российской академии наук, Хабаровск, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Геологический институт Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: nick@itig.as.khb.ru



**Рис. 1.** а — положение Тарагайского массива на тектонической схеме юга Дальнего Востока России (по [2] с изменениями). Пунктирная линия — государственная граница КНР и России; б — схематическая геологическая карта массива (по [3] с изменениями): I — терригенные отложения игинчинской свиты (R); 2 — карбонатные отложения мурандавской свиты (V); 3 — линзы брусита; 4 — гранитоиды биробиджанского комплекса (PZ $_1$ ); 5 — гранатовые перидотиты Тарагайского массива; 6 — габбро и пироксениты; 7 — серпентиниты; 8 — брекчия кальцифиров; 9 — дайки различного состава; 10 — аллювиально-делювиальные отложения; 11 — разломы; 12 — район работ на рис. 1 а.



**Рис. 2.** Морфология Тарагайского массива (а — чашеобразная структура, заполненная дезинтегрированным материалом; б — борт "чаши", сложенный тем же частично сцементированным материалом; в — глыбы перидотитов) и фото шлифов перидотита (г; № 1 в табл. 1) и дезинтегрированного материала (д; № 3 в табл. 1). Ol — оливин, Opx — ортопироксен, Spl — шпинель, Phl — флогопит; линейка 20 мкм.

Петрографическое исследование шлифов осуществлялось с помощью микроскопа Imager A2m, отбор микрочастиц золотосодержащих сплавов и микросферул из тяжелого шлиха и протолочек с помощью стереомикроскопа Discovery V.12 (Карл Цейсс, Германия). Для исследования морфологии и состава золотосодержащих микрочастиц и идентификации минералов использовался электронный сканирующий микроскоп VEGA 3 LMH ("TESCAN", Чехия) с энергодисперсионным спектрометром Х-тах 80 (Оксфорд, Великобритания). Анализ петрогенных окислов проводился с помощью рентгено-флюоресцентного анализатора S4 Pioneer ("Bruker", Германия), редкие, редкоземельные и рассеянные элементы анализировались методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрометре ELAN 9000 ("Perkin Elmer", Канада).

Ультраосновные породы заключенных в дезинтегрированном материале глыб (рис. 2 в, г) характеризуются адкумулятивными и мезокумулятивными структурами, сложенными оливином, ортопироксеном и, в меньшей степени, клинопироксеном, плагиоклазом, хромсодержащим глиноземистым амфиболом и флогопитом интеркумулуса, а также акцессорными Fe—Mg—Al-шпинелями, феррохромитом, бадделеитом, пиритом, пирротином, халькопиритом.

Дезинтегрированный материал массива (рис. 2 б, д) содержит оливин, частично замещенный магнезиальным хлоритом, ортопироксен, глиноземистый амфибол часто с повышенным содержанием хлора, шпинели Mg—Al—Fe—Cr-ряда с повышенной концентрацией никеля и цинка, V-и Mn-содержащий ильменит, магнетит, флогопит, рутил, циркон, бадделеит, пирит.

Ксеногенный материал представлен минеральными ассоциациями магнезиальных скарнов (магнезиальный оливин, пикроильменит, гейкелит), гранитоидов (мусковит, полевые шпаты, сфен, фторапатит) и метаморфических пород зеленосланцевой и амфиболитовой фаций (эпидот, цоизит, разнообразные хлориты, амфибол тремолит-актинолитового ряда, феррожедрит, алюмосиликаты кианит-андалузит-силлиманитовой группы).

Оливин-пироксен-плагиоклазовые долеритовые дайки, внедрившиеся после становления массива, характеризуются повышенными содержаниями  ${\rm TiO_2}$ , суммы щелочей и ниобия при пикритовом уровне содержания MgO.

Гранитоиды биробиджанского комплекса характеризуются повышенными содержаниями глинозема и отношениями Sr/Y (50) и La/Yb (21.5), типичными для адакитовых магм [5].

Химические составы представительных образцов пород массива даны в табл. 1. Отметим, что составы дезинтегрированной массы и заключен-

ных в ней глыб перидотитов практически идентичны как по породообразующим окислам, так и по микроэлементам.

По содержанию петрогенных окислов ультраосновные породы Тарагайского массива являются типичными для кумулятивных ультраосновных серий островных дуг (рис. 3 а). Обеднение таvльтрамафитов рагайских высокозарядными элементами (Nb, Ta, Zr, Hf) и обогащение крупноионными литофилами (Cs, Rb, Ba) и легкими редкими землями (La-Sm) свидетельствуют о взаимодействии их деплетированных мантийных источников с субдукционными флюидами или расплавами (рис. 3 б). Повышенные содержания в породах массива мышьяка (0.38-2.98 г/т), молибдена (0.29-1.47 г/т), ртути (0.51-23.18 г/т) и вольфрама (8.43-400.06 г/т) свидетельствуют об участии в петрогенезисе восстановленных мантийных флюидов, обогащенных высоколетучими халькофильными и сидерофильными элементами.

Присутствие кумулятивного ортопироксена, интеркумулусных хлорсодержащего амфибола и флогопита в ультраосновных породах Тарагайского массива свидетельствует в пользу его субдукционной природы, а структура и минералогия кумулятивных блоков сближают их с концентрически-зональными массивами Аляскинско-Уральского типа и с отторженцами островодужных магматических камер [8]. В частности, породы Мачевнинского плутона на северной Камчатке содержат экзотические богатые флогопитом и хромсодержащим глиноземистым амфиболом оливин-пироксеновые кумулаты, представляющие собой близликвидусные фракционаты обводненных субщелочных пикритовых магм начальных стадий развития энсиматических островных дуг [8]. Аналогичные флогопит- и амфиболсодержащие, существенно оливиновые (с ортопироксеном) кумулаты описаны в основании разрезов островной дуги Талкитна юрского возраста на Аляске и в неопротерозойско-кембрийском островодужном мафит-ультрамафитовом массиве Дарив в Озерной тектонической зоне Западной Монголии, где они интерпретируются как дифференциаты богатых водой примитивных известково-щелочных высококалиевых островодужных расплавов [9, 10]. Повышенные содержания калия в некоторых клинопироксенах Тарагайского массива свидетельствуют о глубинном, скорее всего, мантийном источнике, в котором происходило фракционирование обогащенных калием пироксенов [11], что также подтверждается присутствием в Тарагайских ультрамафитах граната [3] и корунда – минералов, характерных для вещества глубинных горизонтов литосферной мантии [12].

Вариации ниобия и урана в долеритах свидетельствуют об их близости к высокониобиевым

**Таблица 1.** Содержания петрогенных окислов (мас. %), редких, рассеянных и редкоземельных элементов (г/т) в породах Тарагайского массива

в породах тараганского массива										
	1	2	3	4	5					
SiO <sub>2</sub>	45.83	42.24	41.86	45.48	56.53					
$TiO_2$	0.19	0.25	0.13	1.80	0.59					
$Al_2O_3$	4.55	3.52	4.37	10.16	16.58					
$Fe_2O_3$	13.50	13.00	12.26	12.39	4.15					
MnO	0.17	0.17	0.17	0.15	0.04					
CaO	2.60	2.74	2.70	7.96	3.52					
MgO	29.12	30.60	30.35	14.18	7.99					
Na <sub>2</sub> O	0.89	0.74	0.72	1.53	3.59					
$K_2O$	0.41	0.40	0.10	0.81	4.54					
$P_2O_5$	0.06	0.10	0.07	0.24	0.19					
п.п.п.	2.66	6.31	7.54	5.26	2.28					
Сумма	99.96	100.07	100.27	99.97	100.01					
V	46.56	56.10	42.06	154.17	45.17					
Cr	240.03	944.14	657.33	273.01	234.74					
Ni	193.15	379.78	328.82	255.97	41.65					
Rb	21.44	16.65	3.31	38.37	210.65					
Sr	95.75	94.22	153.27	563.64	711.08					
Y	7.69	7.51	5.08	22.06	11.99					
Zr	18.86	45.89	25.12	105.49	61.59					
Nb	1.19	1.55	0.66	15.41	6.99					
Cs	4.07	2.87	1.77	10.54	17.05					
Ba	94.15	144.39	99.38	416.25	1182.20					
La	4.51	8.15	5.52	16.28	23.11					
Ce	9.12	17.69	11.34	30.49	49.91					
Pr	1.10	2.35	1.46	4.60	5.21					
Nd	5.42	11.37	7.21	18.87	19.88					
Sm	1.44	2.43	1.59	4.39	3.89					
Eu	0.31	0.49	0.45	1.36	1.50					
Gd	1.54	2.06	1.34	4.67	3.92					
Tb	0.20	0.25	0.16	0.78	0.47					
Dy	1.44	1.74	1.13	4.02	2.44					
Но	0.30	0.29	0.20	0.78	0.41					
Er	0.94	0.78	0.52	1.78	1.28					
Tm	0.12	0.10	0.06	0.26	0.17					
Yb	0.88	0.71	0.47	1.50	1.20					
Lu	0.14	0.11	0.07	0.25	0.17					
Hf	0.59	1.33	0.69	2.79	1.78					
Ta	0.08	0.07	0.06	0.96	0.82					
Th	2.30	2.98	1.76	2.07	13.21					
U	0.61	0.53	0.30	0.54	2.81					
1.2			2							

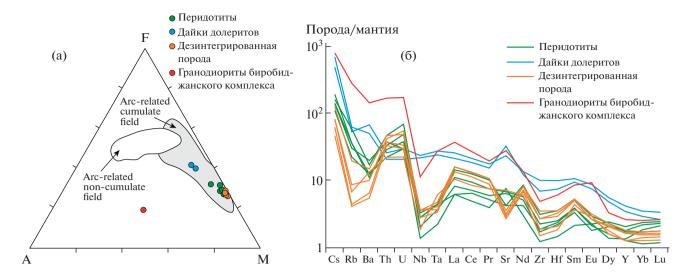
<sup>1, 2</sup> — ультраосновная порода из глыб, 3 — дезинтегрированный эксплозивный материал, 4 — дайка долерита, 5 — гранодиорит биробиджанского комплекса.

базальтам орогенных обстановок (рис. 3 б), связанным либо с плавлением океанической коры и гибридизацией надсубдукционного мантийного клина, либо с проникновением в мантийный клин недеплетированного вещества астеносферной мантии [5, 13].

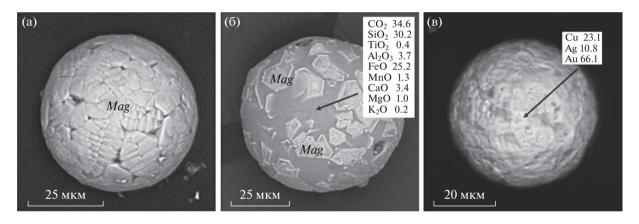
В породах Тарагайского массива обнаружены микросферулы, состоящие из магнетита (рис. 4 а). затверлевшего карбонатно-силикатно-железистого расплава с кристаллами магнетита (рис. 4 б) и сплава Cu-Ag-Au (рис. 4 в). Основное количество (42) магнетитовых и расплавно-магнетитовых микросферул выделено из дезинтегрированного материала. В долеритах зафиксированы только две магнетитовые микросферулы, в перидотитах такие микросферулы не найдены. Поверхность железно-окисных микросферул инкрустирована выходами кристаллов магнетита (рис. 4 а), в расплавно-магнетитовых микросферулах эти кристаллы "плавают" в затвердевшем силикатно-карбонатно-железистом (рис. 4 б). Поверхность Си-Ад-Аи-микросферул осложнена усалочными деформациями, такие микросферулы найдены в перидотитах (19) и долерите (6), в дезинтегрированной породе встречена лишь олна.

Результаты наших исследований свидетельствуют об эксплозивном характере образования Тарагайского массива, т.е. его можно считать первой ультраосновной трубкой взрыва, обнаруженной в пределах Буреинского террейна. Типичной для эксплозивных структур является морфология поверхности массива, на которой в дезинтегрированной массе с ксенолитами вмещающих пород выделяются разноориентированные глыбы незначительно измененных перидотитов со сглаженной поверхностью. По нашему мнению, однозначным свидетельством эксплозивного характера массива является находка в его породах микросферул магнетитового, карбонатно-силикатно-железистого с магнетитом и Си-Ад-Аисоставов, образование которых связано с ликвационным разделением и экстремально быстрым остыванием пересыщенной флюидом эксплозивной массы (в настоящее время представлена дезинтегрированным материалом) [2, 14].

Как нам представляется, образование массива связано с воздействием на глубинный перидотитовый материал потока перегретых восстановленных флюидов, приведшего к частичному его плавлению, дезинтеграции и выносу на поверхность. Дезинтегрированный кристаллокластический материал в процессе подъема взаимодействовал с отторженцами глубинных пород, придавая их глыбам псевдоокатанные формы. С таким механизмом согласуется практически полное совпадение химического состава глыб перидотитов и вмещающего дезинтегрированного



**Рис. 3.** Геохимические особенности пород Тарагайского массива: а — на диаграмме AFM (поля плутонических пород островных дуг по [6]); б — распределение некогерентных литофильных элементов, нормированное по примитивной мантии [7].



**Рис. 4.** Микросферулы магнетита (а), карбонатно-силикатно-железистого расплава с кристаллами магнетита (б) и сплава Cu—Ag—Au (в) в дезинтегрированной породе (а, б) и перидотите (в). BSE-изображения, содержания окислов и элементов в мас. %. Mag — магнетит.

материала. О восстановленном характере флюида свидетельствует сохранность в этом процессе микросферул Cu-Ag-Au, которая возможна лишь при низком  $log P(O_2)$  [14].

Породы массива заметно обогащены золотом (до 0.5 г/т в долеритах), которое представлено микросферулами Cu—Ag—Au, а также 65 зернами состава Ag—Au, выделенными из дезинтегрированного материала и донных отложений ручья Каменистого. Согласно нашим данным, зерна серебристого золота являются продуктами окисления и переотложения первично-магматического золота Cu—Ag—Au. В срезах ультраосновных пород зафиксированы единичные зерна изоферроплатины размером до 5 мкм.

Возраст становления массива, как и большинства взрывных структур, можно оценить лишь по косвенным признакам: он более молодой, чем возраст гранодиоритов второй фазы биробиджанского магматического комплекса ( $512\pm3$  млн лет [4]). Следует отметить, что возраст ультраосновных пород биробиджанского комплекса, к которым относятся и породы Тарагайского массива [4], соответствует возрасту надсубдукционных мафических пород террейна Цзямусы — 517-513 млн лет [15, 16].

Приведенные результаты исследований Тарагайской трубки взрыва увеличивают объем данных о влиянии субдукционных процессов на состав и структуру Буреинского террейна. Вероятно, ее формирование генетически связано с образованием рудоносных (Fe, Mn, Au, Pt) экс-

плозивных брекчий Малохинганского рудного района [2, 17] и обусловлено воздействием потока перегретых восстановленных флюидов на глубинный перидотитовый материал надсубдукционного клина над стагнирующим слэбом плиты Изанаги в обстановке активной (трансформной) континентальной окраины [18]. Связь с субдукцией подтверждается и адакитовым характером вмещающих гранодиоритов биробиджанского комплекса. Адакиты и высоко-Nb долериты Тарагайского массива также могут являться геохимическими индикаторами широкого ряда геодинамических обстановок скольжения плит, в которых участвуют магматические источники, в той или иной мере испытавшие воздействие связанного с сублукцией мантийного метасоматоза [13. 19, 20]. Согласно гравиметрическим данным Тарагайский массив расположен над Пограничной гравитационной ступенью, впервые описанной Ю.Ф. Малышевым [4]. К северу от нее мощность земной коры относительно высокой плотности ( $\ge 3.3 \, г/cm^3$ ) составляет 25−35 км; к югу от ступени ее плотность понижается ( $\leq 3.2 \, \text{г/см}^3$ ), а мошность возрастает до 45-60 км. Такая смена плотности и мощности коры также может служить признаком субдукции [4].

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-17-00023). Базовое финансирование за счет субсидий на выполнение госзаданий ИТиГ ДВО РАН (№ 121021000095-1) и ГИН РАН (№ FMMG-2023-0010). Все экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Хабаровского инновационно-аналитического центра ИТиГ ДВО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России. В 2 кн. / Под ред. А.И. Ханчука. Владивосток: Дальнаука, 2006. Кн. 1. 572 с.
- Berdnikov N., Nevstruev V., Kepezhinskas P., Astapov I., Konovalova N. Gold in Mineralized Volcanic Systems from the Lesser Khingan Range (Russian Far East): Textural Types, Composition and Possible Origins // Geosciences. 2021. 11. 103. https://doi.org/10.3390/geosciences11020103
- 3. *Моисеенко В.Г., Дементиенко А.И.* Гранатовые перидотиты Малого Хингана и их благороднометальная минерализация // ДАН. 2012. Т. 444. № 5. С. 545—548.
- Петрук Н.Н., Волкова Ю.Р., Шилова М.Н., Мялик А.В. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Серия Дальневосточная. Лист М-52 Благовещенск. Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ. 2012. 496 с.

- 5. Kepezhinskas P., Berdnikov N., Kepezhinskas N., Konovalova N. Adakites, high-Nb basalts and copper-gold deposits in magmatic arcs and collisional orogens: an overview // Geosciences. 2022. 12. https://doi.org/10.3390/geosciences12010029
- Beard J.S. Characteristic mineralogy of arc-related cumulate gabbros: implications for the tectonic setting of gabbroic plutons and for andesite genesis // Geology. 1986. V. 14. P. 848–851.
- 7. McDonough W.F., Sun S.-s. The composition of the Earth // Chemical Geology. 1995. V. 120. P. 223–253.
- Kepezhinskas P.K., Reuber I., Tanaka H., Miyashita S. Zoned calc-alkaline plutons in Northeastern Kamchatka: implications for the crustal growth in magmatic arcs // Mineralogy and Petrology, 1993. V. 49. P. 147–174.
- 9. Greene A.R., DeBari S.M., Kelemen P.B., Blusztajn J., Clift P. A detailed geochemical study of island arc crust: the Talkeetna arc section, South-Central Alaska // Journal of Petrology. 2006. V. 47. P. 1051–1093.
- Bucholz C.E., Jagoutz O., Schmidt M.W., Sambuu O. Fractional crystallization of high-K arc magmas: biotite- versus amphibole-dominated fractionation series in the Dariv Igneous Complex, Western Mongolia // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2014. 168. 1072.
  - https://doi.org/10.1007/s00410-014-1072-9
- 11. Сафонов О.Г., Перчук Л.Л., Литвин Ю.А. Равновесие калийсодержащего клинопироксена с расплавом как модель для барометрии глубинных ассоциаций // Геология и геофизика. 2005. Т. 46. № 12. С. 1318—1334.
- 12. Бакуменко И.Т., Соболев В.С., Добрецов Н.Л. и др. Глубинные ксенолиты и верхняя мантия. Труды ИГиГ СО АН СССР. Новосибирск: Наука. 1975. 272 с.
- Kepezhinskas N., Kamenov G.D., Foster D.A., Kepezhinskas P.K. Petrology and geochemistry of alkaline basalts and gabbroic xenoliths from Utila Island (Bay Islands, Honduras) // Lithos. 2020. V. 352–353. 105306. https://doi.org/10.1130/abs/2016AM-277739
- 14. Бердников Н.В., Невструев В.Г., Кепежинскас П.К., Крутикова В.О., Коновалова Н.С., Астапов И.А. Силикатные, железо-окисные и золото-медь-серебряные микросферулы в рудах и пирокластике Костеньгинского железорудного месторождения (Дальний Восток России) // Тихоокеанская геология. 2021. Т. 40. № 3. С. 67—84.
- 15. *Ханчук А.И.*, *Аленичева А.А.*, *Голозубов В.В.*, *Кандауров А.Т.*, *Юрченко Ю.Ю.*, *Сергеев С.А*. Ханкайский массив: гетерогенность фундамента и региональные корреляции // Тихоокеанская геология. 2022. Т. 41. № 4. С. 3—22.
- Hao Yang, Wen-Chun Ge, M. Santosh, Zheng Ji, Yu Dong, Yan Jing, Hao-Ran Wu. The role of continental fragments in the formation of intra-oceanic arcs: Constraints from Sr-Nd-Hf-O isotopes of gabbro from the Jiamusi Block, NE China // Gondwana Research. 2022. V. 103. P. 297–313.

- 17. Мочалов А.Г., Бердников Н.В., Галанкина О.Л., Кепежинскас П.К., Liu Jinlong, Крутикова В.О. Минералогия элементов платиновой группы в эксплозивных брекчиях месторождения Поперечное (Малый Хинган, Россия) // Тихоокеанская геология. 2023. Т. 42. № 2. С. 88—104.
- 18. Диденко А.Н., Ханчук А.И. Смена геодинамических обстановок в зоне перехода Тихий океан Евразия в конце раннего мела // ДАН. 2019. Т. 487. № 4. С. 56—59.
- 19. *Defant M.J., Kepezhinskas P.K.* Evidence suggests slab melting in arc magmas // Eos, Transactions of the American Geophysical Union. 2001. V. 82. Iss. 6. P. 65–69.
- 20. *Гребенников А.В., Ханчук А.И.* Геодинамика и магматизм трансформных окраин тихоокеанского типа. Основные теоретические аспекты и дискриминантные диаграммы // Тихоокеанская геология. 2021. Т. 40. № 1. С. 3—24.

## TARAGAI PERIDOTITE MASSIF AS AN EXPLOSIVE PIPE IN THE WESTERN BUREYA TERRANE (SOUTHERN RUSSIAN FAR EAST)

N. V. Berdnikov<sup>a,#</sup>, V. G. Nevstruev<sup>a</sup>, P. K. Kenezhinskas<sup>a</sup>, and Corresponding Member of the RAS A. N. Didenko<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Yu.A. Kosygin Institute of Tectonics and Geophysics Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, Russian Federation

> <sup>b</sup>Geological Institute Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation <sup>#</sup>E-mail: nick@itig.as.khb.ru

Taragai peridotite massif is interpreted as an explosive ultramafic pipe emplaced through the Neoproterozoic carbonate skarnoids and Early Paleozoic granites of the western Bureya terrane. Peridotites at the surface are represented by strongly eroded bowl-shaped structure filled with disintegrated explosive material containing abundant peridotite boulders and host rock xenoliths. Explosive character of the Taragai massif is further emphasized by the occurrence of magnetite, iron-carbonate-silicate (with magnetite) and Cu-Ag-Au microspherules characteristic of explosive eruptions. Formation of the Taragai ultramafic pipe is related to the assimilation of mantle wedge or lithospheric mantle material over the stagnant Izanagi slab by the ultra-hot and reduced upwelling fluid flow within the transform-type continental margin tectonic setting.

Keywords: Taragai massif, peridotites, explosive pipe, microspherules, suprasubduction mantle wedge, stagnant slab

#### **———** ВУЛКАНОЛОГИЯ **———**

УЛК 551.215.4. 551.311.8:553.981

### НОВЫЕ ДАННЫЕ О ГРЯЗЕВОМ ВУЛКАНИЗМЕ В АРКТИКЕ НА ПОЛУОСТРОВЕ ЯМАЛ

© 2023 г. Член-корреспондент РАН В. И. Богоявленский<sup>1,\*</sup>

Поступило 19.05.2023 г. После доработки 22.05.2023 г. Принято к публикации 23.05.2023 г.

В 2014—2022 гг. на арктическом полуострове Ямал выполнен большой объем экспедиционных работ с широким комплексом геолого-геофизических методов, результаты которых проанализированы в совокупности с данными дистанционного зондирования Земли (ДЗЗ) из космоса. Получена принципиально новая информация о газодинамических механизмах опасных процессов в криолитозоне, включая катастрофические выбросы и взрывы газа с образованием гигантских кратеров. Обнаружено свыше 3 тысяч зон мощных выбросов газа с формированием кратеров на дне термокарстовых озер, рек и прибрежной части Карского моря. В 2022—2023 гг. по данным ДЗЗ на Ямале впервые обнаружены крупные грязевулканические постройки, расположенные на дне термокарстовых озер Лабварто и Ямбуто. Мониторинг их состояния по ретроспективным космоснимкам показал наличие периодических выбросов подземных флюидов, включая газ. Сделан вывод об открытии на Ямале активных грязевых вулканов.

*Ключевые слова:* Арктика, полуостров Ямал, дегазация Земли, термокарстовые озера, выбросы и взрывы газа, грязевые вулканы, сипы газа, газогидраты, дистанционное зондирование Земли (ДЗЗ)

**DOI:** 10.31857/S2686739723601084, **EDN:** IRDDLU

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Одной из распространенных форм дегазации Земли являются грязевые вулканы (ГВ), которые, согласно ГОСТ Р 57123-2016 [1], представляют собой "геологические образования, постоянно или периодически извергающие грязевые массы и газы... В местах ранее существовавших разломов могут быть грязевые вулканы". Судя по публикациям, более столетия назад основные положения науки о грязевом вулканизме уже соответствовали современным, и ведущие ученые признавали прямое влияние газа на механизм грязевого вулканизма: академик В.И. Вернадский отмечал, что "газы составляют самую характерную активную силу вулкана, обуславливающую все его морфологические проявления... Тип периодически повторяющихся газовых струй представляют грязевые сопки. Грязевые сопки дают струи временами; обычно они связаны с выделениями газовых источников. Таким образом, хотя медленно, газ всегда в них выделяется. Количество газовых сопок не подвергалось исчислению" ([2], с. 146 и 147).

В глобальном обобщении азербайджанских ученых [3] в 2015 г. приведена информация о

2505 ГВ, большей частью расположенных на дне

Мирового океана (1401 или 55.9%). Мощные вы-

бросы газа из ГВ часто самовоспламеняются и

взрываются. Высота горящих факелов ГВ может

достигать нескольких сотен метров, упоминается

более 500 м [3, 4], а в 1940 г. на грязевулканиче-

ском острове Харе-Зиря (Булла) – даже 1200 м

([4], с. 18). По нашему мнению, подтвержденному рядом имеющихся фактов, самовоспламенения и

Практически ежегодно появляется информация о новых открытиях ГВ, при этом их признание одними геологами нередко оспаривается другими. Например, ГВ Haakon Mosby, обнаруженный в Норвежском море в 1995 г. на глубине

мирующими базу "Big Data" [5, 6].

взрывы газа при извержениях ГВ могут происходить за счет возникающей электризации пространства и электростатических разрядов [5, 6, 12].

Наличие ГВ является одним из поисковых признаков на нефть и газ, при этом ГВ предоставляют значимую информацию о литологии осадочной толщи, охваченной грязевулканическим процессом [3–6]. Геопространственные данные о ГВ накапливаются в ИПНГ РАН в геоинформационной системе "Арктика и Мировой океан" (ГИС "АМО") наряду с другими данными, фор-

 $<sup>^{1}</sup>$ Институт проблем нефти и газа Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: geo.ecology17@gmail.com

около 1250 м, признается  $\Gamma B$  в абсолютном большинстве публикаций, включая широкоизвестные обобщения [7, 8]. Однако в работе ([3], с. 11) это признание считается дискуссионным. Здесь будет уместно отметить открытие 7 мая 2023 г. к северу от  $\Gamma B$  Haakon Mosby на глубине дна около 400 м второго  $\Gamma B$ , названного Borealis.

Изученность проявлений грязевого вулканизма в Циркумарктическом регионе находится на начальной стадии: в большинстве обобщающих публикаций говорится лишь об одном-трех ГВ [3, 7, 8]. Традиционная сложившаяся привязка основных известных грязевулканических провинций к зонам распространения альпийского тектоногенеза снижает интерес исследователей ГВ к Циркумарктическому региону. Вместе с тем в данном регионе существуют осадочные бассейны с мощными комплексами терригенных мел-кайнозойских отложений, в которых вполне могли сформироваться ГВ.

В итоге проведения детальных исследований ряда пингоподобных поднятий (PLF – pingo-like features) геологическими службами Канады и США (GSC и USGS) в море Бофорта более 10 PLF было признано ГВ [9, 10]. Анализ доступных материалов позволяет утверждать о несравнимо большем количестве ГВ на дне моря Бофорта в районе открытия многих сотен еще недостаточно изученных PLF. Вместе с тем в связи с широким распространением на суше Канады и Аляски классических пинго (булгунняхи-гидролакколиты) [11], видимо, на мелководном шельфе (примерно до глубин 120 м) многие PLF будут отнесены к типу классических пинго, основным признаком которых является наличие ледяного ядра. Также отметим, что часть PLF может иметь газогидратный генезис [9].

Исследование разнообразных проявлений дегазации Земли, особенно с учетом криогенной специфики Арктики, является важным направлением геологической науки, актуальность которого значительно выросла в связи с глобальными климатическими изменениями.

В ИПНГ РАН со времени его основания в 1987 г. значительное внимание уделяется изучению процессов и форм проявлений дегазации Земли, оказывающих большое влияние на многие другие геологические явления, включая формирование и расформирование залежей углеводородов. Среди них особую значимость имеют невидимые на поверхности земли глубинные и приповерхностные процессы, лишь часть которых отображается на поверхности, включая дно Мирового океана, в виде сипов (seeps — просачивания) подземных флюидов, в том числе смеси углеводородных газов, а также мощных выбросов газа (взрывная дегазация) с образованием гигантских кратеров [5, 6, 12—16].

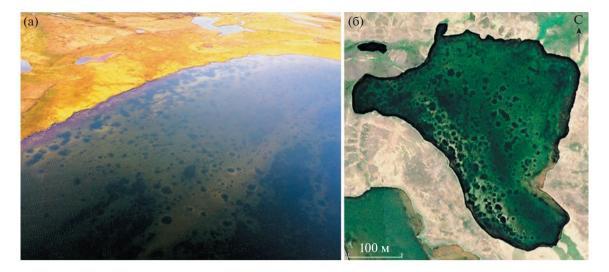
В 2014-2022 гг. на севере Западной Сибири (полуострова Ямал, Гыданский и Тазовский) проведен большой объем исследований различных объектов дегазации, включая около 20 обнаруженных гигантских кратеров в многолетнемерзлых породах (ММП). Показано, что кратеры образовались после газодинамических взрывов многолетних бугров пучения (МБП) за счет не просто аномально высоких пластовых давлений (АВПД), а сверхвысоких давлений (СВД [17]) газа, многократно превышающих литостатическое давление [5, 6, 12-16]. По данным дистанционного зондирования Земли (ДЗЗ) из космоса и в ходе экспедиционных исследований обнаружено, что некоторые из объектов (С3, С11 в ГИС "АМО" и озеро Открытие [5, 12-15]) имеют признаки грязевого вулканизма согласно [1].

Необходимо отметить, что А.А. Нежданов и соавт. [18] на основе обнаружения на Песцовом и Самбургском месторождениях (Тазовском полуостров) на нескольких МБП (булгунняхи-гиролакколиты) "многочисленных следов излияния грязи в виде мелких холмиков", а также "сальз участков высачивания грязи без образования холма" пришли к выводу, что все подобные поднятия могут быть отнесены к ГВ. С возможными проявлениями грязевого вулканизма столкнулся В.А. Епифанов во время обследования поднятий вблизи Дерябинского кратера С4 на Гыданском полуострове [19]. Не вдаваясь в длительное обсуждение вышесказанного, отметим наше согласие с возможным широким распространением грязевого вулканизма на севере Западной Сибири и отметим необходимость его целенаправленного изучения.

Грязевой вулканизм представляет несомненные значительные угрозы жизнедеятельности человека, включая освоение ресурсов полезных ископаемых [5, 6, 21]. Основной целью данной работы является выявление новых опасных объектов дегазации Земли грязевулканического генезиса в Российской Арктике. При этом приоритетным районом выбран полуостров Ямал, на котором ведется добыча углеводородов на трех месторождениях: Новопортовском и Бованенковском с 2012 г., Южно-Тамбейском с 7 декабря 2017 г.

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Начиная с 2014 г. ИПНГ РАН провел на полуострове Ямал большой объем экспедиционных работ с широким арсеналом геолого-геофизических методов изучения нового опасного явления, связанного с процессами мощных выбросов, самовоспламенений и взрывов газа на суше, а также со дна термокарстовых озер, рек и прибрежных зон Карского моря [5, 6, 12—16]. Термокарстовые озера Ямала очень мало изучены, лишь на неко-



**Рис. 1.** Термокарстовые озера с кратерами выбросов газа на дне: a- фотография из вертолета (В. Богоявленский, 17 августа 2015 г.), 6- космоснимок WorldView-2 20 июля 2022 г. (ESRI).

торых из них проводились эхолокационные батиметрические исследования, включая работы МГУ на наиболее крупных озерах [20], а также ИПНГ РАН на ряде озер с интенсивной эмиссией газа [5, 13—15].

Особо важные результаты получены с применением беспилотных летательных аппаратов (БПЛА) [5, 6, 15, 16], позволивших получить принципиально новую трех- и четырехмерную (3D—4D) информацию в ГИС "АМО", созданной и постоянно развиваемой на основе программного обеспечения ArcGIS (ESRI, США).

При комплексном анализе разнообразных материалов на севере Западной Сибири особенно важную информацию предоставляют данные ДЗЗ из космоса сверхвысокого, высокого и среднего пространственного разрешения в широком частотном диапазоне. Ретроспективный анализ особенностей формирования изучаемых объектов и чрезвычайных событий от начала 1960-х годов до настоящего времени кардинально расширяет спектр геопространственных данных [5, 12, 14—16].

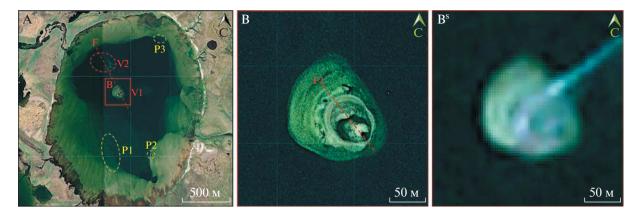
#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В 2014—2023 гг. на полуострове Ямал по данным Д33 сверхвысокого разрешения в оптическом диапазоне частот обнаружено более трех тысяч зон выбросов газа со дна мелководных частей прибрежных зон Карского моря, рек и термокарстовых озер с кратерами выбросов газа (ТОКВГ) (рис. 1) [5, 12—15]. Подводные кратеры выбросов газа также широко распространены на дне Мирового океана, при этом их называют покмарками (росктаку), признанными индикаторами наличия субвертикальных разломов [8, 10, 13, 14, 21].

Под крупными незамерзающими полностью (до дна) озерами существуют сквозные или несквозные талики [5, 9, 12, 14], которые являются потенциальными каналами для дегазации осадочных отложений, в том числе из газонасышенных резервуаров в ММП с залежами газа в свободном и/или гидратном состояниях. На дне во-Ямала диаметры кратеров обычно лоемов меняются от долей метра до 10-20 м, но в отдельных случаях достигают 40-50 м. Вокруг недавно образовавшихся кратеров наблюдаются небольшие аккумулятивные поднятия (брустверы), формирующиеся выброшенными газом придонными отложениями. На многих ТОКВГ количество кратеров измеряется многими сотнями (см. рис. 1). Разновременные космоснимки свидетельствуют, что в течение нескольких лет рыхлые аккумулятивные отложения брустверов размываются и сползают внутрь, при этом латеральные размеры кратеров увеличиваются, а глубина уменьшается.

Особый интерес представляет то, что на дне ряда термокарстовых озер по данным ДЗЗ сверхвысокого разрешения обнаружены не только упомянутые выше отрицательные формы рельефа (покмарки), но и крупные возвышенности конической формы, идентифицированные нами как грязевулканические постройки. В частности, такие объекты найдены на дне ямальских озер Лабварто и Ямбуто (в переводе М.Н. Окотетто с ненецкого языка Лабвар-То — озеро Обвалившихся берегов, а Ямбу-То — Длинное озеро).

На рис. 2 А приведен летний космоснимок WorldView-2 сверхвысокого пространственного разрешения (0.3—0.5 м) крупного (1550  $\times$  2140 м) ТОКВГ Лабварто (69.985° с.ш., 71.9354° в.д.), расположенного в центральной части полуострова Ямал в 3.7 км к юго-западу от кратеров озера От-



**Рис. 2.** Космоснимок WorldView-2 термокарстового озера Лабварто (A) и его увеличенный фрагмент (B) с дополнением фрагмента космоснимка Sentinel-2 ( $B^S$ ). Обозначения: P1, P2 и P3 — покмарки; V1 и V2 — грязевые вулканы; F и F1 — прогнозируемые разломы.

крытие. На его мелководном дне сквозь прозрачную воду хорошо видны три зоны существования покмарок (см. рис. 2 A — P1, P2 и P3) и два объекта (V1 и V2), отождествляемые нами с грязевулканическими постройками. Западная сторона поднятия V2, видимо, находится в полуразрушенном (размытом) состоянии, поэтому подробно рассмотрено только поднятие V1. Отметим, что соединяющая центры этих поднятий линия (вероятное разрывное нарушение — разлом F) имеет северо-западную ориентацию по азимуту около 333°.

Основаниями для отнесения объекта V1 к грязевулканическим постройкам являются его характерная коническая слегка асимметричная форма и наличие кратера/кальдеры с эруптивными каналами (жерлами), хорошо видимыми на увеличенном фрагменте (рис. 2 В). Вершина поднятия V1 имеет размеры  $70 \times 80$  м, а видимая сквозь воду нижняя часть  $-130 \times 150$  м, при этом реальные размеры основания этого поднятия существенно больше, так как дно не видно. На поверхности поднятия V1 хорошо выделяются неоднородности, напоминающие аккумулятивные и оползневые формы. Также в верхней части наблюдаются возможные дополнительные боковые каналы (грифоны), которые нередко формируются на боковых стенках грязевулканических построек [3, 7].

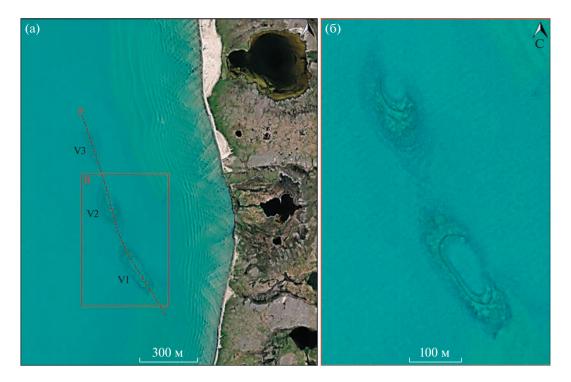
Кальдера на объекте V1 имеет эллиптическую форму с ориентацией большой оси F1 в северозападном направлении по азимуту 323°. Отметим, что средний азимут между азимутами прогнозируемых разломов F и F1 равен 328°, а различие азимутов F и F1 от среднего — всего 5°. Соотношения осей эллипса составляет 1:1.33 (коэффициент сжатия эллипса  $K_{c9} - 0.75$ ).

С учетом того, что толщина озерного льда в этих широтах может достигать 1.5—2.0 м, считаем, что глубина вершины вулкана близка к этим величинам. За счет новых извержений грязебрек-

чии вершина вулкана может периодически подниматься выше уровня воды, но ее формирование ограничивается размыванием и ежегодным срезанием движущимся по ветру тающим льдом.

В результате комплексного анализа серии доступных космоснимков Sentinel-2 L1C Европейского космического агентства ESA высокого разрешения (10 м) в течение семи лет 2016-2022 гг. обнаружены прямые признаки эмиссии флюидов из вершин ГВ V1 и V2. Во время весеннего таяния льда (май-июнь) наблюдаются обособленные ранние проталины во льду. Обычно они возникают в зонах уменьшения толщины льда благодаря включениям пузырей газа и/или периодического возникновения пробоин льда при мощных выбросах газа [13]. Такие эффекты постоянно наблюдаются на космоснимках практически над всеми известными нам природными и техногенными зонами эмиссии газа со дна озер, включая озеро Открытие [5, 13, 14] и техногенный водоем в районе Кумжинской катастрофы [5]. По данным Sentinel-2 L1C на озере Лабварто в 2021 г. проталины фиксировались с 30 мая по 19 июня, а в 2022 г. — с 19 мая по 9 июня. Проталина над вершиной V1 во всех случаях была существенно крупнее, чем над V2.

В летний безледный период (июнь—октябрь) 2015—2022 гг. на космоснимках Sentinel-2 L1C на озере Лабварто ежегодно наблюдались относительно короткие (от 80 до 500 м) шлейфы флюидопотоков белесого цвета, выходящих из вершин V1 и V2 и распространяющихся по направлению перемещения приповерхностного слоя воды ветром. Для иллюстрации на рис. 2 В<sup>S</sup> показан флюидопоток из вершины V1 6 августа 2016 г. В оптическом диапазоне космоснимков белесый цвет воды возникает за счет увеличения альбедо при наличии пузырей газа (струй газа) [15], выхода пластовых вод с растворенным газом, выделяю-



**Рис. 3.** Космоснимок участка термокарстового озера Ямбуто (а) с его увеличенным фрагментом (б). Обозначения: V1, V2 и V3 — грязевые вулканы; F — прогнозируемое положение разлома.

щимся в виде пузырей за счет снижения давления (декомпрессия), и/или светлыми мутьевыми (грязевыми) потоками. В 2021 г. белесые флюидопотоки были зафиксированы 6, 23, 24 июля и 19, 27 сентября, а в 2022 г. — 7, 8, 20 августа и 12 сентября.

Термокарстовое озеро Ямбуто расположено в центральной части Ямала рядом с тремя большими Нейтинскими озерами. Ямбуто является третьим по площади водной поверхности (169 км²), но самым длинным (22 км) и водоемким (около 2.35 км³) [18]. При средней глубине около 14 м оно считается самым глубоким за счет наличия в северной части локальных впадин с глубинами до 59 и 63.7 м (возможные кратеры выбросов газа). Из-за редкой рекогносцировочной сети эхолокационных профилей [18] не вызывает сомнений возможное существование на дне Ямбуто пропущенных локальных объектов, как впадин, так и поднятий.

В северо-восточной части озера Ямбуто на основе космоснимков сверхвысокого и высокого разрешений обнаружены три крупных объекта (70.0762° с.ш., 70.9856° в.д.), имеющие вид возвышенностей (рис. 3) с латеральными размерами видимых продолговатых (эллиптических) оснований 90  $\times$  315 м (V1), 90  $\times$  270 м (V2) и 50  $\times$  210 м (V3). При этом соотношения осей эллипсов составляют: 1:3.5; 1:3.0 и 1:4.2 ( $K_{cg}$ : 0.29; 0.33 и 0.24). Из-за невидимости дна можно предполо-

жить, что реальные размеры наблюдаемых поднятий несколько больше. Отметим, что эти объекты вытянуты вдоль слегка искривленной линии (F), которая, видимо, отображает линию пересечения дна глубинным разломом северо-западной ориентации по азимутам от 328° (около V1) до 342° (около V2 и V3), в среднем — 335°. Это близко к значению азимута прогнозируемого разлома на озере Лабварто (333°).

На поднятиях V1 и V2 хорошо видны многие специфические элементы их строения (рис. 3 б). Среди них особо выделим впадины-кратеры (кальдеры) в центральных частях эллиптической формы с внутренними размерами  $45 \times 120$  м (V1) и  $30 \times 65$  м (V2), для которых соотношения осей составляют 1:2.7 и 1:2.2, а  $K_{c_3}-0.37$  и 0.45. На краях и стенках возвышенностей V1 и V2 имеются признаки наличия слоистых отложений, а также видны оползневые и кусковые (бугристые) отложения.

Вершина объекта V3 находится глубже V1 и V2, за счет чего особенности строения его поверхности не видны, а сам он был выделен лишь как прогнозный объект на основе общих закономерностей расположения с хорошо видимыми двумя соседними объектами.

Анализ космоснимков Sentinel-2 L1C и Landsat 2016—2022 гг. показал на озере Ямбуто периодические извержения из кальдер V1 и V2 протяженных мутьевых потоков (преимущественно из

V1), распространяющихся в основном в южном направлении по направлению течения и/или ветра. Активность извержений на Ямбуто значительно ниже, чем на Лабварто. Наиболее уверенно мутьевые потоки на Ямбуто зафиксированы: в 2016 г. — 12 августа, 1, 5 и 24 октября; в 2017 г. — 9 и 10 июля; в 2019 г. — 10 и 11 сентября; в 2020 г. — 19 июля; в 2022 г. — 12 сентября. Около юго-восточной части основания V1 наблюдается более мелководная часть дна, образовавшаяся за счет периодического отложения предположительно суглинистого материала, выносимого из его жерла.

По данным ДЗЗ в процессе таяния льда крупные (свыше 20 м) проталины не обнаружены, что, видимо, свидетельствует о меньшей газовой активности объектов V1 и V2 по сравнению с объектами на озере Лабварто.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Происходящая деградация ММП с возможной диссоциацией газогидратов, а также миграция газа из широко распространенных залежей и сильно газонасыщенных пластовых вод, снижает упруго-прочностные свойства грунтов на дне озер, способствует разжижению глин и возможным процессам грязевого вулканизма. На полуострове Ямал имеются все основные факторы, сопутствующие образованию ГВ в Азербайджане: "пластичные глинистые толщи, пластовые воды, скопления углеводородных газов, тектонические разломы и ... АВПД" ([3], с. 26).

В озере Ямбуто по сравнению с соседними Нейтинскими озерами в 2.3—2.5 раза выше содержание жидких углеводородов и примерно в 1.7—3.8 раза выше электропроводность [18]. Эти явления могут быть объяснены повышенным притоком подземных флюидов, включая соленые воды (криопэги).

Обращает на себя внимание сильная вытянутость (эллиптичность) оснований и кальдеровидных кратеров грязевулканических построек озера Ямбуто: соотношения осей эллипсов меняется от 1:2.2 до 1:4.2 ( $K_{c9}$  — от 0.45 до 0.23). Отметим, что вытянутая (эллиптическая) форма основания, кальдеры и/или жерла известных ГВ мира не является редкостью, а указывает на приуроченность к дизъюнктивным (разрывным) нарушениям (разломам и/или трещинам) [3, 7]. В частности, в Азербайджане известны вытянутые вдоль разлома ГВ Торагай, Галмаз, Бахар Малый (Toragay, Galmaz, Bala Bakhar) и др., а также вулканические острова Харе-Зиря, Гарасу и Зенбил (Khare-Zira, Garasu, Zenbil) [3]. Вытянутые формы имеют некоторые ГВ на дне Черного моря (Водяницкого, Эколог, Манганари) и моря Бофорта (Kopanoar) [3]. По данным сейсморазведки поперечные сечения эруптивного канала также "являются эллипсами неправильной формы" ([4], с. 51).

Известно, что ГВ часто встречаются группами, при этом они обычно формируют вытянутые вдоль разломов цепочки [3, 7, 17, 21]. На озерах Лабварто и Ямбуто обнаружены, соответственно, 2 и 3 вулканоподобных поднятия, а соединяющие их линии имеют северо-западную ориентацию (средние азимуты 333° и 335°), что является характерным направлением для региональных разломов Ямала [16]. Отметим, что ориентация обособленного от Западно-Сибирской рифтовой системы Ямальского рифта ([13], с. 60) имеет по разным данным азимут 318—330°.

В 2019 г. на озере Открытие, расположенном в 40 км к юго-востоку от вулканоподобных построек озера Ямбуто, по данным ДЗЗ по соединяющей четыре крупных подводных кратера линии был спрогнозирован разлом по азимуту 345° [13]. По данным сейсморазведки 4D азимут простирания выделенного глубинного разлома, прослеженного до основного газоносного горизонта сеномана, составил 325°. Отметим, что среднее значение между этими двумя азимутами составило 335° — точно как на Ямбуто и лишь на 2° больше, чем на Лабварто!

В конце весны 2020 г. на Бованенковском нефтегазоконденсатном месторождении под газодинамическим воздействием произошел взрыв МБП С17 с мощным выбросом газа [6, 12, 16], в результате которого обнажилась гигантская полость в массиве подземного льда. Ее основание имело эллиптическую форму с ориентацией большой оси в северо-западном направлении по азимуту  $350^{\circ}$  (близко к описанным выше объектам). Соотношение длин осей эллипса — 1:4.4 ( $K_{c9}$  — 0.228), что сопоставимо с характеристиками V1 на озере Ямбуто. Главными объяснениями таких выраженных эллиптических форм С17 и V1 является приуроченность к дизъюнктивным нарушениям.

По своему генезису выявленные на термокарстовых озерах Лабварто и Ямбуто поднятия никак не могут быть отнесены к МБП криогенного типа (булгунняхи-пинго), имеющим ледяное ядро. Они существуют в круглогодично незамерзающей водной среде на дне крупных термокарстовых озер с вероятнее всего сквозными таликами. Эти объекты имеют все признаки ГВ, и мы не видим никакой другой модели, которая могла бы так же им соответствовать.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последнее десятилетие на полуострове Ямал ИПНГ РАН выполнен большой объем экспедиционных работ с широким комплексом геолого-геофизических методов, позволивших в совокупности с данными ДЗЗ из космоса получить прин-

ципиально новую информацию о газодинамических механизмах опасных процессов в криолитозоне, включая катастрофические выбросы и взрывы газа с образованием многочисленных гигантских кратеров на суше и дне термокарстовых озер. При этом на Ямале на дне термокарстовых озер, рек и прибрежных зон Карского моря обнаружено свыше 3 тысяч зон мощных выбросов газа с формированием кратеров. Имеются основания считать, что такие выбросы газа преимущественно происходят из неглубоко залегающих залежей со сверхвысоким (сверхлитостатическим) давлением [5, 12, 17]. Газ может накапливаться за счет глубинных и мелкозалегающих источников, включая диссоциацию газогидратов.

По данным ДЗЗ на Ямале на дне термокарстовых озер Лабварто и Ямбуто впервые обнаружены крупные грязевулканические постройки. При этом мониторинг обстановки по ретроспективным космоснимкам показал наличие периодических выбросов из вершин этих объектов подземных флюидов, включая газ. По совокупности ряда признаков обнаруженные объекты с высоким уровнем вероятности могут быть отнесены к активным грязевым вулканам. Ранее во всем Циркумарктическом регионе столь явные грязевулканические постройки на дне термокарстовых озер были неизвестны. Также отметим, что нами обнаружено еще несколько озер с подобными объектами.

Результаты исследований грязевулканических построек на дне термокарстовых озер полуострова Ямал с учетом ряда ранее открытых грязевых вулканов на суше Аляски, Гренландии и Исландии, а также на дне морей Бофорта, Норвежском и Карском [3, 9, 10, 22], позволяют утверждать о широком распространении грязевого вулканизма в Циркумарктическом мегарегионе.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания по теме "Повышение эффективности и экологической безопасности освоения нефтегазовых ресурсов арктической и субарктической зон Земли в условиях меняющегося климата" (122022800264-9).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. ГОСТ Р 57123-2016 (ИСО 19901-2: 2004). Нефтяная и газовая промышленность Сооружения нефтегазопромысловые морские. Проектирование с учетом сейсмических условий. М.: Стандартинформ, 2016. 32 с.
- Вернадский В.И. О газовом обмене земной коры. Известия Императорской академии наук, Серия 6. 1912; 6 (2): 141–162.

- Алиев Ад.А., Гулиев И.С., Дадашев Ф.Г., Рахманов Р.Р. Атлас грязевых вулканов мира. Изд. "Nafta-Press", 2015. 323 с.
- Юсубов Н.П., Гулиев И.С. Грязевой вулканизм и углеводородные системы Южно-Каспийской впадины (по новейшим данным геофизических и геохимических исследований). Баку, "Элм", 2022. 168 с.
- 5. *Богоявленский В.И.* Природные и техногенные угрозы при освоении месторождений горючих ископаемых в криолитосфере Земли // Горная промышленность. 2020. 1 (149). С. 97–118.
- 6. Богоявленский В.И., Богоявленский И.В. Специфика грязевулканической дегазации Земли с катастрофическими последствиями. // Безопасность труда в промышленности. 2022. № 12. С. 20—28. https://doi.org/10.24000/0409-2961-2022-12-20-28
- Kopf A.J. Significance of mud volcanism // Reviews of Geophysics. 2002. 40. 02. 1005. 52 p. https://doi.org/10.1029/2000RG000093
- 8. *Judd A.*, *Hovland M.* Seabed fluid flow impact on geology, biology and the marine environment. Cambridge University Press. Cambridge. 2007. 400 p.
- 9. Paull C.K., Dallimore S.R., Caress D.W., et al. Active mud volcanoes on the continental slope of the Canadian Beaufort Sea // Geochem. Geophys. Geosyst. 2015. 16. 3160–3181. https://doi.org/10.1002/2015GC005928
- Hart P.E., Pohlman J.W., Lorenson T.D., Edwards B.D. Beaufort Sea Deep-water gas hydrate recovery from a seafloor mound in a region of widespread BSR occurrence / In Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011), Edinburgh, Scotland. 2011. 16 p. https://pubs.er.usgs.gov/publication/70156455
- 11. *Mackay J.R.* Pingo Growth and collapse, Tuktoyaktuk Peninsula Area, Western Arctic Coast, Canada: a long-term field study // Géographie physique et Quaternaire. 1998. 52 (3). 271–323. https://doi.org/10.7202/004847ar
- 12. Богоявленский В.И. Фундаментальные аспекты генезиса катастрофических выбросов газа и образования гигантских кратеров в Арктике // Арктика: экология и экономика. 2021. Т. 11. № 1. С. 51–66. https://doi.org/10.25283/2223-4594-2021-1-51-66
- 13. Богоявленский В.И., Ерохин Г.Н., Никонов Р.А., Богоявленский И.В., Брыксин В.М. Изучение зон катастрофических выбросов газа в Арктике на основе пассивного микросейсмического мониторинга (на примере озера Открытие) // Арктика: экология и экономика. 2020. № 1 (37). С. 93—104. https://doi.org/10.25283/2223-4594-2020-1-93-104
- 14. *Богоявленский В.И.*, *Сизов О.С.*, *Никонов Р.А.* и *др*. Дегазация Земли в Арктике: генезис природной и антропогенной эмиссии метана // Арктика: экология и экономика. 2020. № 3 (39). С. 6—22. https://doi.org/10.25283/2223-4594-2020-3-6-22
- 15. Bogoyavlensky V., Bogoyavlensky I., Nikonov R., Yakushev V., Sevastyanov V. Permanent Gas Emission from the Seyakha Crater of Gas Blowout, Yamal Peninsula, Russian Arctic // Energies. 2021. 14. 5345. https://doi.org/10.3390/en14175345

- Bogoyavlensky V., Bogoyavlensky I., Nikonov R., Kargina T., Chuvilin E., Bukhanov B., Umnikov A. New Catastrophic Gas Blowout and Giant Crater on the Yamal Peninsula in 2020: Results of the Expedition and Data Processing // Geosciences. 2021. 11. 71. 20 p. https://doi.org/10.3390/geosciences11020071
- Холодов В.Н. Термобарические обстановки глубин осадочно-породных бассейнов и их флюидодинамика. Сообщение 2. Сверхвысокие давления и грязевые вулканы // Литология и полезные ископаемые. 2019. № 1. С. 44—59.
- 18. Нежданов А.А., Новопашин В.Ф., Огибенин В.В., Ахмедсафин С.К., Варягов С.А. Грязевой вулканизм на севере Западной Сибири. // Сб. научных трудов ООО "ТюменНИИгипрогаз": Геология и геологоразведка 2011 г. Тюмень: Флат, 2011. С. 73—79.
- 19. *Епифанов В.А.* Взрывные воронки-колодцы и актуальность изучения роли дегазации недр в климатических событиях и ландшафтных преобразованиях

- четвертичного периода // Бюллетень Комиссии по изучению четвертичного периода. 2018. № 76. С. 5—40.
- 20. Эдельштейн К.К., Алабян А.М., Горин С.Л., Попрядухин А.А. Гидрологические особенности крупнейших озер полуострова Ямал // Труды Карельского научного центра РАН. 2017. № 10. С. 3—16. https://doi.org/10.17076/lim571
- Etiope G. Natural Gas Seepage. The Earth's Hydrocarbon Degassing. Springer. 2015. 203 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-14601-0
- 22. Миронюк С.Г., Иванова А.А., Хлебникова О.А. Флюидогенные формы рельефа как индикаторы нефтегазоносности недр. Шельфа / Труды VII Международной научно-практической конференции "Морские исследования и образование (MARESEDU-2018)" Том II (IV). Тверь: ООО "ПолиПРЕСС", 2019. С. 120—125.

# NEW DATA ON MUD VOLCANISM IN THE ARCTIC ON THE YAMAL PENINSULA

Corresponding Member of the RAS V. I. Bogoyavlensky<sup>a,#</sup>

<sup>a</sup>Oil and Gas Research Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation <sup>#</sup>E-mail: geo.ecology17@gmail.com

A wide range of geological and geophysical methods was carried out on the Yamal Peninsula in the Arctic in the period 2014—2022. The results were analyzed together with data from remote sensing of the Earth. Fundamentally new data on the gas-dynamic mechanisms of dangerous processes in permafrost have been obtained. These data included catastrophic gas blowouts and explosions with the formation of giant craters. More than three thousand zones of powerful gas blowouts with the formation of craters at the bottom of thermokarst lakes, rivers, and the coast of the Kara Sea have been discovered. According to data on remote sensing of the Earth, large mud volcanic structures, located at the bottom of the Labvarto and Yambuto thermokarst lakes, were discovered on the Yamal Peninsula in 2022—2023 for the first time. Monitoring of their state with the use of retrospective satellite images showed the presence of periodic release of underground fluids, including gas. A conclusion was made about the discovery of active mud volcanoes on the Yamal Peninsula

*Keywords*: Arctic, Yamal Peninsula, Earth degassing, thermokarst lakes, gas blowouts and explosions, mud volcanoes, gas seeps, gas hydrates, remote sensing (RS)

#### **\_\_\_\_\_** ГЕОДИНАМИКА **\_\_\_\_**

УЛК 551.2

# ГЛОБАЛЬНАЯ ГЕОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОВРЕМЕННОЙ ЗЕМЛИ И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЕ ДЛЯ АНТАРКТИДЫ

© 2023 г. А. А. Баранов<sup>1,\*</sup>, Академик РАН Л. И. Лобковский<sup>2</sup>, А. М. Бобров<sup>1</sup>

Поступило 06.05.2023 г. После доработки 16.05.2023 г. Принято к публикации 23.05.2023 г.

В работе построена геодинамическая модель современной Земли на основе глобальной модели сейсмической томографии SMEAN 2. Исходя из распределения мантийных температурных аномалий из этой модели, выполнено численное моделирование трехмерного течения вязкой мантии с учетом зависимости вязкости от температуры и глубины для сферической Земли. Уравнение Стокса решается методом конечных элементов с помощью программного кода CitcomS. Полученная картина распределения аномалий температуры, динамической топографии и поля скоростей в мантии используется для анализа особенностей строения и геодинамики Западной Антарктиды, а также наблюдаемого в этой области аномального ускорения движения и разрушения ледников. В частности, дается объяснение существованию и современной активности Западно-антарктической рифтовой системы, включающей одну из крупнейших вулканических провинций на Земле, что согласуется с повышенным тепловым потоком на поверхности. Повышенный тепловой поток и вулканическая активность в этом регионе приводят к нестабильности и ускорению стока в океан покровных ледников Западно-антарктического ледового щита, что создает потенциальную угрозу значительного повышения уровня Мирового океана.

*Ключевые слова:* глобальная геодинамическая модель современной Земли, мантийная конвекция, сейсмическая томография, Антарктида

**DOI:** 10.31857/S2686739723600911, **EDN:** INDBAK

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Одной из важнейших задач геофизики является получение самосогласованной геодинамической модели современной Земли. Необходимо объяснить происхождение глобальных тектонических структур, таких как срединно-океанические хребты, континентальные рифты, вулканические провинции, коллизионные пояса, зоны субдукции, литосферные плиты и другие структуры. Теоретической основой глобальной геодинамики является исследование мантийной конвекции для реальной Земли, что предполагает, как минимум, решение уравнения Стокса, описывающего трехмерное течение вязкой жидкости с вязкостью, зависящей от температуры среды. Мы здесь не рассматриваем геодинамическую эволюцию Земли, что предполагает, наряду с уравнением движения Стокса, решать уравнения переноса тепла, а также химических компонентов среды. В данном случае мы ограничимся исследованием современной "мгновенной" картины течений в мантии, отталкиваясь от наличия трехмерной картины сейсмической томографии Земли, которая пересчитывается в распределение температуры и плотности мантийной среды.

Математическое моделирование трехмерной мантийной конвекции в сферической Земле для произвольного поля температуры и переменной вязкости возможно только численными методами [1]. На протяжении последних лет было проведено множество численных экспериментов по изучению конвекции в мантии в двух- и трехмерных вариантах, для различных параметров Земли и для разных геодинамических обстановок (см., например, [2-8]). Были рассчитаны и мгновенные трехмерные геодинамические модели Земли на основе сейсмической томографии, например [9, 10]. В настоящей работе на основе глобальной модели сейсмической томографии SMEAN 2 [11] построена геодинамическая сферическая модель современной Земли и приведены ее следствия для Антарктики, касающиеся потенциально опасных процессов ускоренного сползания ледников в океан и их разрушения, наблюдаемых в последние десятилетия.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Институт океанологии Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: baranov@ifz.ru

#### ЧИСЛЕННАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Мгновенная сферическая структура глобальных вязких мантийных течений может быть рассчитана по уравнению Стокса на основе данных сейсмической томографии. Используемая авторами модель сейсмической томографии SMEAN 2 [11] является одной из лучших и содержит вариации поперечных сейсмических скоростей во всем объеме мантии. Для того чтобы использовать данные этой модели для численных расчетов, необходимо перевести вариации скоростей поперечных волн в мантии в температурные аномалии. Вариации сейсмических скоростей в мантии  $\Delta v_s$  пересчитываются в вариации плотности вещества по соотношению:  $\Delta \rho = 0.3 \times \Delta v_s$ , исходя из геофизических соображений [12]. В свою очерель, по варианиям плотности определяется поле вариаций температур в мантии по формуле теплового расширения:  $\Delta T = -(1/\alpha) \times (\Delta \rho/\rho)$ , с учетом зависимости коэффициента теплового расширения а от глубины. При этом коэффициент теплового расширения α меняется с глубиной по зависимости  $\alpha = (3-4.44 \times (1-r)) \times 10^{-5}$ , где r — безразмерный радиус Земли. Таким образом, коэффициент теплового расширения  $\alpha$  меняется от  $3 \times 10^{-5}$  на поверхности Земли до  $1 \times 10^{-5}$  на дне мантии на границе с ядром. При добавлении к полученным таким образом вариациям температуры адиабаты и потенциальной температуры получается полная температура в мантии Земли.

Мы моделируем мантию Земли в приближении Буссинеска в трехмерной сферической геометрии. Мантия нагревается от ядра и изнутри за счет распада радиоактивных элементов (внутренний нагрев). Для расчетов мы используем модель с упрощенной зависимостью вязкости от температуры по закону Аррениуса [13]:

$$\eta_T = \exp(2E/(T + T_{\text{bot}}) - 2E/(T_{\text{ref}} + T_{\text{bot}})),$$

где E — безразмерный параметр, определяющий перепад вязкости в модели, T — безразмерная нададиабатическая температура,  $T_{\rm ref} = 0.5$ ,  $T_{\rm bot} = 1$  (температура на дне мантии). В настоящей работе  $E = \ln 10^{4.5} = 10.36$ , что примерно соответствует энергии активации влажного оливина. В нашей модели скачок вязкости на границе между верхней и нижней мантией принят равным 30. Приведенный закон вязкости дает вариации вязкости, как по глубине, так и по латерали в несколько порядков. У поверхности за счет малой температуры возникает слабая океаническая литосфера, тогда как континенты дают высоковязкие области до глубины 200 км (за счет пониженной температуры). Число Рэлея равно  $Ra = 1 \times 10^8$ . Для численного моделирования мы использовали модифицированную программу CitcomS [14]. В программу был добавлен код, осуществляющий сборку данных из модели сейсмической томографии

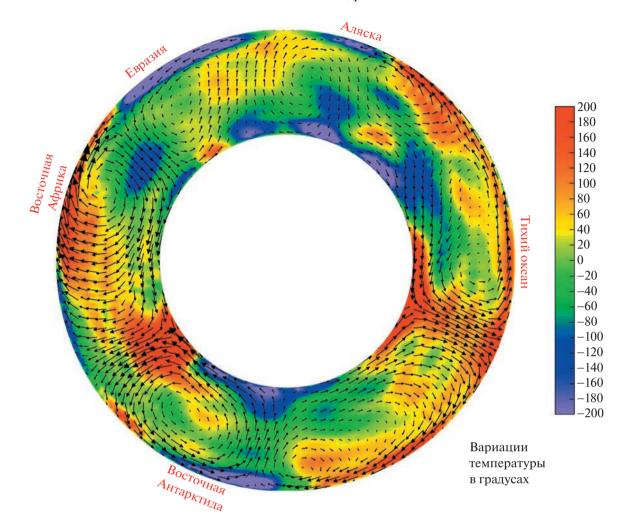
SMEAN 2. В этой модели данные были разложены по сферическим гармоникам, чтобы не зависеть от расчетной сетки. Расчеты производились на сетке 170 × 170 × 59 узлов по углам и глубине, соответственно, с равномерным шагом по глубине в 50 км. В используемой нами программе CitcomS сетка по углам неравномерная и состоит из 12 сферических сегментов. Для такой сетки сингулярностей в полярных областях не возникает. Более подробно сетка описана в работе [14].

На входе считываются 58 файлов, содержащих вариации сейсмических скоростей в Земле, разложенных по сферическим гармоникам, и вариации скоростей переводятся в вариации температуры в каждой точке сетки. Таким образом, формируется начальное поле температуры. Далее к нему добавляются адиабата и потенциальная температура. Затем решается уравнение переноса импульса (уравнение Стокса) для скоростей течений в естественных переменных скорость—давление конечно-элементным методом с помощью алгоритма Узавы [15], что позволяет получить решение даже тогда, когда вязкость вещества меняется на много порядков.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для интерпретации результатов и их графического представления было выбрано характерное меридиональное сечение между полюсами, проходящее через восточную Африку и центральную часть Тихого океана (40, 220 градусов восточной долготы, рис. 1). На рис. 1 показаны вариации температуры в мантии в сферическом меридиональном сечении Земли через полюса через 40 и 220 градусов восточной долготы. Видно, что глобальные горячие восходящие потоки поднимаются от ядра Земли под Тихим океаном и под Африкой. Более слабый и частично верхнемантийный поток поднимается к поверхности в Арктике. Нисходящий поток между Африкой и Евразией на рис. 1 отвечает зоне субдукции в области Средиземного моря. Южнее Аляски нисходящий поток приурочен к Алеутской зоне субдукции. Под Восточной Антарктидой имеет место нисходяший мантийный поток.

На рис. 2 показаны вариации температуры для Антарктического региона на глубине 100 км. Черными контурами показана динамическая топография, черными точками — вулканы на подледной поверхности. Восточная Антарктида характеризуется большими отрицательными температурными аномалиями до 400 градусов и динамической топографией до —900 м, что подтверждает наличие под Восточной Антарктидой нисходящего мантийного потока. Для Антарктического полуострова, Западно-антарктической рифтовой системы, района ледника и моря Росса характерны положительные температурные аномалии до 350° и поло-



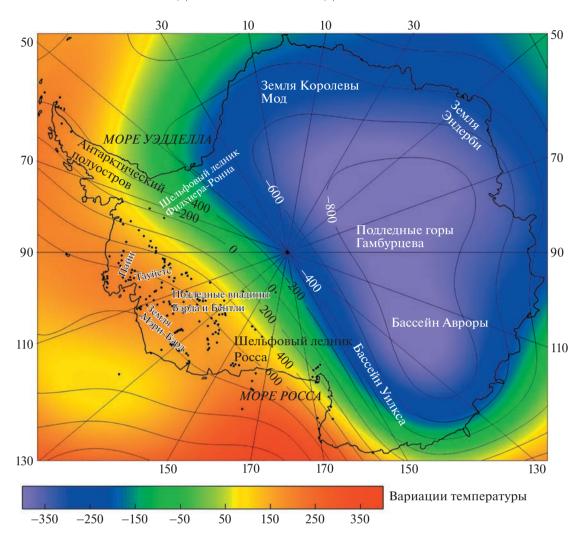
**Рис. 1.** Распределение аномалий температуры и скоростей в мантии Земли в сечении по 40 и 220 градусу восточной долготы.

жительная динамическая топография до 600 м, что согласуется с измеренным повышенным тепловым потоком на поверхности и современным вулканизмом Западно-антарктической рифтовой системы и части Антарктического полуострова. В то же время для другой части Западной Антарктиды — ледника Филхнера-Ронна аномалии температуры и динамическая топография отрицательны. Этот результат согласуется с наблюденными данными об отсутствии рифтинга в настоящее время, небольшим тепловым потоком под этой областью и отсутствием вулканов.

#### ДИСКУССИЯ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в результате численного моделирования результаты, основанные на сейсмической модели вариаций поперечных сейсмических скоростей SMEAN 2, дают распределение температуры, вязкости и мгновенную структуру глобальных мантийных течений, рассчитанных по

уравнению Стокса. Расчеты показывают согласие полученных результатов с теорией тектоники плит. Под континентами, кроме Восточной Африки, Юго-Восточной и Восточной Азии, и Западной Антарктиды, находятся нисходящие мантийные потоки и отрицательные аномалии температуры. Под Восточной Африкой имеют место положительная температурная аномалия и восходящий верхнемантийный поток, ответственный за систему рифтов на поверхности африканского континента. Похожая высокотемпературная аномалия и восходящие течения обнаруживаются и для Западной Антарктиды. Глобальные восходящие мантийные потоки находятся под Тихим океаном и под Южной Африкой. В мантии Земли показаны две области с большими латеральными перепадами температуры и вязкости: 1) перепад между горячей астеносферой и холодной континентальной литосферой кратонов на глубине около 200 км; 2) перепад между горячими восхо-



**Рис. 2.** Вариации температуры для Антарктического региона на глубине 100 км. Черными контурами показана динамическая топография в метрах, черными точками показаны вулканы.

дящими плюмами и холодными зонами опустившихся слэбов в слое D" на границе с ядром (рис. 1).

Антарктида четко делится на две части по аномалиям температуры и динамическому рельефу. Западная Антарктида, кроме ледника Филхнера-Ронна характеризуется положительными аномалиями температуры в подлитосферной мантии и положительным динамическим рельефом. В то же время под Восточной Антарктидой и ледником Филхнера-Ронна температура в подлитосферной мантии понижена, а динамический рельеф отрицателен (рис. 2).

Полученные выше численные результаты хорошо согласуются с наблюденным тепловым потоком на поверхности Антарктиды [16] и наличием большого массива вулканов в районе Западноантарктической рифтовой системы и части Антарктического полуострова [17]. Таким образом, рассчитанная модель современных мантийных течений дает вполне логичное объяснение суще-

ствованию Западно-антарктической рифтовой системы и множеству вулканов Западной Антарктиды. Повышенный тепловой поток и вулканизм под Западно-антарктической рифтовой системой способствуют подплавлению подошвы ледяного щита Западной Антарктиды, что облегчает скольжение льда из внутренних областей Западной Антарктиды в море по коренному основанию. Наступление фаз быстрого скольжения и разрушения ледников на фоне повышенного теплового потока происходит за счет триггерного эффекта активизации подледных вулканов, вызванного деформационными волнами, приходящими в Западную Антарктику, которые генерируются сильнейшими землетрясениями в окружающих Антарктиду зонах субдукции [18-20]. Это может привести к быстрому сползанию громадных масс покровных ледников в море (например, ледник Судного Дня) и глобальному повышению уровня Мирового океана на несколько десятков сантиметров и даже первые метры.

Представленная глобальная модель мантийных течений требует дальнейших уточнений. В частности, в нашей модели не учтены вариации химического состава в мантии, континентальной коре, в слое D". Необходимы более детальные расчеты структуры течений в верхней мантии Земли, введение плитной реологии на поверхности Земли и т.д.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят рецензента, чьи замечания помогли значительно улучшить рукопись, профессора Т. Беккера за модель сейсмической томографии и коллектив разработчиков программного комплекса CitcomS за программу, позволяющую посчитать сложные эффекты в мантии Земли.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования частично выполнены за счет средств бюджетного финансирования Института физики Земли РАН и частично за счет средств бюджетного финансирования Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН № FMWE-2021-0004.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Трубицын В.П., Баранов А.А., Евсеев А.Н., Трубицын А.П. Точные аналитические решения уравнения Стокса для тестирования уравнений мантийной конвекции с переменной вязкостью // Физика Земли. 2006. Т. 42. № 7. С. 3—11.
- 2. Lobkovsky L.I., Kotelkin V.D. Numerical analysis of geodynamic evolution of the Earth based on a thermochemical model of the mantle convection //Russian Journal of Earth Sciences. 2004. № 6 (1). P. 49–58.
- 3. *Бобров А.М., Баранов А.А.* Модель мантийной конвекции с неньютоновской реологией и фазовыми переходами: структура течений и поля напряжений // Физика Земли. 2016. Т. 52. № 1. С. 133—148.
- 4. Добрецов Н.Л., Кирдяшкин А.Г., Кирдяшкин А.А. Глубинная геодинамика. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал "Гео", 2001. 408 с.
- Кирдяшкин А.А., Кирдяшкин А.Г. Влияние скорости движения океанической литосферы на свободноконвективные течения в астеносфере под срединно-океаническим хребтом // Физика Земли. 2008. № 4. С. 35–47.
- 6. *Трубицын В.П., Баранов А.А., Харыбин Е.В.* Численные модели субдукции океанической коры с базальтовыми плато // Физика Земли. 2007. № 7. С. 3—10.
- Lobkovsky L., Kotelkin V. The history of supercontinents and oceans from the standpoint of thermochemical mantle convection // Precambrian Research. 2015.
   V. 259. P. 262–277.

- 8. *Червов В.В., Черных Г.Г., Бушенкова Н.А., Кулаков И.Ю.* Численное моделирование трехмерной конвекции в верхней мантии Земли под литосферой Евразии // Вычислительные технологии. 2014. Т. 19. № 5. С. 101—114.
- Trubitsyn V.P. Evolutionary models of floating continents // Rusian Journal of Earth Sciences. 2004. V. 6. № 5. P. 311–322.
- Becker T. On the effect of temperature and strain-rate dependent viscosity on global mantle flow, net rotation and plate-driving forces // Geophys. J. Int. 2006. № 167. P. 943–957.
- 11. *Becker T.W., Boschi L.* A comparison of tomographic and geodynamic mantle models, Geochem. Geophys. Geosyst. 2002. V. 3. https://doi.org/10.129/2001GC000168
- 12. *Paulson A., Zhong Sh., Wahr J.* Modelling postglacial rebound with lateral viscosity variations // Geophys. J. Int. 2005. V. 163. P. 357–371.
- 13. Bobrov A.M., Baranov A.A. Thermochemical Mantle Convection with Drifting Deformable Continents: Main Features of Supercontinent Cycle // Pure and Applied Geophysics. 2019. V. 176. № 8. P. 3545–3565.
- 14. Zhong S., Zuber M.T., Moresi L.N., Gurnis M. Role of temperature-dependent viscosity and surface plates in spherical shell models of mantle convection // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. 2000. V. 105. № B5. P. 11063–11082.
- 15. *Ramage A., Wathen A.J.* Iterative solution techniques for the Stokes and Navier-Stokes equations // Int. J. Numer. Methods. Fluids. 1994. V. 19. P. 67–83.
- Lösing M., Ebbing J., Szwillus W. Geothermal heat flux in Antarctica: Assessing models and observations by Bayesian inversion // Front. Earth Sci. 2020. V. 8. P. 105.
- 17. van Wyk de Vries M., Bingham R., Hein A. A new volcanic province: an inventory of subglacial volcanoes in West Antarctica // Geol. Soc. Spec. Publ. 2018. V. 461 (1). P. 231.
- 18. Лобковский Л.И., Баранов А.А., Владимирова И.С., Габсатаров Ю.В. Возможный сейсмогенно-триг-герный механизм активизации разрушения ледников, эмиссии метана и потепления климата в Антарктиде // Океанология. 2023. Т. 63. № 1. С. 1—11.
- 19. Лобковский Л.И., Баранов А.А., Владимирова И.С., Габсатаров Ю.В., Алексеев Д.А. Возможный сейсмогенно-триггерный механизм эмиссии метана, разрушения ледников и потепления климата в Арктике и Антарктике // Физика Земли. 2023. № 3. С. 33—47.
- 20. Lobkovsky L.I., Baranov A.A., Ramazanov M.M., Vladimirova I.S., Gabsatarov Y.V., Semiletov I.P., Alekseev D.A. Trigger Mechanisms of Gas Hydrate Decomposition, Methane Emissions, and Glacier Breakups in Polar Regions as a Result of Tectonic Wave Deformation // Geosciences. 2022. № 12. P. 372.

# GLOBAL GEODYNAMIC MODEL OF THE EARTH AND ITS APPLICATION FOR ANTARCTICA

A. A. Baranov<sup>a,#</sup>, Academician of the RAS L. I. Lobkovsky<sup>b</sup>, and A. M. Bobrov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Schmidt Institute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation <sup>b</sup>P.P. Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation <sup>#</sup>E-mail: baranov@ifz.ru

A geodynamic model of the modern Earth is constructed based on the SMEAN 2 global seismic tomography model. On the basis of mantle temperature anomalies, numerical modeling of spherical mantle convection is performed for the parameters of the real Earth. For Antarctica, an explanation was obtained for the existence of the West Antarctic Rift System, which contains one of the largest and least known volcanic provinces on Earth, which is consistent with the increased surface heat flow and modern volcanism of the West Antarctic Rift System and part of the Antarctic Peninsula. The increased heat flow and volcanoes in this region are causing instability and accelerating the flow of glaciers from the West Antarctic Ice Sheet into the ocean, which could lead to a significant rise in global sea level.

Keywords: global geodynamic Earth's model, spherical mantle convection, seismic tomography, Antarctica

#### **———** ПАЛЕОНТОЛОГИЯ **———**

УЛК 565

# КИМИЛЬТЕЙ – НОВЫЙ ПОЗДНЕКЕМБРИЙСКИЙ ЛАГЕРШТЕТТ В ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ С ФАУНОЙ ЧЛЕНИСТОНОГИХ (EUTHYCARCINOIDEA, SYNZIPHOSURINA И CHASMATASPIDIDA)

© 2023 г. Е. Б. Наймарк<sup>1,\*</sup>, А. В. Сизов<sup>2</sup>, В. Б. Хубанов<sup>3</sup>

Представлено академиком РАН А.В. Лопатиным 30.05.2023 г. Поступило 20.05.2023 г. После доработки 05.06.2023 г. Принято к публикации 06.06.2023 г.

Описывается новое местонахождение Кимильтей, Иркутская область, где в массе захоронились неминерализованные остатки членистоногих. Изотопное U-Pb-датирование детритовых цирконов из слоя с фоссилиями указывает на их кембрийский возраст  $491\pm6$  млн лет. Членистоногие в Кимильтей представлены Chasmataspidida, Synziphosurina и Euthycarcinoidea. Две последние группы на Сибирской платформе известны не были, а первая известна лишь в девоне. Иркутские находки попадают в ряд древнейших представителей своих групп, а ареал каждой из них оказывается шире, чем предполагалось. Обращает на себя внимание совместное захоронение этих членистоногих; прежде их не находили вместе. С учетом того, что потомки всех трех групп дали начало наземным линиям хелицеровых и насекомых, то это целая фауна предков наземных членистоногих. Сожительство предков хелицеровых и насекомых указывает, что освоение суши стартовало у них из близких экологических ниш в приливной зоне.

Ключевые слова: Кембрий, Chasmataspidida, Synziphosurina, Euthycarcinoidea, Кимильтей, Иркутский амфитеатр, Восточная Сибирь

**DOI:** 10.31857/S2686739723601242, **EDN:** ZGSJSK

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Средне-верхнекембрийские членистоногие (здесь мы имеем в виду членистоногих без учета трилобитов) были исключительно разнообразны и широко распространены по миру, однако из отложений этого возраста на Сибирской платформе известны лишь точечные находки. Трудно представить, что в противовес средне-позднекембрийскому расцвету членистоногих во всем мире, на колоссальной по площади палеоакватории Сибирской платформы их разнообразие и обилие были столь ничтожными. Логичнее предположить, что они просто не изучались и не описывались должным образом. В пользу последнего свидетельствует, в частности, информация об ископаемых членистоногих из кембрия Иркутской области юга Восточной Сибири. В этом регионе в пяти местонахождениях среднего-позднего кембрия в ходе геологических исследований середины XX века отмечались находки членистоногих неясного таксономического положения [1, 2]. Эти данные никак не учитываются в мировых компендиумах по кембрийским фаунам. Иными словами, целых пять местонахождений, охватывающих внушительный географический регион с соответствующей фауной, полностью выпущены из обсуждения разнообразия и эволюционной истории данной группы. Между тем средний и верхний кембрий — это период становления и радиации членистоногих, поэтому всякая информация по их разнообразию весьма актуальна.

Отметим, что находки членистоногих в Иркутской области не учитываются специалистами в первую очередь из-за отсутствия сколько-нибудь содержательного их описания и ясных изображений [1, 2]. К сожалению, как показали наши изыскания, коллекции из местонахождений, указанных в отмеченных выше публикациях и приписанные к различным научным музеям, в настоящее время не доступны или утеряны. Поэтому их переизучение оказалось невозможным. Также из-за реорганизации научных геологических институтов не известно местонахождение полевых

<sup>1</sup> Палеонтологический институт

Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Геологический институт Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Геологический институт им. Н.Л.Добрецова Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: naimark\_E@mail.ru

дневников тех экспедиций (их список см. в [2]), во время которых были сделаны записи о находках необычных артропод средне-позднекембрийского возраста. Мы предприняли попытку найти одно из таких местонахождений по указаниям в публикации В.С. Воропинова [1], однако все отмеченные в публикации ориентиры больше не существуют, их также нет на старых топографических картах. Так что вероятность попасть на нужные точки старых экспедиций видится на текущий момент ничтожной. В этом смысле большой интерес представляют новые сибирские местонахождения с фоссилиями членистоногих данного возраста.

В настоящей статье мы описываем членистоногих из нового местонахождения, расположенного недалеко от поселка Кимильтей в Иркутской области. Это местонахождение было обнаружено в 2006 г. местным палеонтологом-любителем Александром Клепиковым. В 2019 г. он проводил туда специалистов ИЗК СО РАН и ПИН РАН, приняв также активное участие в сборе образцов.

Здесь мы приводим краткие описания находок, позволяющие причислить их к конкретным таксонам (классам и отрядам). Наши определения — а они оказались весьма неожиданными показывают исключительную важность находок членистоногих в данном районе для понимания всей эволюции членистоногих. Так как известные виды идентифицированных групп – Chasmataspidida, Synziphosurina (ранние родичи хелицеровых) и Euthycarcinoidea (предки насекомых) обычны для ордовика-карбона, но не кембрия, то мы сочли необходимым подтвердить их стратиграфический возраст с помошью изотопного U-Рь-датирования зерен детритового циркона. Полученные оценки дали нам возможность оценить возраст осадков как верхнекембрийский в диапазоне от 485 до 497 млн лет. Таким образом, в палеоакватории Кимильтей уже в позднем кембрии сосуществовал целый комплекс древнейших предков будущих покорителей суши. В противовес имеющимся данным, выяснилось, что они жили вместе и в близких местообитаниях мелководных лагун или литоральных луж, так что их потомки начали параллельно осваивать прибрежную зону из одной исходной географической и экологической позиции.

#### ОПИСАНИЕ РАЗРЕЗА И ФАЦИАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СЛОЯ С ФОССИЛИЯМИ

Разрез Кимильтей расположен в полутора километрах на восток от пос. Кимильтей (54°9′49.99″ с.ш., 102°1′22.44″ в.д.) Иркутской области юга Восточной Сибири (рис. 1). Здесь в береговом обрыве обнажаются породы верхоленской серии, широко распространенной в пределах Иркутского амфитеатра Сибирской платформы [3].

Исторически верхоленская серия подразделялась на 6 последовательных свит (снизу—вверх): осинская, балаганская, усть-талькинская, михайловская, рютинская и кардинская [3, 4]. По современным представлениям, в Ангаро-Ленской области последние четыре объединяются в байтогскую свиту [2].

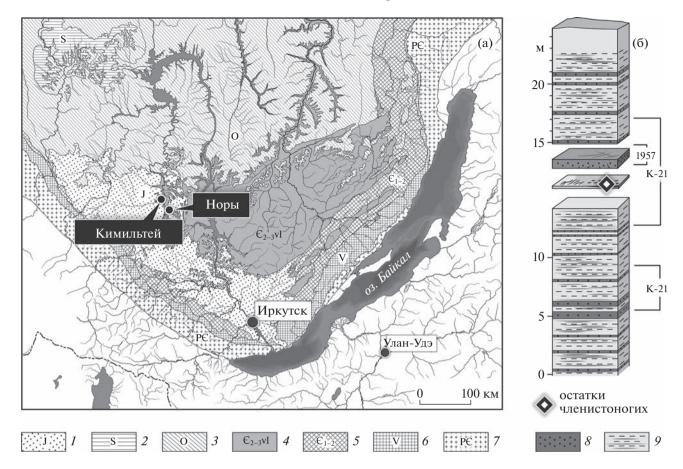
Верхоленская серия сложена преимущественно характерными по облику и составу красно-коричневыми и пестроцветными породами. Отложения серии представлены сульфатно-карбонатными терригенными породами и карбонатными породами, которые формировались в мелководных прибрежно-морских условиях. Данная серия охватывает значительный временной интервал от начала майского яруса среднего кембрия до конца верхнего кембрия [3—5].

В разрезе Кимильтей обнажаются породы байтогской свиты, представленные полимиктовыми средне- и мелкозернистыми алевропесчаниками и песчаниками с карбонатным цементом. Толстые пачки песчаников ритмично сменяются прослоями шоколадно-коричневых тонкоплитчатых алевролитов и аргиллитов (рис. 1 б, рис. 2 а). На разных уровнях разреза встречаются следы ряби и трещины усыхания.

Горизонт с фоссилиями расположен в верхней части разреза (рис. 2 а). Он представляет собой тонкий пласт тонкоплитчатых алевролитов и аргиллитов шоколадно-коричневого и местами бирюзового цвета, и протягивается по простиранию на 30—40 м, после чего выклинивается. Сверху на аргиллитах залегает слой алевропесчаников. На поверхности коричневых аргиллитов и алевропесчаников хорошо выражено заполнение трещин усыхания (рис. 2 б). На том же стратиграфическом уровне, что и линза с фоссилиями, в некоторых частях разреза, можно также встретить следы ряби (рис. 2 в).

Как показало изучение минералогии пород линзы, проведенное с помощью сопряженного калориметрического и термогравиметрического анализа, основу пласта алевропесчаников составляет кварц (массовая доля 45%) и кальцит (30%) с примесью каолинита (10%) и иллита (5%). Тонкодисперсный алевритовый слой состоит в основном из каолинита (35-40%), кварца (17-20%) и хлорита, хлорит-монтмориллонита (25–27%). Последнее характерно для терригенного сноса. Шоколадный оттенок глин обусловлен присутствием гетита и гематита (5%). Во всех слоях также регистрируется присутствие небольших количеств сидерита и пирита. На многих слепках членистоногих имеется тонкий налет рыжих оксидов железа.

Литолого-фациальные особенности пласта с фоссилиями указывают на то, что это была небольшая мелководная заводь, по всей видимости,



**Рис. 1.** Положение местонахождения Кимильтей и его строение. (а) Упрощенная геологическая карта, показывающая распространение пород различного возраста на юге Сибирской платформы. Отложения: 1 – юрские, 2 – силурийские, 3 – ордовикские, 4 – верхнекембрийские (верхоленская серия), 5 – ранне-среднекембрийские, 6 – вендские, 7 – архей-протерозойские. (б) Геологическое строение разреза Кимильтей с отметками мест отбора проб на анализ детритовых цирконов (1957, K-21). Отложения: 8 – алевропесчаники, 9 – алевропелиты (алевролиты, аргиллиты).

отрезанная от моря или большой лагуны береговым валом. Животные могли быть заброшены за береговой вал во время шторма или высокого прилива, затем водоем пересох, обнажив донный ил. Умершие так или иначе животные высохли вместе с глинистой коркой: на это указывает находка "шкурки" животного, разорванной трещиной усыхания на две подходящие друг другу части (рис. 4 а). После высыхания остатки их тел были вскоре погребены под слоем мелко- и среднезернистого алевритистого песка, который вдавил хитиновые шкурки в тонкодисперсную глинистую матрицу. В результате на глине сформировались детальные слепки прилегающей поверхности животных (в основном это брюшная сторона). Перекрывающий верхний слой мелкозернистого песка не препятствовал оксигенации осадка с остатками погребенных животных, так что их мягкие ткани относительно быстро разложились и исчезли, а железо в глинистом прослое окислилось, образовав коричневые оксиды. Разлагающаяся органика эффективно связывала железосодержащие продукты, в результате на поверхности слепков образовался тонкий рыжий налет окисленного железа. При этом некоторые тонкие трехмерные микродетали строения, в частности, хелицеры и шипы педипальп на одном из изученных экземпляров, вряд ли могли получиться за счет вдавливания в глинистую матрицу, так что вполне возможен и механизм более медленного замещения твердых хитиновых частей материалом окружающей породы. Когда в разрезе подошва слоя плотного алевропесчаника обнажилась, то с ее поверхности осыпался вниз слабо консолидированный аргиллитовый прослой, обнажив нижнюю сторону трехмерных слепков.

Отметим, что для позднекембрийских остатков мелководных членистоногих отмечался подобный тип фоссилизации — трехмерные слепки на глинистой матрице с сохранением тонких деталей строения [6]. Однако данных пока слишком мало, чтобы понять природу этого сходства: оно может указывать на специфику времени захоронения, особенности экологической обстановки и



**Рис. 2.** Расположение и фациальные особенности линзы с фоссилиями. А. Общий вид разреза с указанием расположения линзы с фоссилиями (красный цвет) и образцов на панелях Б и В. Б. Трещины усыхания в алевропесчаниках. В. Знаки ряби в алевропесчанике.

тафономических условий, а также на специфику самих членистоногих той эпохи.

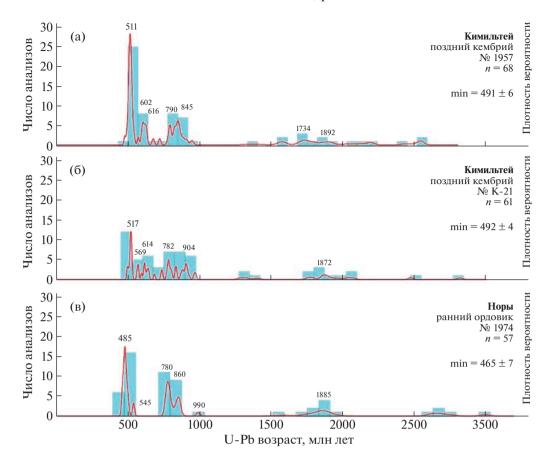
#### ВОЗРАСТ ФОССИЛИЙ В КИМИЛЬТЕЕ

Как указывалось выше, разрез Кимильтей является частью байтогской свиты верхоленской серии, возраст которой принято считать средне-верхнекембрийским. Эта свита перекрывается усть-кутской и илгинской свитами ранне-среднеордовикского возраста. Для верхоленской серии ранее были получены датировки  $512 \pm 10$  и  $502 \pm 2$  млн лет (см. обзор в [5]).

Для уточнения возраста данного местонахождения в 2020 г. из слоя алевропесчаников с отпечатками была отобрана проба № 1957 (рис. 1 б). В изученном образце были проанализированы 89 зерен детритового циркона. Все датировки с дискордантностью |D| > 10% исключены из рассмотрения. Оставшиеся 68 датировок использованы для построения гистограммы и кривой плотности вероятности (КПВ) изотопных U—Рb-датировок из этой пробы (рис. 3 а). На КПВ ярко выражен

пик (22 зерна), соответствующий возрасту  $511 \pm$ ± 6 млн лет [5]. Возраст самого молодого циркона этой пробы составил 492 ± 4 млн лет. В раннем ордовике в пределах Иркутского амфитеатра происходило активное горообразование, в результате которого в осадках накапливалось больше количество обломочного материала, в том числе из разрушенных вулканитов раннеордовикского возраста. Поэтому в этом регионе в ордовикских осадочных отложениях появляется пик цирконов, соответствующих раннеордовикскому возрасту. Сопоставление полученных возрастных наборов зерен детритового циркона из пробы № 1957 с аналогичными спектрами для пород как более низких, так и более высоких стратиграфических уровней юга Сибирской платформы показывает сходство с наборами, характерными для средне-верхнекембрийских отложений, но не раннеордовикских [5].

Так как найденные членистоногие имели ордовикско-девонский облик, мы сочли необходимым подтвердить полученные ранее кембрийские датировки дополнительными образцами,



**Рис. 3.** Гистограммы и кривые плотности вероятности возрастов зерен детритового циркона из проб разреза Кимельтей № 1957 (а), № K21 (б) и разреза Норы № 1974 (в).

отобранными из разных стратиграфических уровней разреза Кимильтей, и объединили их в одну пробу № К-21 (рис. 1 б). Объединение позволило, расширив диапазон источников сноса, увеличить вероятность попадания более молодых, в данном случае ордовикских, зерен детритового циркона в пробу. Дополнительно анализировалась проба из разреза Норы, расположенного примерно в 20 км от Кимильтея [2]. Этот близкий разрез также относится к верхоленской серии (рис. 1 а).

Методика абсолютного датирования цирконов из разреза Кимильтей, проба К-21. Изотопный U— Рb-анализ цирконов, отобранных вручную из раздробленных проб алевропесчаника, проводился методом лазерной абляции на масс-спектрометре Element XR ("Thermo Fisher Scientific") на базе центра "Геоспектр" в Геологическом институте СО РАН в Улан-Уде. Параметры измерения стандартные, вся процедура, использованное оборудование и статистические процедуры подробно описаны ранее [7].

Каждому цирконовому зерну соответствует одна точка на графике; ее значение вычислялось по двум измерениям, которые контролировались

принятыми процедурными стандартами (91500, Plešovice и GJ-1). Разница двух полученных измерений не должна была превышать 10%, а каждый пик на графике определялся не менее, чем тремя точками с близкими значениями возраста. Мас-

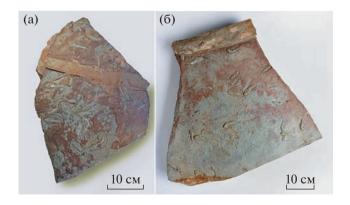


Рис. 4. Две из 9 плит с многочисленными слепками членистоногих. (а) PIN 58915891; экземпляры 41 и 43 составляют, вероятно, целое тело, рассеченное надвое трещиной усыхания. (б) PIN 5891: трещина усыхания ограничивает верхний (здесь) край плиты.

сивы значений обрабатывались программами GLITTER, ISOPLOT, AgePick and K-S Test.

Анализ спектров возрастов из Кимильтей. Было проанализировано 91 зерно, из которых 30 оказались дискордантными. При этом ни одно зерно ордовикского возраста не было обнаружено, а возраст самого молодого циркона из пробы K-21 составил  $492\pm4$  млн лет. Максимальный пик (10 зерен) соответствует 517 млн лет, что характерно для пород кембрийского возраста верхоленской серии на юге Сибирской платформы.

Пробы 1957 и K-21 демонстрируют высокое сходство возрастных спектров (рис. 3 а, б), что может свидетельствовать о том, что, вероятно, вся толща в Кимильтее накопилась относительно быстро, так что источники сноса в течение этого времени заметно не менялись.

Изменения в топографии сноса цирконов начали происходить в раннем ордовике. Это видно из анализа пробы из разреза Норы. Максимальный пик в пробе из Нор имеет раннеордовикский возраст и составляет 485 млн лет (рис. 3 в). Более поздние отложения в этом регионе, формировавшиеся со среднего ордовика до карбона, приобретают иной облик КПВ. Для них характерны пики 450 млн лет и 1830 млн лет, которые оказываются равновеликими за счет активизации магматизма и эрозии ранее погребенных протерозойских пород [5]. В пробах из Кимильтея нет ни раннеордовикского пика, выявленного в разрезе Норы, ни упомянутого выше ярко выраженного бимодального облика КПВ, свойственного ордовикско-каменноугольным отложениям юга Сибирской платформы.

Максимальные пики из проб 1957 и К-21 из разреза Кимильтей составляют 511 и 517 млн лет соответственно. Минимальный возраст цирконов из проб составил  $491 \pm 6$  и  $492 \pm 4$  млн лет. Таким образом, повторное датирование совокупной пробы К-21 из разреза Кимильтей подтвердило позднекембрийский возраст отложений. Ордовикский возраст фоссилий в этом разрезе с большой вероятностью исключается. Исходя из этого мы делаем предположение, что возраст пород в Кимильтее может составлять 485-497 млн лет. Нужно особо подчеркнуть, что для данного исследования надежное определение возраста очень важно, так как найденные ископаемые являются, по-видимому, наиболее древними предками сухопутных членистоногих, к тому же представленных целым фаунистическим комплексом.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЛЕНИСТОНОГИХ ИЗ РАЗРЕЗА КИМИЛЬТЕЙ

Материал. Ископаемые остатки членистоногих расположены на девяти массивных плитах серого плотного алевропесчаника. Эти плиты выла-

мывались, там, где это было возможно, из стенки разреза, из одного горизонтального пласта. Сами ископаемые находились на нижней (обратной) стороне пласта. Среди упавших сверху блоков алевропесчаника, лежащих в основании разреза, также встречаются обломки с фоссилиями подобного облика.

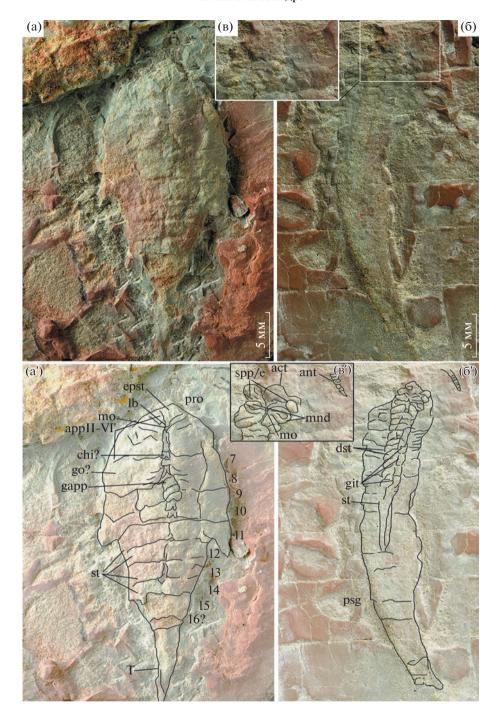
Фоссилии представляют собой трехмерные слепки на тонком слое аргиллитов, подстилающем массивный слой алевропесчаника (рис. 4 а, б). Все слепки имеют серый оттенок алевропесчаника, но некоторые экземпляры покрыты очень тонким рыжим налетом ржавчины. На спилах и сколах не заметно никаких остатков тела внутри консолидированного алевропесчаника. Также нигде не заметны отпечатки конечностей, хотя на одном экземпляре сохранились слепки двух передних пар конечностей (этот экземпляр здесь не обсуждается).

Всего на плитах 43 слепка разной сохранности. Из них 36 относятся, по-видимому, к одному виду (этот массовый вид будет подробно описан в нашей следующей статье). Вместе с ними обнаружены два слепка, резко отличных по морфологии от массового вида и друг от друга. Остальные пять экземпляров имеют плохую сохранность и неопределимы. Большинство слепков открывают брюшную сторону животных. Таким образом, в нашей коллекции имеется массовый вид, и по одному представителю двух других таксонов.

Коллекция хранится в ПИН РАН, номер коллекции PIN 5891.

Морфология и определения. Представители фаунистического комплекса Кимильтей показаны на рис. 5, 6. Согласно нашим определениям, они принадлежат к Synziphosurina (рис. 5 a), Euthycarcinoidea (рис. 5 б, в) и Chasmataspidida (рис. 6). Для первых двух групп найдено лишь по одному экземпляру, тогда как хазматаспидиды в Кимильтее захоронены массово. Поэтому по имеющемуся материалу для двух единичных экземпляров можно понять лишь их высокую таксономическую категорию. Последние, хазматаспидиды, по всей видимости, должны быть описаны новым родом и видом, и мы посвятим их детальному описанию отдельную публикацию. В данной работе мы ограничимся краткими морфологическими характеристиками с упором на те признаки, по которым найденные формы можно отнести к соответствующим высшим таксонам.

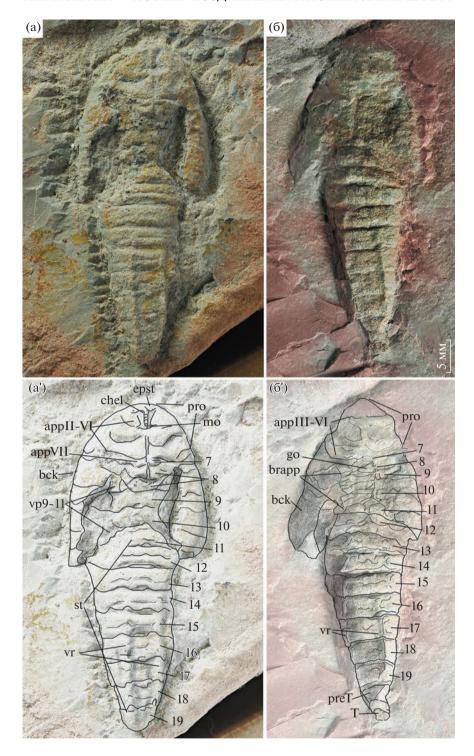
Synziphosurina (рис. 5 а). В данном экземпляре, открытом с вентральной стороны, выявляются следующие морфологические признаки. Тело подразделяется на головной отдел и туловище, которое заканчивается длинным хвостовым шипом. Головной отдел — просома — широкий у основания, сужается треугольником к переднему краю. На данном экземпляре невозможно опре-



**Рис. 5.** Ископаемые из Кимильтей. (a) Sinziphosurina, экземпляр ПИН 5891 № 8. (б) Euthycarcinoidea, экземпляр ПИН 5891 № 48. (в) увеличенный фрагмент головы с антенной. а', б' и в' соответствующие прорисовки, скомпонованные по фотографиям с разным углом освещения. Обозначения: асt, передний головной тергит; арр $\Pi$ -VI — бороздки, соответствующие конечностям сегментов III-VI; ant — антенна; bck — спинной щиток; справа видна его сегментированность, chi? — вероятные хилярии, dst — парные стерниты; epst — эпистома; gapp — половые отростки; go — половая крышка; gut — кишка; lb — губа (лабрум), mo — рот, mnd — мандибулы, pro — просома, psg — задние (без продольных бороздок) сегменты, spp/e — сферический отросток (глаза), st — стерниты, T — тельсон, хвостовая игла, 7-16? — сегменты опистосомы.

делить, есть ли на просоме краевой лимб или дублюра. На переднем ее конце бороздками выделен треугольный выступ — эпистом, на конце которого различим овальный лабрум. Под ним имеется

ямка; это, по-видимому, рот. Вниз от лабрума тянется продольная медиальная борозда. Справа и слева от нее видны изогнутые V-образно бороздки или рельефные структуры; их пять, и мы ин-



**Рис. 6.** Chasmataspidida. (a) экземпляр ПИН 5891 № 19; вентральные пластины присутствуют. (б) Chasmataspidida, экземпляр ПИН 5891 № 2; вентральные пластины не сохранились. Обозначения: appII-VI, appVI — бороздки, соответствующие конечностям сегментов II—VI; bck — спинной щиток; в некоторых местах видна его сегментированность, brapp — жаберные конечности, chel — хелицеры, epst — эпистома, go — половая крышка?, mo — рот; pro — просома; preT — претельсон, st — стерниты; T — тельсон; vp9-11 — вентральные пластины 9-11 сегментов, vr — вентральные кили, r-19 — сегменты опистосомы.

терпретируем как остатки кокс просомальных конечностей II—VI. В конце этой борозды хорошо различим интересный элемент в виде двух сбли-

женных (или соединенных) небольших закругленных отдельностей. Позади них расположена короткая горизонтальная полоска. Далее выделя-

ется крупный сегмент, 8-й, состоящий из двух симметричных частей. Их внутренние края полукругло расходятся к боковым углам. В образовавшемся треугольнике помещается медиальная структура. Ее поверхность неровная, с рельефными горизонтальными выпуклостями. Можно предположить, что это остатки членения этой структуры. Она относительно длинная, протягивается до заднего края следующего, 9-го, сегмента. 10-й сегмент также разделен по центру симметрии медиальной бороздкой; на внутреннем крае половин различимы два небольших вилочковилных элемента.

Несимметричные расширения по бокам 10-го и 11-го сегментов выглядят как боковые шипы, но в действительности они являются неудачным сколом весьма хрупкой на данном участке глинистой породы. Поэтому мы не можем сказать, какова была форма заднего края щитка у данного животного.

Следующие один за другим пять или шесть сегментов уменьшаются по ширине, формируя треугольный задний конец тела. Первые три из этих задних сегментов разделены медиальной бороздкой на симметричные половины, а два или три последних сегмента цельные. Часть сегмента перед длинным хвостовым шипом у этого экземпляра разрушена, так что мы не можем судить, был ли у него еще один узкий конечный шестой сегмент или тело заканчивалось относительно широким пятым сегментом.

Суммируя приведенное морфологическое описание, важно обратить внимание на тагмы этого животного. Головной отдел включал по меньшей мере пять пар различимых бороздок, которые по своей форме могут быть интерпретированы как отпечатки конечностей. Заметим, что у ископаемых хелицеровых чрезвычайно редко сохраняются первая пара конечностей, хелицеры, так что скорее всего, и здесь они не сохранились. Предположительно, у этого животного могло быть 6 пар головных конечностей. В передний отдел также включены следующие два сегмента, 7-й и 8-й. 7-й сегмент представлен короткой поперечной полоской без медиальной борозды; его можно соотнести с 7-м микросегментом цефалоторакса, характерным для некоторых базальных хелицеровых. Если это так, то парный симметричный элемент на этом микросегменте можно соотнести с хиляриями Xiphosura. Логично, следовательно, предположить, что следующий 8-й сегмент несет крупные симметричные половые крышки. Опистосома у этого животного состоит из 7 или 8 сегментов, из которых последние два или три сегмента цельные с хвостовым шипом.

Подобная тагматизация тела соответствует Xiphosura и Synziphosurina. Цефалоторакс мечехвостов состоит из 8 сегментов, а следующий отдел — торацетрон — объединяет 5 жаберных сегментов; два сросшихся задних сегмента заканчиваются хвостовой иглой. Также для них характерно наличие крупных симметричных половых крышек. При сравнении тагм Xiphosura с кимильтейским экземпляром следует, однако, обратить внимание на медиальную, вероятно, членистую, структуру между половыми крышками. Такой структуры ни у современных, ни у ископаемых Xiphosura нет. Также необычно для данной таксономической версии выглядит отсутствие каких бы то ни было следов дублюры.

У Synziphosurina головной отдел включает 6 сегментов, а седьмой сегмент может нести пару ходильных ног или хилярии (последние известны у Dibasterium). Дублюра для представителей этой группы также не обязательна [8]. Половые конечности для них не известны. Средний (мезосомальный) отдел тела синзифозурин объединяет 6 сегментов с жаберными конечностями, а в следующий – метасомальный – входят 4 сегмента без конечностей. Тельсон может быть выражен хвостовой иглой. В гипотезе "синзифозурин" требуется объяснить меньшее (3, а не 4) число метасомальных сегментов. Вероятно, у данного экземпляра плохо сохранились или слабо выражены границы между сегментами. В принципе, и для других ранних хелицеровых и их предков подсчет последних метасомальных сегментов затруднителен из-за нечеткости их границ. Эта проблема обсуждалась при переописании Houia, возможного родича хазматаспидид и ракоскорпионов.

К мечехвостам и синзифозуринам близки и ракоскорпионы. У них, однако, пять метасомальных (постабдоминальных) сегментов, т.е. их число еще больше, чем у кимильтейского образца. Поэтому, несмотря на наличие медиальной структуры между половинками 8-го сегмента — а это, как уже упоминалось выше, аналог половых конечностей — вряд ли следует связывать кимильтейскую форму с ракоскорпионами.

По совокупности признаков (характерные тагмы, отсутствие дублюры и лимба) кимильтейская форма ближе всего к синзифозуринам. Интересно отметить присутствие вероятных хилярий и половых отростков 8-го сегмента. Пока не известны формы, у которых бы присутствовали вместе хилярии и половые отростки. Однако, чтобы всерьез обсуждать этот феномен, нужны дополнительные экземпляры данного вида, его подтверждающие. Также из-за этого мы поостережемся обсуждать филогенетические связи кимильтейской формы с другими базальными видами Eucherlicerata.

Euthycarcinoidea (рис. 5 б, в). Вторая форма, также представленная единственным экземпляром, мы отнесли к эвтикарциноидам. Нужно под-

черкнуть, что этот экземпляр (его вентральная сторона) сохранился весьма плохо, поэтому на нем можно сколько-нибудь надежно различить лишь ограниченный набор морфологических признаков. Тем не менее они позволяют придерживаться именно "эвтикарциноидной" таксономической версии.

У этого членистоногого имелись небольшая голова (рис. 5 в) и длинное членистое тело. Справа от головы прослеживаются остатки мелкочленистой узкой изогнутой полоски; ее морфология и расположение соответствуют антенне. Задний конец тела разрушен, поэтому невозможно судить о наличии тельсона. В передней части головы видны остатки выступающего вперед тергита; он, по-видимому, прикрывал с дорзальной стороны передний конец головы. Два симметричных булавовидных отростка расставлены в стороны дальше боков переднего тергита. По своей форме и расположению они схожи с т.н. сферическими отростками эвтикарциноидов. Эти отростки интерпретируются как глаза. За ними четко видна двухлопастная симметричная структура, напоминающая по форме крылья бабочки. Их разделяет медиальная бороздка. Передние лопасти имеют внутренние полукруглые ямки, свидетельствующие о сложном устройстве данного элемента. Он аналогичен мандибулам известных эвтикарциноидов, например, Apankura [[9]], Heterocrania [[10]] и Euthycarcinus [11, 12]. В медиальной бороздке между этими элементами видно небольшое углубление; это, вероятно, рот. Задние лопасти данной структуры также симметричны и разделены бороздкой. Природа этого элемента не ясна. У некоторых видов он интерпретируется как щечный глоточный комплекс, участвующий в измельчении пищи, или же как пара конечностей цефалона, следующих за мандибулами [11].

За указанной двухлопастной структурой расположен треугольный элемент, направленный тупым углом к медиальной бороздке. На данном экземпляре невозможно определить, является ли данная структура сегментом тела или же частью головного отдела, так как на вентральной стороне головной отдел не отделяется четко от туловища. Здесь отметим для сравнения, что у Euthycarcinus ibbenburensis С. Шлютка [12, fig. 6] показал наличие подобного элемента, посчитав его аналогом лабрума, т.е. включил его в головной отдел. При этом у других эвтикарциноидов, например, Sottvxerxes multiplex и Apankura machu за мандибулами расположены две вентральные пластины, а лабрума нет. Их головной отдел составлен, таким образом, всего из двух сегментов [9, 13].

Туловище эвтикарциноидов подразделяется на сегменты. На данном экземпляре невозможно определить число сегментов, так как задний конец тела сглажен и границ сегментов не видно.

В передней части сегменты кажутся уже (сагиттально), чем в задней части. Более внимательное изучение сегментации показывает, что и в передней части тела сегменты относительно широкие: границы широких сегментов хорошо видны по бокам, но при этом каждый сегмент в своей центральной части поделен горизонтальной бороздкой пополам. Вдоль тела проходит кишка, на которой в передней части также прослеживаются границы широких сегментов, таких, как по бокам тела.

На данном экземпляре различимы 6 передних сегментов тела, поделенных пополам по горизонтали. Такой паттерн сегментации можно интерпретировать как отпечатки крупных тергитов, выступающих по бокам и наложенных на неширокие (в горизонтальном направлении) стерниты; каждому тергиту соответствует два стернита. Именно так устроена сегментация эвтикарциноилов.

Таким образом, у данного животного удается выявить сегментированную антенну, крупные глаза на отростках, мандибулы на относительно маленькой голове, покрытой по крайней мере одним крупным тергитом, а также сегментированное тело с крупными дорзальными тергитами и более узкими в передней части вентральными стернитами. По этим признакам данное животное можно отнести, и весьма уверенно, к эвтикарциноидам.

Chasmataspidida (рис. 6 а, б). У изученных экземпляров тело подразделяется на переднюю часть, закрытую щитком, и заднюю, четко сегментированную. Щиток прикрывает просому и преабдомен, они разделяются на дорзальной стороне узким микротергитом; на вентральной стороне микротергит не имеет ясного выражения. Просома с отходящим от апикального края треугольным эпистомом [14, 15], на конце которого расположен маленький овальный лабрум. Просома несет короткие загнутые книзу хелицеры и небольшие педипальны с шипом на конечном сегменте; и те и другие направлены ко рту. Четыре следующих просомальных конечности, судя по рельефным бороздкам на просоме, относительно крупные; шестая пара — самая большая. Коксы этих четырех конечностей по оси симметрии формируют медиальную бороздку.

Преабдомен прикрыт щитком, который на вентральной стороне подгибается с двух сторон широкими складками, формируя полости для размещения преабдоминальных конечностей. Он, насколько можно судить по вентральным отпечаткам, состоит из пяти сегментов. Первый из которых соответствует узкому седьмому сегменту и микротергиту на дорзальной стороне. Сегмент 8 крупный, прикрыт крышкой, разделенной на симметричные половины. Вдоль внутреннего

края этих половин расположены длинные половые отростки. 9—11-й сегменты прикрыты неразделенными по оси симметрии пластинами. Они, вероятнее всего, слиты, так как между ними нигде не отмечается подвижных сочленений. Подвижные сочленения сегментов присутствуют лишь начиная с границы между 11 и 12-м сегментами. На показанном в данной работе экземпляре пластины на преабдоминальных сегментах 9—11 отсутствуют, зато видны остатки конечностей преабдомена. Они морщинистые, со складками, т.е. не жесткие, поэтому логично предположить, что это жаберные конечности. Возможно, жабрами были снабжены и конечности 8-го сегмента.

Постабдоминальных сегментов 8 (это сегменты 12—19). Все они имеют подвижные сочленения. Вдоль стернитов 14—19 проходят симметричные вентральные кили, на дорзальной стороне на этих сегментах имеется один продольный киль. Короткий претельсон несет анус, а сам тельсон, по-видимому, короткий, ланцетовидный, хотя в полном объеме он не сохранился ни на одном экземпляре.

Характерной особенностью отряда Chasmataspidida является деление тела на просому из 6 сегментов и опистосому из 13 сегментов, причем последняя состоит из четырехсегментного преабдомена и 9-сегментного постабдомена. Однако к хазматаспидидам относят также форму, описанную из позднего кембрия Техаса (формального видового описания для нее пока нет). У нее, по-видимому, было семь или восемь постабдоминальных сегментов и 5 или 6 преабдоминальных [16]. Такие же тагмы мы видим у кимильтейского вида. У техасской формы дорзальный щиток прикрывал сегменты преабдомена тем же манером, что и у кимильтейского вида. Также отличительным признаком хазматаспидид является слитая вентральная пластина на 8–10-м сегментах тела, она присутствует на многих экземплярах иркутского вида, но дотягивается до середины 11 сегмента. На основе этого признака и тагматизации известных ранних хазматаспидид мы причисляем форму из Кимильтея к хазматаспидидам.

#### ОБСУЖДЕНИЕ

Древнейший представитель эвтикарциноидов Apankura machu найден в местонахождении Garganta del Diablo. Возраст пачки с данной находкой в свите Санта Росита (Santa Rosita Formation) в соответствии с найденными там трилобитами Neoparabolina frequens argentina and Plicatolina scalpta считается самыми верхами кембрия; это южноамериканская зона Neoparabolina frequens argentina [13]. Фациальные признаки слоя с фоссилиями соответствуют открыто-морским, вероятно, сублиторальным, отложениям. Другой

представитель этой группы, Mosineia macnaughto*пі*, найден в США, Висконсин, в отложениях Elk Mound Group, где возраст пород с фоссилиями определяется широко: от терранувского отдела до нижней половины фуронгского отдела. Эвтикарциноиды Mictomerus melochevillensi известны из Канады, отложений Потсдамской серии (Potsdam Group); их возраст также попадает в интервал от среднего кембрия до нижней половины фуронгского отдела [6]. Возраст кимильтейских находок сопоставим с верхними границами возрастов всех этих фоссилий – это фуронгский отдел, его нижняя половина. Также по изотопному U-Pb-датированию зерен детритовых цирконов, 485— 495 млн лет, кимильтейская форма относится к фуронгскому отделу. Отметим, что ископаемые из Аргентины могут быть как современниками североамериканских и иркутских эвтикарциноидов, так и несколько моложе их. Таким образом, эвтикарциноиды оказались представлены в середине верхнего кембрия, по крайней мере в трех областях: тропическая Лаврентия в южном полушарии, экваториальные воды Сибирской платформы, умеренная или приполярная Гондвана в южном полушарии. Если эта группа монофилетичная (а у нас пока нет фактов для иного мнения), то она должна была сформироваться и пройти начальные этапы своего становления до начала позднего кембрия. Однако, ориентируясь на широкую географию позднекембрийских находок, трудно предположить, где находилась их древнейшая родина.

Кимильтейские синзифозурины оказываются древнейшими из всех известных представителей этой группы. Синзифозурины считаются в настоящее время сборной группой: одна их часть сближается с мечехвостами, а другую относят к базальным Euchelicerata. Наиболее ранним представителем линии "мечехвостов" является Lunataspis из позднего ордовика Канады, а среди базальных Eucherlicerata с признаками синзифозурин известна форма из раннего ордовика Марокко (биота Фезоата) [17, 18]. Кимильтейская форма, к какой бы линии она не относилась, датируется не моложе позднего кембрия, поэтому она старше и канадского вида, и марокканского.

Древнейшие хазматаспидиды [16] описаны по отпечаткам из Техаса, США, из отложений дресбахского возраста, сопоставимого глобально с нижней половиной фуронгского отдела. Кимильтейский вид, по всей видимости, сосуществовал с техасским. Однако их морфологию сравнить пока трудно из-за очень разной сохранности. Поэтому невозможно заключить, насколько близки были эти формы. Так или иначе, но в позднем кембрии хазматаспидиды, как и эвтикарциноиды, уже прошли первые этапы расселения и радиации. При этом в палеоакватории Кимильтей сожительствовали одни из самых древних представи-

телей всех трех групп — хазматаспидид, эвтикарциноидов и синзифозурин.

Как в Кимильтее, так и в Техасском местонахождении Hichory Sandstone и в висконсинском Blackberry Hills фации с фоссилиями представляли мелководные пересыхающие зоны. Поэтому все животные из обсуждаемых групп обитали. скорее всего, в литоральной зоне. Эвтикарциноиды уже в позднем кембрии начали осваивать сушу. Это предположение основано на том, что на поверхности пласта с фоссилиями в Blackberry Hills во множестве имеются следовые дорожки, оставленные, как предполагается, именно эвтикарциноидами [19]. В дальнейшем эволюция этой группы привела к становлению наземных насекомых. Synziphosurina как отмечалось выше, не формируют единой клады, а являются сборной группой в основании древа Euchelicerata, а часть их сближается при этом с Xiphosura. Современные Xiphosura, мечехвосты, обитают в прибрежных морских водах, однако для размножения выходят на сушу. Современные Euchelicerata (это паукообразные) в основном наземные, а ископаемые ракоскорпионы, также причисляемые к Еиchelicerata, могли выползать на берег выше зоны приливов. Иными словами, потомки синзифозурин тяготеют к наземной жизни. Кимильтейские мелководные синзифозурины, по-видимому, имели половые лопасти, которые, как считается, являются преадаптацией для сухопутного спаривания. Это согласуется с дальнейшей эволюцией их потомков, начавших освоение сущи. Хазматаспидиды в ходе своей эволюции в ордовике-девоне освоили солоноватоводные и пресные водоемы [20], что трудно представить без возможности благополучно переживать осущение.

Таким образом, в средне-позднекембрийском кимильтейском комплексе собраны представители тех групп, которые в ходе своей эволюции начали осваивать прибрежную зону и сушу. По-видимому, уже в позднем кембрии они были преадаптированы к этой экологической задаче. Они ее решали параллельно, каждая с использованием своей морфологической специфики, однако начали это эволюционное движение одновременно и с одного и того же экологического старта.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Н.М. Боеву из ИГЕМ РАН, выполнившую с высокой профессиональной ответственностью серию минералогических анализов для данной работы.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Госзадание ПИН РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Воропинов В.С.* Первые находки фауны в верхоленской свите // ДАН. 1957. Т. 114. № 6. С. 1291—1293.
- 2. *Гарина С.Ю., Огиенко Л.В.* Стратиграфия и трилобиты кембрия Сибирской платформы. М.: Науч. мир, 2001. 322 с.
- 3. Решения Четвертого Межведомственного стратиграфического совещания по уточнению и дополнению стратиграфических схем венда и кембрия внутренних районов Сибирской платформы. Новосибирск: СНИИГГиМС. 1989. 64 с.
- 4. *Мельников Н.В., Шабанов Ю.Я., Шабанова О.С.* Стратиграфическая схема кембрийских отложений Турухано Иркутско-Олекминского региона Сибирской платформы // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 6. С. 863—875.
- Gladkochub D.P., Motova Z.L., Donskaya T.V., Khubanov V.B., Sizov A.V. Cambrian/Ordovician boundary as a milestone in the sedimentation history of the southern Siberian craton: Evidence from U—Pb dating of detrital zircons // Journal of Asian Earth Sciences: X. 2022.V. 8. 100107. https://doi.org/10.1016/j.jaesx.2022.100107
- Collette J.H., Hagadorn J.W. Three-dimensionally preserved arthropods from Cambrian Lagerstatten of Quebec and Wisconsin. // J. Paleont. 2010. V. 84 (4). P. 646–667.
- 7. *Хубанов В.Б., Буянтуев М.Д., Цыганков А.А.* U—Рь изотопное датирование цирконов из pz3-mz магматических комплексов Забайкалья методом магнитно-секторной масс-спектрометрии с лазерным пробоотбором: процедура определения и сопоставление с shrimp данными // Геология и геофизика, № 1. 2016. С. 241—258.
- 8. Lamsdell J.C. Revised systematics of Palaeozoic "horseshoe crabs" and the myth of monophyletic Xiphosura // Zoological Journal of the Linnean Society. 2013. V. 167 (1). P. 1–27. https://doi.org/10.1111/j.1096-3642.2012.00874.x
- 9. Vaccari N., Edgecombe G., Escudero C. Cambrian origins and affinities of an enigmatic fossil group of arthropods // Nature. 2004. 430. P. 554–557.
- 10. Anderson L.I., Trewin N.H. An Early Devonian arthropod fauna from the Windyfield cherts, Aberdeenshire, Scotland // Palaeontology. 2003. V. 46. P. 467–509.
- 11. *Gall J.-C.*, *Grauvogel L*. Un arthropode peu connu. Le genre *Euthycarcinus* Handlirsch // Ann. Paléontol. Invert. 1964. V. 50. P. 1–18.
- 12. *Schultka S*. Erster nachweis der gattung Euthycarcinus (Arthropoda) aus dem oberkarbon von ibbenbüren (Nordrhein-Westfalen, Deutschland) // Paläontologische Zeitschrift, 1991. V. 65 (3–4), P. 319–332. https://doi.org/10.1007/bf02989847
- Racheboeuf P.R., Vannier J., Schram F.R., Chabard D., Sotty D. The euthycarcinoid arthropods from Montceau-les-Mines, France: functional morphology and affinities // Earth and Environmental Science. Transactions of the Royal Society of Edinburgh. 2008. V. 99 (1). P. 11–25.
- 14. *Lamsdell J.C.* The eurypterid *Stoermeropterus conicus* from the lower Silurian of the Pentland Hills, Scotland: The Palaeontographical Society, London. 2011. 84 p.

- 15. Lamsdell J.C., Gunderson G.O., Meyer R.C. A common arthropod from the Late Ordovician Big Hill Lager-stätte (Michigan) reveals an unexpected ecological diversity within Chasmataspidida // BMC Evolutionary Biology. 2019. V. 19 (8). P. 1–24.
- Dunlop J.A., Anderson L.I., Braddy S.J. A redescription of Chasmataspis laurencii Caster & Brooks, 1956 (Chelicerata: Chasmataspidida) from the Middle Ordovician of Tennessee, USA, with remarks on chasmataspid phylogeny // Trans. R. Soc. Edinburgh: Earth Sci. 2004. V. 94. P. 207–225.
- 17. *Van Roy P., Briggs D.E., Gaines R.R.* The Fezouata fossils of Morocco; an extraordinary record of marine life in the Early Ordovician // Journal of the Geological Society. 2015. 172 (5). P. 541–549.
- Lustri L., Gueriau P., Van Roy P., Daley A.C. A new Euchelicerate (Synziphosurina) from the early Ordovician Fezouata Biota // 18th Swiss Geoscience Meeting, Zurich 2020.
- 19. *Braddy S.J.*, *Gass K.C.*, *Gass T.C.* Fossils of Blackberry Hill, Wisconsin, USA: the first animals on land, 500 million years ago // Geology Today. 2022. 38: P. 25–31.
- Lamsdell J.C., Briggs D.G. The first diploaspidid (Chelicerata: Chasmataspidida) from North America (Silurian, Bertie Group, New York State) is the oldest species of Diploaspis // Geol. Mag. 154 (1). 2017. P. 175
  180

# KIMILTEI IS A NEW LATE CAMBRIAN LAGERSTÄTTE WITH THE FAUNISTIC COMPLEX OF ARTHROPODS (EUTHYCARCINOIDEA, SYNZIPHOSURINA, AND CHASMATASPIDIDA)

E. B. Naimark<sup>a,#</sup>, A. V. Sizov<sup>b</sup>, and V. B. Khubanov<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Paleontological Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
<sup>b</sup>Geological Institute RAS, Research Organization of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
<sup>c</sup>Dobretsov Geological Institute of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: naimark E@mail.ru

Presented by Academician of the RAS A.V. Lopatin May 30, 2023

A new locality Kimiltei, Irkutsk region, where unmineralized remains of arthropods were buried en masse, is described. U-Pb zircon dating indicated the Cambrian age and gave the youngest values  $491\pm6$  Ma. Arthropods in Kimiltey are represented by Chasmataspidida, Synziphosurina and Euthycarcinoidea. The last two groups have not been known on the Siberian platform, and the first one has been described here only from the Devonian rocks. The Irkutsk finds fall into the ranks of the most ancient representatives of their groups, and their ranges turned out to be wider than previously known. Attention was drawn to their co-burial as the representatives of these groups have never been found together before. Taking into account that the descendants of all three groups gave rise to terrestrial lines of chelicerates and insects, thus the Kimiltey assemblage is the entire fauna of the land arthropods ancestors. Their co-habitation indicates they started their expansion on land from some close ecological niches in the intertidal zone.

Keywords: Cambrian, Chasmataspidida, Synziphosurina, Euthycarcinoidea, Kimiltei, Irkutsk Amphitheatre, southern Siberia

#### ——— ПАЛЕОНТОЛОГИЯ ———

УДК 569:551.763.1(571.17)

## ВЕРХНИЙ МОЛЯР ДОКОДОНТА (DOCODONTA, MAMMALIAFORMES) ИЗ НИЖНЕГО МЕЛА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

© 2023 г. Академик РАН А. В. Лопатин<sup>1,\*</sup>, А. О. Аверьянов<sup>2</sup>, С. В. Иванцов<sup>3</sup>, И. Т. Кузьмин<sup>4</sup>, П. П. Скучас<sup>4</sup>

Поступило 20.05.2023 г. После доработки 22.05.2023 г. Принято к публикации 23.05.2023 г.

Верхний моляр докодонта из местонахождения Большой Кемчуг 4 (илекская свита, нижний мел) в Красноярском крае по степени развития основных бугорков и наличию небольшой лингвальной части соответствует М1 Agilodocodon scansorius Meng et al., 2015 из средней юры Китая. Этот зуб может принадлежать Sibirotherium rossicum Maschenko et al., 2003, известному по более полным остаткам (без М1) из илекской свиты местонахождения Шестаково 1 (Кемеровская область), у которого могло быть четыре верхних моляра, аналогичных по строению таковым Agilodocodon.

*Ключевые слова*: млекопитающие, докодонты, нижний мел, илекская свита, Красноярский край, Западная Сибирь, Россия

**DOI:** 10.31857/S2686739723601072, **EDN:** IOTRPN

Докодонты — группа базальных маммалиаформов, сочетавших примитивное строение среднего уха, при котором слуховые косточки входили в состав нижней челюсти, с продвинутым строением зубной системы, функционально аналогичной таковой трибосфенических млекопитающих [1, 2]. Докодонты были широко распространены в средней-поздней юре Северного полушария [3–6], но в раннем мелу сохранились только в Сибири, вероятно, из-за отсутствия здесь в то время трибосфенических млекопитающих, которые могли составлять им конкуренцию. Из нижнего мела Сибири описано два таксона докодонтов: Sibirotherium rossicum Maschenko et al., 2003 из илекской свиты (апт) местонахождения Шестаково 1 в Кемеровской области и *Khorotheri*um yakutense Averianov et al., 2018 из батылыхской свиты (берриас-баррем) местонахождения Тээтэ в Якутии [7–9]. Изолированный нижний моляр Sibirotherium sp. известен из илекской свиты (баррем?) местонахождения Большой Кемчуг 3 в Красноярском крае [10]. К неопределимым докодонтам (Docodonta indet.) отнесены еще две находки из илекской свиты в Красноярском крае: фрагмент зубной кости из местонахождения Большая Терехтюль [11] и фрагмент верхнечелюстной кости из местонахождения Большой Илек [12]. В данной работе описывается новая находка докодонта из нижнемеловых отложений Красноярского края.

Описанный материал хранится в коллекции Лаборатории континентальных экосистем мезозоя и кайнозоя (ЛКЭМК) Томского государственного университета в Томске. Исследованный материал по Sibirotherium из местонахождения Шестаково 1 находится в коллекции Палеонтологического музея Томского государственного университета (ПМ ТГУ).

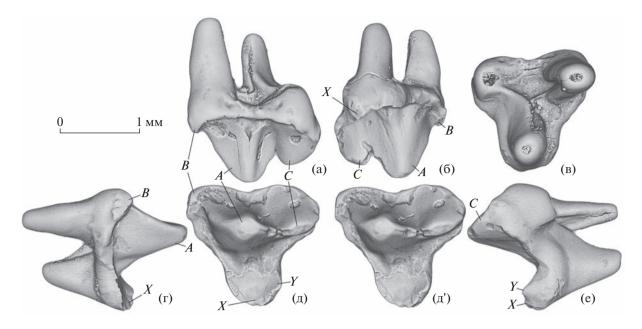
Левый верхний моляр, экз. ЛКЭМК, № 005/118 (рис. 1), был найден в 2015 г. в результате промывки костеносной породы на местонахождении Большой Кемчуг 4 на правом берегу р. Большой Кемчуг в Емельяновском районе Красноярского края (56°33′57″с.ш., 91°50′46″в.д.). Остатки раннемеловых позвоночных приурочены к нижней части обнажения, которая представлена линзовидными песчаниками крупно-среднезернистыми глинистыми темно-голубовато-зелеными косослойчатыми с интракластами, сложенными крупным углефицированным детритом. В 2015 г. было промыто 100 кг породы из оснований линзовидных тел и обнаружено несколько сотен определимых остатков позвоночных, включая млекопитающих.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Палеонтологический институт им. А.А. Борисяка Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Зоологический институт Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

 $<sup>^3</sup>$  Томский государственный университет, Томск, Россия  $^4$  Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия \*E-mail: alopat@paleo.ru



**Рис. 1.** ?Sibirotherium rossicum Maschenko et al., 2003, экз. ЛКЭМК, № 005/118, левый передний верхний моляр (М1): а — с лабиальной стороны, 6 — с лингвальной стороны, 8 — с базальной стороны, 8 — с окклюзиальной стороны (д, д', стереопара), 8 — с задней стороны; Россия, Красноярский край, Большой Кемчуг 4; нижний мел, илекская свита. Буквами 4—8 — 4 —

Экз. ЛКЭМК, № 005/118 (длина коронки 1.6 мм, ширина коронки 1.4 мм) определен как верхний моляр по лингвальному расширению коронки и наличию трех корней; на верхних премолярах докодонтов имеется только два корня [1, 2]. Лингвальная часть коронки почти вдвое короче (спереди назад) ее лабиальной части, но примерно равна последней по лабио-лингвальной ширине. Лабиальную часть коронки составляют два бугорка, А и С. Бугорок А почти в два раза крупнее и заметно выше бугорка С. Оба бугорка уплощены лабио-лингвально, но бугорок С в большей степени, он почти гребневидный. Бугорки соединены мощным гребнем А-С с глубокой вырезкой посередине. Спереди и немного лабиальнее бугорка А расположен маленький цингулярный бугорок В. Эти два бугорка соединены косо расположенным гребнем А-В. Лабиальный край коронки посередине имеет выемку (эктофлексус). На лабиальной стороне бугорка А имеется мощный гребень от его основания до вершины. На вершине бугорка А располагается горизонтальная фасетка овальной формы. Вытянутая вдоль гребня бугорка С фасетка ориентирована вентролингвально. Вся лингвальная часть окклюзиальной поверхности коронки заметно стерта. На ней, однако, различимы только основания крупного лингвального бугорка Х и меньшего по размерам постеролингвального бугорка Ү. Имеется пологий поперечный гребень, соединяющий основания бугорков А и Х. По бокам от этого гребня расположены отчетливые впадины. Мощный цингулюм протягивается по всему краю коронки. Лингвальный корень зуба крупнее лабиальных. На внутренней стороне каждого корня имеется типичная для докодонтов продольная бороздка. Пульпарные каналы корней зуба узкие, что вместе со значительной стертостью коронки свидетельствует о принадлежности экз. ЛКЭМК, № 005/118 старому животному.

Из отложений илекской свиты описан один вид докодонтов, Sibirotherium rossicum, к которому отнесены все определимые находки [7, 8, 10]. У Sibirotherium известно строение двух последних верхних моляров ([8], табл. XII, фиг. 2, рис. 2e-23) и одного более переднего моляра, с сильно развитой антеролабиальной лопастью ([8], табл. XII, фиг. 1, рис. 2а-2д). Такое строение антеролабиальной лопасти характерно для третьего сзади верхнего моляра (M2) азиатских докодонтов [5, 9]. Зуб, соответствующий по строению экз. ЛКЭМК, № 005/118, не известен для Sibirotherium, однако сходный зуб представлен у Agilodocodon scansorius Meng et al., 2015 из среднеюрской формации Тяоцзишань во Внутренней Монголии, Китай [5]. Этот зуб является первым (передним) верхним моляром (М1), он заметно меньше второго моляра (М2), имеющего сильно развитую антеролабиальную лопасть. Можно полагать, что у Sibirotherium также было четыре верхних моляра, из которых первый небольшой по размерам, а второй - с увеличенной антеролабиальной лопастью. Таким образом, экз. ЛКЭМК, № 005/118 можно условно определить как M1 Sibirotherium rossicum.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Р. Шельхорну (Боннский университет, Германия) за компьютерную микротомографию и создание трехмерной модели изученного экземпляра, а также П.Г. Сабурову и Е.А. Бойцовой (Санкт-Петербургский государственный университет) за помощь в экспедиционных работах в 2015 г.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана Российским научным фондом (проект 19-14-00020-П). Частично работа выполнена за счет средств субсидий, выделенных в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации Зоологическому институту РАН (проект 122031100282-2) и Томскому государственному университету (проект № 0721-2020-0041).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Kielan-Jaworowska Z., Cifelli R.L., Luo Z.-X*. Mammals from the Age of Dinosaurs: origins, evolution, and structure. New York; Columbia University Press, 2004.
- Schultz J.A., Bhullar B.-A.S., Luo Z.-X. Re-examination of the Jurassic mammaliaform *Docodon victor* by computed tomography and occlusal functional analysis // Journal of Mammalian Evolution. 2019. V. 26. P. 9–38.
- 3. Averianov A.O., Lopatin A.V., Krasnolutskii S.A., Ivantsov S.V. New docodontans from the Middle Jurassic of Siberia and reanalysis of Docodonta interrelationships // Proceedings of the Zoological Institute of the Russian Academy of Sciences. 2010. V. 314. № 2. P. 121–148.

- Luo Z.-X., Meng Q.-J., Ji Q., et al. Evolutionary development in basal mammaliaforms as revealed by a docodontan // Science. 2015. V. 347. № 6223. P. 760–764.
- Meng Q.-J., Ji Q., Zhang Y.-G., et al. An arboreal docodont from the Jurassic and mammaliaform ecological diversification // Science. 2015. V. 347. № 6223. P. 764–768.
- 6. Zhou C.-F., Bhullar B.-A.S., Neander A.I., et al. New Jurassic mammaliaform sheds light on early evolution of mammal-like hyoid bones // Science. 2019. V. 365. № 6450. P. 276–279.
- Maschenko E.N., Lopatin A.V., Voronkevich A.V. A new genus of the tegotheriid docodonts (Docodonta, Tegotheriidae) from the Early Cretaceous of West Siberia // Russian Journal of Theriology. 2003. V. 1. № 2. P. 75— 81
- 8. *Лопатин А.В., Аверьянов А.О., Мащенко Е.Н., Лещинский С.В.* Раннемеловые млекопитающие Западной Сибири. 2. Tegotheriidae // Палеонтологический журнал. 2009. № 4. С. 92—100.
- 9. Averianov A.O., Martin T., Lopatin A.V., et al. A high-latitude fauna of mid-Mesozoic mammals from Yakutia, Russia // PLOS One. 2018. V. 13. № 7: e0199983. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0199983
- 10. Лопатин А.В., Аверьянов А.О., Кузьмин И.Т. и др. Новая находка докодонта (Mammaliaformes, Docodonta) в нижнем мелу Западной Сибири // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2020. Т. 494. № 1. С. 5–8.
- 11. Averianov A., Lopatin A. Mammal remains from the Lower Cretaceous Bol'shoi Terekhtyul' locality in West Siberia, Russia // Cretaceous Research. 2015. V. 54. P. 145–153.
- 12. Лопатин А.В., Аверьянов А.О., Иванцов С.В. Два новых местонахождения мезозойских млекопитающих в России (Красноярский край, нижний мел) // ДАН. 2019. Т. 487. № 4. С. 414—417.

# AN UPPER MOLAR OF A DOCODONTAN (DOCODONTA, MAMMALIAFORMES) FROM THE LOWER CRETACEOUS OF WESTERN SIBERIA

Academician of the RAS A. V. Lopatin<sup>a,#</sup>, A. O. Averianov<sup>b</sup>, S. V. Ivantsov<sup>c</sup>, I. T. Kuzmin<sup>d</sup>, and P. P. Skutschas<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Borissiak Paleontological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
 <sup>b</sup>Zoological Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russian Federation
 <sup>c</sup>Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation
 <sup>d</sup>Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation
 <sup>#</sup>E-mail: alopat@paleo.ru

According to the degree of development of the main cusps and the presence of a small lingual part, the upper molar of a docodontan from the Bol'shoi Kemchug 4 locality (Ilek Formation, Lower Cretaceous) in the Krasnoyarsk Territory corresponds to M1 of *Agilodocodon scansorius* Meng et al., 2015 from the Middle Jurassic of China. The described tooth may belong to *Sibirotherium rossicum* Maschenko et al., 2003 known from more complete remains (without M1) from the Ilek Formation of the Shestakovo 1 locality (Kemerovo Region), which could have four upper molars similar in structure to those of *Agilodocodon*.

Keywords: mammals, docodontans, Lower Cretaceous, Ilek Formation, Krasnoyarsk Territory, Western Siberia, Russia

#### **\_\_\_\_\_** ГЕОФИЗИКА **\_\_\_\_**

УЛК 528.2:550.341:550.24

## АКУСТИЧЕСКИЙ И МАГНИТНЫЙ ЭФФЕКТЫ ПАДЕНИЯ БОЛИДА 19.04.2023 г.

© 2023 г. Академик РАН В. В. Адушкин<sup>1,\*</sup>, Ю. С. Рыбнов<sup>1,\*\*</sup>, А. А. Спивак<sup>1,\*\*\*</sup>

Поступило 02.05.2023 г. После доработки 05.05.2023 г. Принято к публикации 06.05.2023 г.

Представлены результаты инструментальных наблюдений за акустическими колебаниями и геомагнитными вариациями в период падения болида 19.04.2023 г. в районе г. Киев (Украина). Показано, что взрыв болида сопровождался акустическим сигналом, зарегистрированном на значительном расстоянии от эпицентра события (~755 км), и проявился в вариациях магнитного поля. По данным акустических наблюдений зафиксировано 4 взрыва наиболее крупных фрагментов болида. Суммарная энергия события составила  $4.2 \times 10^{11}$  Дж, что соответствует примерно 0.1 кт в тротиловом эквиваленте. Максимальная амплитуда вызванных взрывом болида геомагнитных вариаций на расстояниях в диапазоне 454-909 км составила величину от 2.5 до 4 нТл.

Ключевые слова: болид, акустические колебания, магнитное поле, вариации

**DOI:** 10.31857/S2686739723600881, **EDN:** IMRATB

В настоящем сообщении рассматриваются геофизические эффекты в виде микробарических вариаций и вариаций магнитного поля Земли в период вхождения в атмосферу Земли болида, взрывное разрушение которого за время ~1 с произошло северо-западнее г. Киева 19.04.2023 г. в 18: 57 UTC (рис. 1).

По данным IMO (International Meteor Organization) [1] болид был зафиксирован на высоте 98 км с траекторией в юго-западном направлении. Скорость болида приближалась к 29 км/с. Гелиоцентрическая орбита болида характеризовалась как астероидальная с наклоном к эклиптике ~46.5 градуса. Длина траектории болида в атмосфере Земли составила 132 км со средним наклоном к горизонтали ~32 градуса.

Согласно [1], пролет болида сопровождался в общей сложности 5 вспышками. Первая яркая вспышка с абсолютной яркостной магнитудой ~18, сопровождавшая взрыв космического тела, зафиксирована на высоте 38 км. За первой вспышкой последовали еще четыре меньших по магнитуде на высотах 32.5, 31, 30 и 29.5 км. В последний раз болид был замечен на высоте 28 км,

когда его скорость составляла около 10 км/сек. Судя по яркостной магнитуде первой эксплозии, болид относился к категории суперболидов с начальной массой несколько сотен килограмм, что соответствует размеру тела порядка метра.

Постоянный интерес к изучению эффектов, сопровождающих падение космических тел на Землю, определяется наряду с оценкой астероидной и кометной опасностью также необходимостью описания закономерностей распространения возмущений в атмосфере, вызванных сильными природными событиями [2, 3]. Большинство известных исследований связаны с описанием локальных, в основном оптических эффектов в области взрывного разрушения болидов [4—6]. Недостаток данных инструментальных наблюдений за другими геофизическими эффектами затрудняет разработку адекватных моделей, описывающих все стороны явления.

При описании геофизических последствий взрыва болида 19.04.2023 г. в качестве исходных в настоящей работе привлекались результаты инфразвуковых наблюдений, выполненных в Центре геофизического мониторинга Москвы ИДГ РАН (ЦГМ; GEO: 55.71° с.ш., 37.57° в.д.), а также данные магнитных наблюдений в активных обсерваториях сети INTERMAGNET, расположенных в эпицентральной области взрыва космического тела. Данные о магнитных обсерваториях и их расположение приведены соответственно в табл. 1 и на рис. 2.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Институт динамики геосфер имени академика М.А. Садовского Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: adushkin@idg.ras.ru

<sup>\*\*</sup>E-mail: rybnov.y@mail.ru

<sup>\*\*\*</sup>E-mail: aaspivak 100@gmail.com



**Рис. 1.** Адаптированные кадры развития эксплозивной стадии болида 19.04.2023 г. из видеозаписи (https://tsar-grad.tv/news/vspyshka-v-nebe-nad-kievom-nato-russkie-nlo-chto-izvestno-k-jetomu-chasu\_767124) в разные моменты времени в интервале от 18: 57: 47 UTC (a) до 18: 57: 48 UTC (e). Кадры: (a)—(д) 5 вспышек болида, (e) заключительная стадия падения фрагментов космического тела.

Акустический эффект. Наблюдаемые инструментально микробарические вариации в приземной атмосфере связаны с ударной волной, вызванной взрывным разрушением болида [7, 8]. Волновые возмущения в атмосфере преимущественно в виде инфразвуковых волн, распространяющихся в атмосферном волноводе, регистрируются на значительных эпицентральных расстояниях R от места взрыва болида. Инфразвуковой сигнал, вызванный взрывом болида 19.04.2023 г. и зарегистрированный в ЦГМ на расстоянии  $R \sim 755$  км, приведен на рис. 3. Приход сигнала в ЦГМ зарегистрирован в 19:43 UTC, что соответ-

Таблица 1. Данные по магнитным обсерваториям

Код	GEO		<i>R</i> , км	<i>В</i> *, нТл	
	Широта	Долгота	A, KM	<i>D</i> , 11131	
LVV	49.9°с.ш.	23.75°в.д.	~450	~ -2.5	
BEL	51.84°с.ш.	20.79°в.д.	~660	~ -4	
HRB	54.60°с.ш.	18.81°в.д.	~900	~ -3.5	

ствует скорости распространения 274 м/с что характерно для акустических сигналов, распространяющихся в атмосферных волноводах [9].

Форма приведенной на рис. З записи свидетельствует о том, что суммарный сигнал длительностью 16.5 с состоит, по крайней мере, из 4 следующих друг за другом сигналов с временной задержкой от 5 до 9 с. Эти сигналы с большой вероятностью соответствуют четырем наиболее сильным вспышкам, которые сопровождали взрывы четырех наиболее крупных фрагментов болида.

Задержка сигналов в этом случае объясняется тем, что взрывы болида и его фрагментов происходили на разных высотах [10]. Действительно, при распространении инфразвуковых сигналов в атмосферном волноводе со стратифицированной по высоте скоростью звука от источников, расположенных на разных высотах в диапазоне 20—40 км,

Объявленный IMO пятый по счету взрыв фрагмента болида не проявился на записи инфразвукового сигнала в ЦГМ вследствие малой энергии источника.



**Рис. 2.** Схема расположения эпицентра взрыва болида (*A*) и обсерваторий сети INTERMAGNET (коды обозначены в поле рисунка).

задержка по времени прихода сигналов в точку наблюдения на расстоянии  $\sim$ 755 км составляет  $\sim$ 4 $\sim$ 10 с, что хорошо согласуется с результатами наблюдений.

Спектр суммарного зарегистрированного в ЦГМ сигнала приведен на рис. 4. Как это видно на рис. 4, в спектре наблюдаются 4 характерные частоты: 0.6, 1.0, 1.24 и 1.45 Гц. С учетом вышеизложенного, естественно полагать, что эти частоты соответствуют 4 сигналам, вызванным основным взрывом болида и последующими взрывами его фрагментов.

Наличие выделенных частот позволяет оценить суммарную энергию акустического источника Q с использованием подхода, предложенно-

го в работах [10, 11]. Метод основан на свойстве вызванного взрывом акустического сигнала сохранять значение преимущественной частоты  $f_0$  при его распространении на значительные расстояния. При этом вычисление Q выполняется с использованием соотношения:

$$Q = \frac{8 \times 10^{10}}{f_0^{2.25}} \, \text{Дж},$$

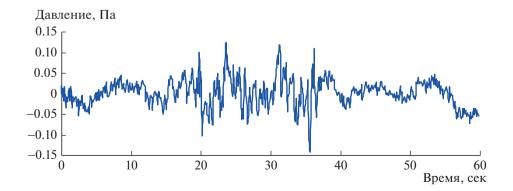
где f в Гц.

Вычисленные значения Q для каждого из взрывов рассматриваемого болида приведены ниже:

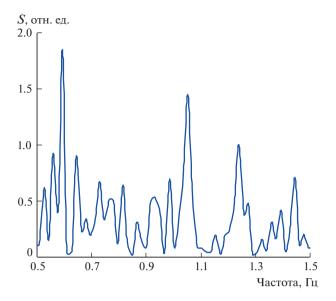
$$f_0$$
, Гц 0.6 1.0 1.24 1.45  $Q$ , Дж  $\sim 2.52 \times 10^{11} \sim 8 \times 10^{10} \sim 4.93 \times 10^{10} \sim 3.47 \times 10^{10}$ 

Общая энергия источника составила около  $4.2 \times 10^{11}$  Дж, что составляет примерно 0.1 кт в тротиловом эквиваленте.

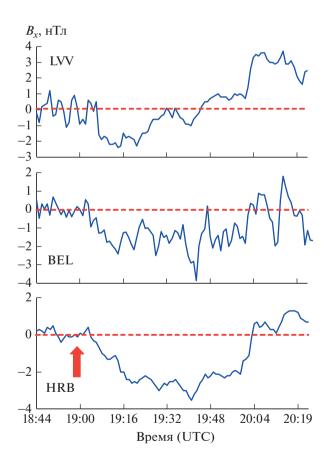
Геомагнитный эффект. Результаты инструментальных наблюдений показывают, что падение и взрыв болида сопровождались характерными вариациями магнитного поля. При этом необходимо отметить, что в период входа рассматриваемого космического тела в атмосферу Земли значе-Кр-индекса магнитной активности не превышали 2, что значительно облегчило выделение вызванных болидом вариаций магнитного поля на фоне суточного хода. На рис. 5 приведена вариация наиболее чувствительной к внешним воздействиям горизонтальной компоненты магнитного поля  $B_x$  относительно тренда  $B^*$  в период взрывного разрушения болида по данным обсерваторий INTERMAGNET. Из графиков рис. 5 следует, что взрыв болида вызвал бухтообразное уменьшение  $B^*$  на всех рассмотренных эпицентральных расстояниях R в течение примерно 1 ч. При этом максимальная амплитуда вызванных взрывом болида вариаций горизонтальной составляющей магнитного поля заключена в узком



**Рис. 3.** Инфразвуковой сигнал от взрыва болида 19.04.2023 г. в частотном диапазоне 0.1-5  $\Gamma$ ц, зарегистрированный в ЦГМ на расстоянии ~755 км (начало записи в 19: 43 UTC).



**Рис. 4.** Спектр S инфразвукового сигнала, приведенного на рис. 3.



**Рис. 5.** Вариации горизонтальной компоненты магнитного поля относительно тренда  $B^*$  в период взрывного разрушения болида на разных эпицентральных расстояниях; код обсерватории INTERMAGNET и значения R приведены в поле рисунков (красной стрелкой обозначено время взрыва болида).

интервале: от  $\sim$ 2.5 до  $\sim$ 4 нТл (табл. 1). Характерно, что вызванные вариации наблюдаются во всех обсерваториях примерно в одно и то же время  $\sim$ 19:05 UTC, близкое ко времени взрыва болида.

В целом можно констатировать, что взрывное разрушение болида 19.04.2023 г. вызвало не только волновые возмущения в атмосфере, которые в виде инфразвукового сигнала зарегистрированы на расстоянии ~755 км от эпицентра источника, но также значимые по амплитуде геомагнитные вариации в приземной атмосфере.

Вопрос о механизмах, вызывающих геомагнитные вариации в период взрывных разрушений космических объектов, в настоящее время окончательно не решен. Вероятнее всего возмущение магнитного поля вызывается в этом случае акустическим воздействием на ионосферу Земли в эпицентральной зоне события [13].

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены в рамках Государственного задания № 122032900185-5 "Проявление процессов природного и техногенного происхождения в геофизических полях".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- https://www.imo.net/april-19-superbolide-overukraine/
- 2. Астероидно-кометная опасность: вчера, сегодня, завтра / Под ред. Б.М. Шустова, Л.В. Рыхловой. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010. 384 с.
- 3. Катастрофические воздействия космических тел / Под ред. В.В. Адушкина и И.В. Немчинова. М.: ИКЦ "Академкнига". 310 с. 2005.
- Адушкин В.В., Попова О.П., Рыбнов Ю.С., Кудрявцев В.И., Мальцев А.Л., Харламов В.А. Геофизические эффекты Витимского болида 24.09.2022 г. // ДАН. Т. 397. № 5. С. 685–688. 2004.
- 5. Бернгард О.И., Добрынина А.А., Жеребцов Г.А., Михалев А.В., Перевалова Н.П., Ратовский К.Г., Рахматуллин Р.А., Саньков В.А., Сорокин А.Г. Геофизические явления, сопровождавшие падение Челябинского метеорита // ДАН. 2013. Т. 452. № 2. С. 205—207.
- Beech M., Foschini L.A. A space charge model for electrophonic busters // Astron. Astrophys. 1999. V. 345. L27–L31.
- Adushkin V.V., Nemchinov I.V. Consequences of impacts of cosmic bodies on the surface of the Earth / Hazards due to Comets and Asteroids. Ed. T. Gehrels. Tucson; London: Univ. Arizona Press. 1994. P. 721–778.
- 8. *Edwards W.N.* Meteor generated infrasound: theory and observation / In: Infrasound Monitoring for Atmosph. Stud. Springer, Dordrech. 2010. P. 361–414.
- 9. *Куличков С.Н., Авилов К.В., Буш Г.А., Попов О.Е. и др.* Об аномально быстрых инфразвуковых приходах на больших расстояниях от наземных взры-

- вов // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2004. Т. 40. № 1. С. 3—12.
- 10. *Адушкин В.В., Рыбнов Ю.С., Спивак А.А.* Инфразвук в атмосфере. М.: ТОРУС ПРЕСС. 2020. 332 с.
- 11. Адушкин В.В., Рыбнов Ю.С., Спивак А.А. Оценка энергии источников инфразвукового возмущения в атмосфере по спектру волновых форм // Триг-
- герные эффекты в геосистемах. М.: ГЕОС, 2019. С. 416—426.
- 12. *Адушкин В.В., Спивак А.А.* Воздействие экстремальных природных событий на геофизические поля в среде обитания // Физика Земли. 2021. № 5. С. 6—16.

### ACAUSTIC AND MAGNETIC EFFECTS OF THE BOLIDE FALL ON 04/19/2023

Academician of the RAS V. V. Adushkin<sup>a,#</sup>, Yu. S. Rybnov<sup>a,##</sup>, and A. A. Spivak<sup>a,###</sup>

<sup>a</sup>Sadovsky Institute of Geosphere Dynamics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: adushkin@idg.ras.ru

<sup>##</sup>E-mail: rybnov.y@mail.ru

<sup>###</sup>E-mail: aaspivak 100@gmail.com

The results of instrumental observations of acoustic oscillations and geomagnetic variations during the fall of the bolide on 04/19/2023 in the area of Kiev (Ukraine) are presented. It is shown that the explosion of the car was accompanied by an acoustic signal recorded at a considerable distance from the epicenter of the event (~755 km), and manifested itself in variations of the magnetic field. According to acoustic observations, 4 explosions of the largest fragments of the car were recorded. The total energy of the event was  $4.2-10^{11}$  J, which corresponds to about 0.1 kt in TNT equivalent. The maximum amplitude of geomagnetic variations caused by the explosion of the bolide at distances in the range of 454-909 km was from 2.5 to 4 Nt.

Keywords: fireball, acoustic oscillations, magnetic field, variations

#### **\_\_\_\_\_** ГЕОФИЗИКА **\_\_\_\_**

УДК 550.384:553.97(571.6)

# ТОРФЯНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ КАК НОВЫЙ ИСТОЧНИК ПАЛЕОМАГНИТНОЙ ЗАПИСИ В ГОЛОЦЕНЕ НА ПРИМЕРЕ ЭКСКУРСА "ЭТРУССИЯ"

© 2023 г. А. Ю. Песков<sup>1,\*</sup>, член-корреспондент РАН А. Н. Диденко<sup>1,2</sup>, А. С. Каретников<sup>1</sup>, М. А. Климин<sup>3</sup>, М. В. Архипов<sup>1</sup>, Н. В. Кожемяко<sup>1</sup>, А. И. Тихомирова<sup>1</sup>

Поступило 28.03.2023 г. После доработки 27.04.2023 г. Принято к публикации 12.05.2023 г.

Представлены результаты микрозондовых, петро- и палеомагнитных исследований торфяного разреза "Тяпка" (Хабаровский край) до рубежа 4 тыс. лет назад. В результате проведенной магнитной чистки переменным магнитным полем в торфяниках выявлен горизонт 57—109 см (1833—3083 кал.л.н.) с отрицательными значениями наклонения вектора намагниченности, который соответствует экскурсу геомагнитного поля "Этруссия". Впервые по торфяным отложениям рассчитаны значения относительной палеонапряженности, которые согласуются с литературными археомагнитными данными, полученными по западной части Евразии. В результате исследований установлено, что экскурс "Этруссия" происходил на фоне повышенных значений напряженности магнитного поля Земли, а его продолжительность составляла ~1200 лет.

*Ключевые слова*: палеомагнетизм, торф, экскурс геомагнитного поля, относительная палеонапряженность, Приамурье

**DOI:** 10.31857/S2686739723600583, **EDN:** IICIQG

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Три года назад при геохимическом и петромагнитном изучении торфяного разреза "Кия", расположенного в Хабаровском крае в междуречье рек Хор и Кия (47.81° с.ш., 135.66° в.д.), на предмет обнаружения частиц космического происхождения нами было зарегистрировано немонотонное поведение по профилю торфяного разреза палеомагнитного наклонения и амплитуды вековых вариаций геомагнитного поля, причем возраст "аномальной" зоны приходился на интервал  $\sim$ 3—1.5 тысяч лет назад [6]. Ранее в этом временном интервале при изучении как континентальных, так и морских осадков был открыт геомагнитный экскурс "Этруссия", в англоязычной литературе именуемый также как "Sterno-Etrussia" [14, 16].

Изучение геомагнитных экскурсов чрезвычайно важно для познания процессов в земном ядре и разработки теории происхождения земного

Геомагнитные экскурсы являются одним из важнейших элементов тонкой структуры магнитного поля Земли и представляют собой резкие колебания направления геомагнитного поля в виде импульсных выбросов, которые сменяются стационарным полем вековых вариаций. Принято следующее определение геомагнитного экскурса это кратковременное изменение направления геомагнитного поля, амплитуда которого не менее, чем в три раза превышает уровень вековых вариаций, а если достигается обратная полярность, то она либо неустойчива, либо занимает меньшее время, чем два-три собственных периода геомагнитного динамо [3]. По поведению геомагнитного поля в период экскурсов и по длительности экскурсы разделяются на два типа, которые, возможно, имеют и различную природу. Первые – короткие, длительностью от сотен до первых тысяч лет. Характерной чертой экскурсов этого типа является неустойчивое обращение геомагнитного поля. Устойчивое обратное поле во время таких экскурсов отсутствует. Экскурсы второго типа – длительные, по продолжительности они близки к периоду основного динамо, которое оценивается как  $9 \pm 1$  тыс. лет [8].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина, Дальневосточное отделение Российской академии наук, Хабаровск, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Геологический институт Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Институт водных и экологических проблем, Дальневосточное отделение Российской академии наук, Хабаровск, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: peskovitig@yandex.ru

магнетизма. Кроме того, геомагнитные экскурсы как временные реперы с большой разрешающей способностью находят применение в различных областях наук о Земле: в стратиграфии и геохронологии, в седиментологии и тектонике (при изучении вертикальных движений земной коры), в палеонтологии и археологии, а также климатологии и биологии. Определение связей между поведением геомагнитного поля и климатическими и биологическими характеристиками окружающей среды в настоящее время имеет не только фундаментальный научный интерес, но и практический аспект — выявление истинных причин глобального потепления и связанных с ним катастрофических изменений в природе.

Обнаружение и оценка продолжительности геомагнитных экскурсов являются задачей сложной. В геологическом масштабе экскурсы очень кратковременны, и поэтому в геологических разрезах они могут быть записаны неполно, представлены одной точкой, т.е. статистически не значимы, либо вообще не записаны [11]. Именно по этой причине существование экскурса "Этруссия" остается дискуссионным [2], а оценка его продолжительности у разных авторов различается на порядок — от 100 до 1200 и более лет ([6, 11, 16] и др.).

Поскольку континентальные (озерные и речные) и морские разрезы осадочных пород не несут в себе полной записи таких геомагнитных вариаций, палеомагнитологи занимаются поиском альтернативных объектов. Например, исследователи из КНР, Тайваня и Австралии использовали в качестве объектов для палеомагнитных исследований сталагмиты. Данные пещерные образования удалось датировать с высокой точностью и выявить в них запись серии ранее неизвестных экскурсов в интервале 90—100 тыс. лет назад [15]. Недавно и у нас в стране впервые были проведены палеомагнитные исследования спелеотем [18].

Результаты наших исследований [6] позволяют утверждать, что торфяные отложения тоже могут являться объектом для проведения палеомагнитных исследований, где более полно, по сравнению с другими геологическими разрезами, записаны вариации геомагнитного поля в голоцене. Стоит отметить, что примеров определения экскурсов геомагнитного поля в торфяниках, как и, собственно, примеров палеомагнитных исследований торфяных разрезов в зарубежной и отечественной литературе нами найдено не было.

Полученные ранее палеомагнитные данные по торфяному разрезу Кия [6] были предварительными, поскольку был изучен только один торфяной разрез и магнитных чисток на изученных образцах не проводилось. Для доказательства магнитной природы зафиксированных палеомагнитных аномалий в торфянике нами был изучен один из са-

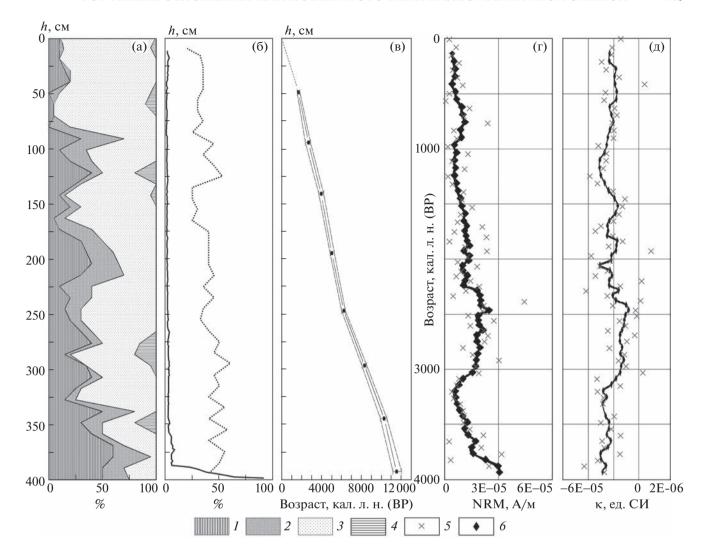
мых мощных в Приамурье (Хабаровский край, Россия) — торфяной разрез "Тяпка". Целью исследований являлось получение для него полной магнитостратиграфической записи до рубежа 4 тыс. лет назад.

#### ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Торфяной разрез "Тяпка" расположен в Хабаровском крае, с восточной стороны автодороги город Николаевск-на-Амуре-поселок Многовершинный в 500 м севернее моста через реку Тяпка, правого притока реки Тывлинка (53.69° с.ш.,  $140.09^{\circ}$  в.д.). Торфяной массив размерами  $400 \times$ × 200 м с мерзлым бугром в средней части является частью обширной выположенной заболоченной низменности с отметками 20-70 м над уровнем моря, протягивающейся на 18-20 км к востоку от места закладки разреза, где она круго обрывается к берегу Сахалинского залива Охотского моря. Данный торфяник относится к верховому типу и осущен открытыми канавами, что дало возможность отбирать "чистые" (без привноса стороннего материала) образцы на химические анализы, палинологию, радиоуглеродный возраст, петро- и палеомагнитные исследования.

Разрез сложен торфом различного состава и степени разложения (рис. 1 а, б). Зольность торфа в верхней 2-метровой толще варьируется от 1 до 2.5%, за исключением самого верхнего 10-сантиметрового интервала, где этот показатель достигает величин 5—6% вследствие процессов разложения растительных остатков, связанных с осущением торфяного месторождения. Ниже, до глубины 3.6 м количество золы колеблется от 3 до 4%, что является свидетельством отсутствия поступления аллохтонных минеральных включений в процессе торфообразования. Поведение величины зольности по разрезу (рис. 1 б) свидетельствует об отсутствии в процессе торфообразования наводнений и сильных пожаров.

Для изученного разреза нам удалось получить восемь <sup>14</sup>С-датировок (табл. 1), которые достаточно равномерно распределены по мощности торфяного разреза (рис. 1 в). Радиоуглеродное датирование верхних шести образцов выполнено в Институте мониторинга климатических экологических систем СО РАН (г. Томск), нижних двух – в Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (г. Новосибирск). Калибровка радиоуглеродных дат (табл. 1) проведена с помощью программы CALIB REV8.2 (http://calib.org/calib/calib.html). Коэффициент корреляции зависимости глубина отбора-калиброванный возраст 8 образцов составляет 0.993, что существенно выше его критического значения 0.707 для  $\rho = 0.05$ . Используя эти датировки, расположенные достаточно равномерно по глубине, была построена зависимость "глубина зале-



**Рис. 1.** Характеристика торфяного разреза "Тяпка". а — ботанический состав, б — степень разложения (пунктир) и зольность (сплошная линия), в — возраст, г—д — зависимости петромагнитных характеристик торфяных отложений от возраста торфяника: естественной остаточной намагниченности (г), начальной магнитной восприимчивости (д). Условные обозначения: 1-4 — растительные остатки (1 — древесные и кустарниковые, 2 — травянистые, 3 — сфагновые мхи, 4 — зеленые мхи); 5-6 — петромагнитные характеристики (5 — исходные, 6 — сглаженные методом скользящего среднего по 5 точкам).

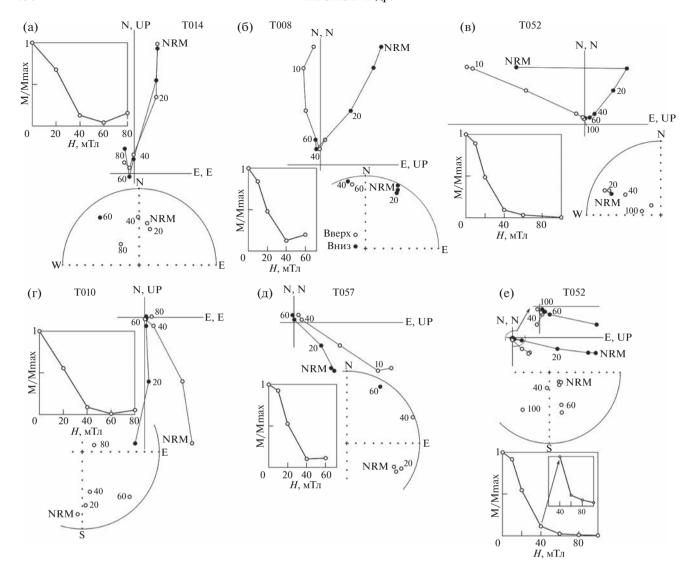
гания—возраст торфа" (рис. 1 в), которая использовалась для расчета возраста всех недатированных горизонтов разреза.

#### МЕТОДИКА МИКРОЗОНДОВЫХ, ПЕТРО-И ПАЛЕОМАГНИТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В ходе проведения петромагнитных и палеомагнитных исследований проанализировано 72 азимутально ориентированных образца из торфяного разреза "Тяпка". Отбор образцов производился сплошным опробованием по глубине путем вдавливания в подготовленную вертикальную стенку торфяного разреза 2-сантиметровых пластмассовых кубических контейнеров, магнитная восприимчивость которых составляла —2.35 ×

 $\times$   $10^{-6}$  ед. СИ (диамагнетик). Азимутальная ориентация образцов была проведена с помощью горного компаса. Отбор образцов проводился в точке с координатами 53.69° с.ш.,  $140.09^{\circ}$  в.д., магнитное склонение на эпоху 2020 г. составляло  $-13^{\circ}$ , что было учтено в значениях склонения вектора естественной остаточной намагниченности (NRM) каждого образца.

Величина начальной магнитной восприимчивости (к) измерялась на каппа-мосте MFK-1FA (AGICO, Чехия) с чувствительностью  $5 \times 10^{-8}$  ед. СИ. Магнитная чистка переменным магнитным полем (H-чистка) выполнялась на криогенном магнитометре (2G Enterprise, США) с чувствительностью  $1 \times 10^{-7}$  А/м. H-чистка проводилась с шагом от 10 до 40 мТл (всего от 3 до 7 шагов) до величины



**Рис. 2.** Примеры чистки переменным магнитным полем образцов торфа из разреза "Тяпка" (ортогональная диаграмма, стереограмма, кривая размагничивания) в географической системе координат. Цифрами на ортогональной диаграмме и стереограмме показаны шаги магнитной чистки (в мТл).

переменного магнитного поля (H) 100 мТл. С целью устранения влияния вязкой компоненты намагниченности для расчета вариаций геомагнитного поля (построения зависимостей Dec и Inc от возраста) использовались значения измеренного вектора намагниченности при величине H = 60 мТл (56% образцов, рис. 2 а, г); в случае полного размагничивания образца при данном значении поля, при H = 40 мТл (28% образцов, рис. 2 б, д); в случае неполного размагничивания — при H = 100 мТл (16% образцов, рис. 2 в, е).

Оценка относительной палеонапряженности геомагнитного поля проводилась по методу Багиной-Петровой [7, 9], суть которого заключается в сравнении кривых разрушения переменным магнитным полем естественной остаточной намагниченности (NRM) и созданной на этом же образце

идеальной (безгистерезисной) остаточной намагниченности (ARM). Отношение NRM/ARM в интервале переменных магнитных полей, где их коэрцитивные спектры совпадают (черные кружки, по которым построена прямая линия на рис. 3), равно отношению  $Ha/H\pi$ , где  $H\pi$  — напряженность постоянного магнитного поля создания ARM — в нашем случае  $H\pi$  = 40 A/м, Ha — палеонапряженность.

Подготовка образцов для микрозондовых исследований и термомагнитного анализа (ТМА) осуществлялась путем их магнитной сепарации. Образец торфа высушивался и измельчался в немагнитной ступке, затем с помощью постоянного магнита ( $Nd_2Fe_{14}B$ ), помещенного в пластиковый пакет, выделялась магнитная фракция.

Глубина (h), см	Номер пробы	Радиоуглеродный возраст, ${}^{14}\mathrm{C}$ л.н.	Калиброванный возраст, кал. л.н. (ВР)
49	ИМКЭС-14С1095	$1765 \pm 67$	1653 +171/_122
95	ИМКЭС-14С1097	$2604 \pm 98$	$2687  {}^{+192}/_{-324}$
141	ИМКЭС-14С1096	$3663 \pm 72$	$3995^{+237}/_{-264}$
195	ИМКЭС-14С1098	$4414 \pm 66$	$5026^{+258}/_{-169}$
247	ИМКЭС-14С1100	$5437 \pm 66$	$6230^{+162}/_{-227}$
297	ИМКЭС-14С1102	$7519 \pm 102$	$8314^{+226}/_{-274}$
345	COAH-7076	$9110 \pm 105$	$10293^{+277}/_{-378}$
393	COAH-7079	$10005 \pm 140$	$11543^{+494}/_{-367}$

Таблица 1. Радиоуглеродный и калиброванный возрасты торфа разреза "Тяпка"

Термомагнитный анализ (определение точки (температуры) Кюри (Tс)) выполнялся на каппамосте MFK-1FA с приставкой CS3. Всего из интервала 0—200 см удалось выделить  $\sim$ 1 г магнитной фракции, смешанной с остатками органики, которую не удалось отделить в ходе магнитной сепарации. Объем фракции позволил выполнить одно определение зависимости  $\varkappa$  от температуры.

Микрозондовые исследования проводились на сканирующем (растровом) электронном микроскопе VEGA 3 LMH ("Tescan", Чехия), оснащенном энергодисперсионным спектрометром X-Max 80 с системой микроанализа AztecTM ("Oxford Instruments", Великобритания). Всего было проанализировано 14 образцов торфа, равномерно распределенных по всей мощности изученного интервала торфяного разреза.

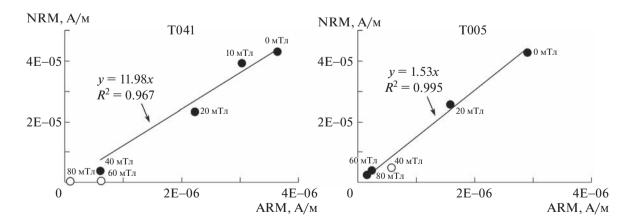
Все вышеперечисленные исследования были выполнены в аналитическом центре (ХИАЦ) Института тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

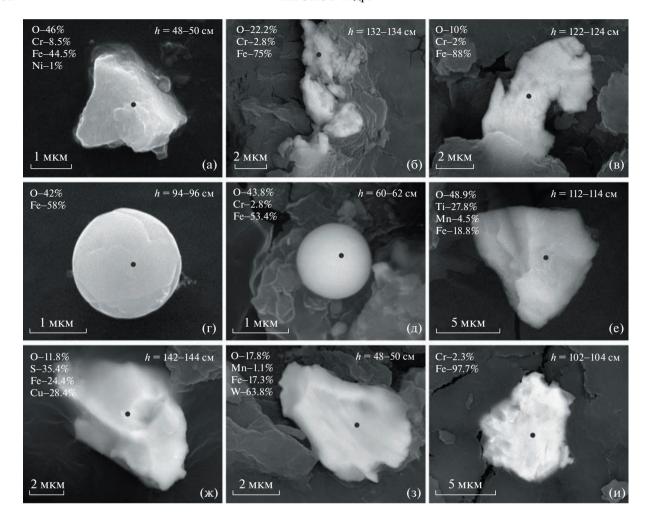
Микрозондовые исследования и термомагнитный анализ. В ходе выполнения исследований установлено, что основными магнитными минералами в изученных образцах торфа являются обломочные частицы магнетита размером от 1 до 10 мкм часто с примесью Cr, реже — Ni (рис. 4 a—в) с  $Tc \sim 580^{\circ}\text{C}$  (рис. 5). В меньшей мере в магнитном ансамбле присутствует гематит с  $Tc \sim 670^{\circ}\text{C}$  (рис. 5), микросферулы магнетита (рис. 4 г, д), титаномагнетит (рис. 4 e).

Также в образцах торфа установлены частицы самородного железа (рис. 4 и), вольфрамита (?) (рис. 4 з) и сульфидов (в основном халькопирита (рис. 4 ж)).

Термомагнитный анализ (зависимость магнитной восприимчивости от температуры) выделенной магнитной фракции из торфа представлен на рис. 5, величина к до нагрева составляла  $1.08 \times 10^{-4}$  ед. СИ. При нагреве от комнатной тем-



**Рис. 3.** Примеры оценки палеонапряженности по образцам торфа из разреза "Тяпка": зависимости естественной остаточной намагниченности (NRM) и созданной на этом же образце идеальной (безгистерезисной) остаточной намагниченности (ARM) в ходе проведения ступенчатой магнитной чистки.



**Рис. 4.** Результаты микрозондового анализа. Состав минералов дан в весовых процентах; h — глубина по разрезу; черным кругом показана точка микрозондового анализа.

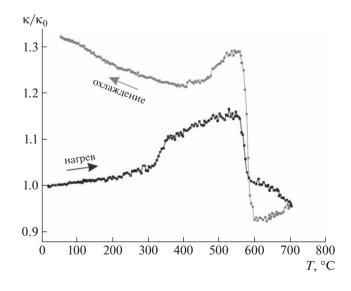
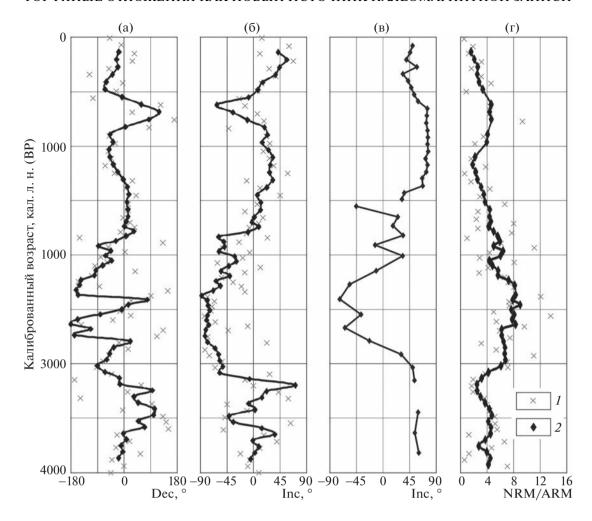


Рис. 5. Результаты термомагнитного анализа (зависимость магнитной восприимчивости от температуры).

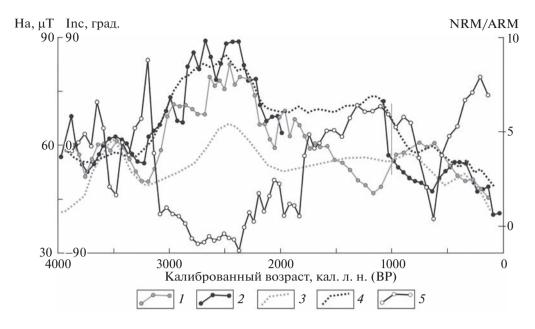


**Рис. 6.** Палеомагнитная характеристика торфяного разреза "Тяпка". а, б, r — зависимости палеомагнитных характеристик торфяных отложений от возраста торфяника: Dec (a), Inc (б), NRM/ARM (относительная палеонапряженность) (r), в — зависимость Inc от возраста, полученная по разрезу "Кия" [6]. Условные обозначения: 1 — исходные значения палеомагнитных характеристик; 2 — сглаженные значения палеомагнитных характеристик методом скользящего среднего по 5 точкам.

пературы до 300°C происходит плавное и незначительное увеличение к примерно на 4.5%. В интервале 320-370°C наблюдается резкое возрастание к на ~16% от начальной, что может быть связано с преобразованием обнаруженных при микрозондовом анализе сульфидов (рис. 4 ж) и образованием в процессе нагрева нового магнетита. Затем при нагреве примерно до 550-560°C снова наблюдается достаточно плавное увеличение к, которое связано с эффектом Гопкинскона возрастанием магнитной восприимчивости магнитных материалов в слабых магнитных полях вблизи их точки Кюри, благодаря резкому уменьшению около этой температуры магнитной анизотропии материала [10]. На кривой нагрева к отчетливо зафиксированы две Tс — магнетитовая  $(\sim 580^{\circ}\text{C})$  и гематитовая ( $\sim 670^{\circ}\text{C}$ ). На кривой охлаждения отчетливо фиксируются точка Кюри в интервале 580-590°C и величина к после нагрева составляет ~1.33 от начальной, что связано с образованием вторичного магнетита за счет распада природных сульфидов железа [4].

Полагаем, что по результатам микрозондового и термомагнитного анализов уверенно можно заключить, что основным магнитным носителем исследованных торфяников является магнетит и, в меньшей степени, гематит.

Петромагнитные и палеомагнитные исследования. Зависимость величины начальной магнитной восприимчивости от возраста исследуемых образцов показана на рис. 1 д. Практически по всему профилю изученного интервала разреза фиксируется отрицательное значение величины к, что свойственно диамагнитным веществам. Измеренная магнитная восприимчивость находится в диапазоне от  $-4.39 \times 10^{-6}$  до  $9.1 \times 10^{-7}$  ед. СИ; среднее значение к составляет  $-2.1 \times 10^{-6}$  ед. СИ.



**Рис. 7.** Сопоставление рассчитанной относительной палеонапряженности по торфяному разрезу "Тяпка" (*I*) с палеонапряженностью, полученной по археомагнитным данным Пиренейского полуострова [5] (*2*), Греции [17] (*3*), Британских островов [13] (*4*). (*5*) Зависимость Inc от возраста торфяника.

На рис. 1 г представлен график изменения величины NRM образцов. Средняя величина NRM торфяников в изученном интервале разреза равна  $1.32 \times 10^{-5}$  А/м. Разброс измеренных значений составляет два порядка — от  $1.91 \times 10^{-7}$  до  $4.32 \times 10^{-5}$  А/м. Наблюдается слабая положительная корреляционная зависимость между измеренными величинами к и NRM.

На рис. 6 а и 6 б представлено поведение склонения (Dec) и наклонения (Inc) вектора намагниченности по глубине разреза.

Вариация значений Dec при осреднении методом скользящего среднего (осреднение проводилось по 5 точкам полного вектора единичных NRM) по изученному интервалу разреза весьма велика — от  $-179^{\circ}$  до  $+119^{\circ}$  (рис. 6 а). Аналогичным образом можно описать поведение Inc: вариации наклонения намагниченности составляют от  $+70^{\circ}$  до  $-88^{\circ}$ .

На графиках "Dec-возраст" и "Inc-возраст" можно выделить три интервала: верхний, средний и нижний (рис. 6 а, б). Верхний интервал приурочен к горизонту 0—55 см (0—1788 кал. л.н). В нем хорошо заметен "аномальный" участок с отрицательными значениями Inc и отличными от современных значениями Dec. Мощность торфяной залежи с записью "аномального" участка составляет 8 см, что соответствует временному диапазону от 828 до 552 кал. л.н. Без учета "аномального" участка вариации значений Dec и Inc в верхнем интервале составляют 67° (от —50° до 17°) и 60° (от —5° до 55°) при средних значениях —15° и 24° соответственно. Среднее значение Dec в

верхнем интервале близко к современному (—13°). Однако стоит отметить, что среднее значение Inc образцов верхнего интервала разреза отличается от наклонения геомагнитного поля в месте отбора проб (+68°). Вероятно, намагниченность в изученном торфяном разрезе, по аналогии с большинством осадочных пород, обладает эффектом занижения наклонения намагниченности, а количество шагов размагничивания не позволяет в полной мере применить метод компонентного анализа, способный более точно выделить первичный палеомагнитный сигнал.

Средний интервал выделяется в горизонте 57—109 см (1833—3083 кал. л.н.). Вариации значений Dec в данном интервале составляют порядка  $250^{\circ}$  (от  $-179^{\circ}$  до  $78^{\circ}$ ) при среднем значении  $-78^{\circ}$ , которое существенно отличается от современного. Значения Inc в данном интервале отрицательные: от  $-88^{\circ}$  до  $-29^{\circ}$  при среднем значении  $-70^{\circ}$ .

Нижний интервал выделяется в горизонте 111-143 см (3139-4033 кал. л.н.). В нем выделяется "аномальный" участок, аналогичный установленному в верхнем интервале, с отрицательными значениями Іпс и отличными от современных значениями Dec. Мощность "аномального" участка составляет 6 см, что соответствует 170 годам (от 3535 до 3365 кал. л.н). Среднее значение Dec в нижнем интервале, без учета "аномального" участка, близко к современному и составляет 3° при вариациях от  $-32^{\circ}$  до  $100^{\circ}$ . Среднее значение Inc близко к верхнему интервалу и составляет  $32^{\circ}$  при вариациях от  $-10^{\circ}$  до  $68^{\circ}$ .

Расчет относительной палеонапряженности. В результате исследований, описанных в методическом разделе настоящей работы, построена зависимость "(NRM/ARM) – возраст", определяющая относительную напряженность магнитного поля на момент образования слоев торфяника (рис. 6 г). Отношение NRM/ARM рассчитывалось в интервале переменных магнитных полей, где коэрцитивные спектры естественной и идеальной остаточной намагниченности совпадают (рис. 3, черные кружки). Полученная зависимость имеет хорошую сходимость с расчетами палеонапряженности по археомагнитным данным Пиренейского полуострова [5] (рис. 7), а также имеет схожее поведение с кривыми палеонапряженности, полученными по археомагнитным данным Греции и Британских островов [13, 17].

Сходный характер полученных данных по относительной палеонапряженности геомагнитного поля в различных регионах Евразии позволяет сделать заключение о синхронности изменения напряженности магнитного поля Земли (МПЗ), по крайней мере, от побережья Пиренейского полуострова [5]) до побережья Охотского моря (настоящая работа), а также доказывает магнитную природу палеомагнитной записи, установленной в торфах. Не менее важно то, что в одном разрезе становится возможным сопоставить поведение угловых характеристик геомагнитного поля и его напряженности за последние 4000 лет.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно ([8, 16] и др.) около 2700—2500 лет назад произошел экскурс геомагнитного поля "Этруссия". Данный экскурс был определен по осадочным породам и археологическим находкам более чем в 15 различных регионах северного полушария Земли (Аляска, Урал, северная Швеция, Туркменистан, Украина, Желтое море, Балтика, Карелия, Сибирь и др.) [16], а также по торфяному разрезу "Кия" (рис. 6 в) [6].

Принято считать, что экскурсы магнитного поля происходят на фоне понижения напряженности поля [11]. Однако имеются литературные данные, что экскурс "Этруссия" происходил на фоне повышенных значений напряженности геомагнитного поля [8].

Выделенный в торфяном разрезе "Тяпка" средний интервал на зависимостях "Dec—возраст" и "Inc-возраст" с продолжительностью 1250 лет (1833—3083 кал. л.н.) имеет отрицательные значения Inc ( $-70^{\circ}$ ) и отличные от современных значения Dec =  $282^{\circ}$ . Схожий по продолжительности и временному диапазону интервал был установлен в торфяных отложениях разреза "Кия" (рис. 6 в) [6], что дополнительно доказывает магнитную природу установленной палеомагнитной анома-

лии. Данный интервал, по всей вероятности, отражает экскурс МПЗ "Этруссия".

Полученные данные по палеонапряженности и направлению геомагнитного поля позволяют "образец в образец" сопоставить поведение главных характеристик МПЗ во время данного экскурса (рис. 7):

- 1. Синхронно со временем начала экскурса "Этруссия" (3083 кал. л.н.) напряженность МПЗ стала возрастать и  $\sim$  за 100 лет увеличилась на 40% (рис. 7).
- 2. Далее, на протяжении около 800 лет (до 2200 кал. л.н) северный магнитный полюс (СМП) находился в южном полушарии, скорость его широтного перемещения снизилась и имела близкий к хаотичному характер. Наряду с этим напряженность поля сохранялась относительно высокой и менялась в незначительных пределах (рис. 7).
- 3. В следующие 300—400 лет (2200—1833 кал. л.н) напряженность МПЗ начала снижаться (рис. 7). В конце данного временного интервала (~1800 кал. л.н.) СМП достигает своих современных широт. Это время можно считать окончанием экскурса МПЗ "Этруссия". Необходимо отметить, что погрешность полученных возрастных датировок, и, соответственно, приводимых в работе временных рубежей палеомагнитных аномалий, установленных в торфяном разрезе, составляет в среднем ±200—300 лет (табл. 1).

Важно заметить, что существует связь между экскурсами геомагнитного поля и климатом на планете. В работе [16] отмечено, что экскурс "Этруссия" происходил одновременно с глубоким минимумом солнечной активности. Как следствие, в это время увеличились зональная циркуляция и облачность, что привело к похолоданию климата. Похолодание климата в интервале 2000—3000 лет назад фиксируется различными методами во многих регионах планеты — Восточная Азии, Европа, Африка, Северная Америка и другие ([1, 12, 19] и др.). Более того, данные о похолодании около 2500 лет назад получены и по результатам исследований торфяников Приамурья [1].

В этой связи обращают на себя внимание "аномальные" участки, установленные в верхнем и нижнем интервалах на зависимостях "Dec—возраст" и "Inc—возраст" (рис. 6 а, б). Данные участки имеют меньшую, по сравнению экскурсом "Этруссия", продолжительность (~150—300 лет), но при этом происходят, по аналогии с установленным экскурсом, на фоне повышенных значений МПЗ (сопоставление кривых палеонапряженности и Inc по торфам, рис. 7).

Учитывая предполагаемую взаимосвязь вариаций МПЗ и климата, справедливо заметить, что "аномальный" участок с возрастом 828—552 кал. л.н приходится на исторический период, характеризуемый многими исследователями как "малый

ледниковый период" (XIV—XIX вв.). Однако вопрос изучения "аномальных" участков будет рассмотрен в будущем, после изучения дополнительных торфяных разрезов, в том числе с целью обнаружения аналогичных интервалов.

#### выводы

Проведенные исследования позволяют заключить, что:

- 1. Основным носителем намагниченности в исследованном интервале торфяного разреза "Тяпка" является магнетит и, в меньшей степени, гематит.
- 2. Торфяные отложения являются перспективным объектом для изучения вековых вариаций геомагнитного поля, в том числе и экскурсов в голошене.
- 3. Начало геомагнитного экскурса "Этруссия" можно отнести к интервалу 3.1—3.0, а его завершение к интервалу 1.9—1.8 тыс. кал. л.н; длительность экскурса составляла ~1200 лет.
- 4. Впервые по торфяным отложениям получены значения относительной палеонапряженности, свидетельствующие, что экскурс "Этруссия" происходил на фоне повышенных значений напряженности магнитного поля Земли.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность и благодарность анонимному рецензенту рукописи, чьи замечания и предложения существенно способствовали улучшению качества представляемого материала.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-00083, https://rscf.ru/project/23-27-00083/.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Базарова В.Б., Климин М.А., Копотева Т.А.* Голоценовая динамика восточноазиатского муссона в Нижнем Приамурье // География и природные ресурсы. 2018. № 3. С. 124—133.
- 2. Бахмутов В.Г. Магнитостратиграфия плейоцена: современное состояние, проблемы и перспективы исследований. https://geography.lnu.edu.ua/wp-content/uploads/2017/11/Bahmutov.pdf
- Краткая история и современное состояние геомагнитных исследований в Институте физики Земли Российской академии наук: сб. статей / под ред. С.П. Бурлацкой, А.Н. Диденко, З.В. Шароновой. М.: ИФЗ РАН, 2004. 188 с.
- 4. Минюк П.С., Тюкова Е.Э., Субботникова Т.В., Казанский А.Ю., Федотов А.П. Термокаппаметрия

- природных сульфидов железа Северо-Востока России // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 4. С. 601—614.
- 5. *Начасова И.Е., Акимова С.В.* Вариации напряженности геомагнитного поля на Пиренейском п-ове в последние тысячелетия // Физика Земли. 2015. № 5. С. 100—106.
- 6. Песков А.Ю., Крутикова В.О., Захарченко Е.Н., Чаков В.В., Климин М.А., Каретников А.С., Диденко А.Н. Геохимия и магнетизм торфяников междуречья рек Хор и Кия, Сихотэ-Алинь (предварительные данные) // Тихоокеанская геология. 2020. Т. 39. № 2. С. 79–89.
- 7. *Петрова Г.Н., Багина О.А.* О безнагревном методе определения напряженности древнего геомагнитного поля // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1976. № 4. С. 54—62.
- 8. *Петрова Г.Н., Нечаева Т.Б., Поспелова Г.А.* Характерные изменения геомагнитного поля в прошлом. М.: Наука, 1992. 175 с.
- 9. *Печерский Д.М.* Петромагнетизм и палеомагнетизм. М.: Наука, 1985. 128 с.
- 10. *Печерский Д.М., Диденко А.Н.* Палеозойский океан: петромагнитная и палеомагнитная информация о его литосфере. М.: ОИФЗ РАН, 1995. 298 с.
- Поспелова Г.А. О геомагнитных экскурсах // Физика Земли. 2002. № 5. С. 30–41.
- 12. Barber K., Langdon P. Testing the paleoclimatic signal from peat bogs temperature or precipitation forcing? / ESFHOLIVAR International Conference: Past climate variability through Europe and Africa. Abstr. 2001. P. 58
- 13. Batt C.M., Brown M.C., Clelland S.-J., Korte M., Linfond P., Outram Z. Advances in archaeomagnetic dating in Britain: New data, new approaches and a new calibration curve // Journal of Archaeological Science. 2017. V. 85. P. 66–82.
- Channell J.E.T., Singer B.S., Jicha B.R. Timing of Quaternary geomagnetic reversals and excursions in volcanic and sedimentary archives // Quaternary Science Reviews. 2020. V. 228. 106114. https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2019.106114
- Chou Y.-M., Jiang X., Liu Q., Hu H.-M., Wu Ch.-Ch., Liu J., Jiang Zh., Lee T.-Q., Wang C.-C., Song Y.-F., Chiang C.-C., Tan L., Lone M.A., Pan Y., Zhu R., Ha Y., Chou Y.-C., Tan A.-H., Roberts A.P., Zhao X., Shen C.-C. Multidecadally Resolved Polarity Oscillations during a Geomagnetic Excursion. Proceedings of the National Academy of Sciences. 2018. V. 115 (36). P. 8913–8918. https://doi.org/10.1073/pnas.1720404115
- 16. Dergachev V.A., Raspopov O.M., Geel B., Zaitseva G.I. The 'Sterno-Etrussia' geomagnetic excursion around 2700 BP and changes of solar activity, cosmic ray intensity, and climate // Radiocarbon. 2004. V. 46. № 2. P. 661–681.
- 17. De Marco E., Spatharas V., Gormez-Paccard M., Chauvin A., Kondopoulou D. New archaeointensity results

- from archaeological sites and variation of the geomagnetic field intensity for the last 7 millennia in Greece // Physics and Chemistry of the Earth. 2008. V. 33 (6). P. 578–595.
- 18. Gavriushkin D.A., Pasenko A.M., Veselovskiy R.V., Rud'ko D.V. Geomagnetic excursion record preserved
- in the speleothem from western Caucasus: first data. Geodynamics & Tectonophysics. 2022. V. 13 (2).
- 19. Schilman B., Bar-Matthews M., Almogi-Labin A., Luz B. Global climate instability reflected by eastern Mediterranean marine records during the Late Holocene // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2001. V. 176. P. 157–176.

## PEAT DEPOSITS AS A NEW SOURCE OF PALEOMAGNETIC RECORDS IN THE HOLOCENE AS EXEMPLIFIED BY THE ETRUSSIA EXCURSION

A. Yu. Peskov<sup>a,#</sup>, Corresponding Member of the RAS A. N. Didenko<sup>a,b</sup>, A. S. Karetnikov<sup>a</sup>, M. A. Klimin<sup>c</sup>, M. V. Arkhipov<sup>a</sup>, N. V. Kozhemyako<sup>a</sup>, and A. I. Tikhomirova<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Kosygin Institute of Tectonics and Geophysics, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, Russian Federation
 <sup>b</sup> Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
 <sup>c</sup> Institute of Water and Ecology Problems, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, Russian Federation
 <sup>#</sup> E-mail: peskovitig@vandex.ru

The paper presents the results of microprobe, paleomagnetic and rock magnetic studies on peats from the Tyapka peat section (Khabarovsk region) formed 4 thousand years. Alternating field demagnetization of peats yielded a horizon of 57–109 cm (1833–3083 cal. BP) with negative inclination values of the magnetization vector, which corresponds to the geomagnetic Etrussia excursion. Obtaining relative paleointensity estimates for peats was pioneered, which are consistent with the literature archeomagnetic data for the western part of Eurasia. It was found that the Etrussia excursion took place against the background of increased values of the Earth's magnetic field, and its duration was ~ 1200 years.

Keywords: paleomagnetism, peat, geomagnetic field excursion, relative paleointensity, Priamurye

#### **———** ОКЕАНОЛОГИЯ **——**

УЛК 550.72

### ОЦЕНКА ПОТОКА МЕТАНА СО ДНА КАРСКОГО МОРЯ

© 2023 г. С. А. Воропаев<sup>1,\*</sup>, В. С. Севастьянов<sup>1</sup>, Н. В. Душенко<sup>1</sup>, А. Л. Брюханов<sup>1,2</sup>

Представлено академиком РАН М.Я.Маровым 28.04.2023 г. Поступило 28.04.2023 г. После доработки 15.05.2023 г. Принято к публикации 16.05.2023 г.

В экспедиции на НИС "Академик Мстислав Келдыш" (81-й рейс) в 2020 г. был отобран обширный материал, представляющий собой колонки донных отложений глубиной до 6 м в Карском море. После литологического описания колонок были отобраны с разных горизонтов пробы осадка для дегазации поровых газов. Выделенные газовые пробы анализировали на содержание основных газов — метана ( $\mathrm{CH_4}$ ), углекислого газа ( $\mathrm{CO_2}$ ) и легких углеводородов. Изучены характерные особенности изменения содержания  $\mathrm{CH_4}$  и  $\mathrm{CO_2}$  с глубиной донного осадка на станции 6879 (шельф Карского моря). Построена модель диффузии газа с учетом биохимических реакций метаногенеза и окисления метана. Скорость образования метана можно оценить величиной  $\mathrm{J} \approx 3 \times 10^{-10}$  мкг сек $^{-1}$  л $^{-1}$  (на литр осадка). Коэффициент скорости потребления метана микроорганизмами —  $\mathrm{K} \approx 0.5 \times 10^{-10}$  сек $^{-1}$ . Поток метана с поверхности дна Карского моря в районе станции 6879 составляет  $\mathrm{q} \approx 3.47 \times 10^{-1}$  мкл м $^{-2}$  год $^{-1}$ .

*Ключевые слова:* метаногенез, морские осадки, Арктический шельф, Карское море, анаэробные микроорганизмы, диффузия газов

DOI: 10.31857/S2686739723600832, EDN: ILHDTP

Вопрос происхождения и распределения газов в слое морских осадков на континентальном шельфе российской Арктики представляет большой интерес как для практических целей разведки запасов углеводородов, так и для понимания общих биогеохимических процессов в системе шельф-море-атмосфера, влияющих на климат нашей планеты [1]. Несмотря на обилие данных по морям других регионов, результатов исследований донных осадков непосредственно арктических морей довольно мало. В частности, это связано с труднодоступностью экспериментального материала для анализа газов in situ и особыми условиями морских экспедиций. Из исследований последнего времени можно выделить статью [2], в которой проводили детальный анализ биогеохимических процессов Карского моря. В статье [3] были рассмотрены геология Карского моря и связанный с ней углеводородный потенциал, а в статье [4] – комплексный анализ факторов эмиссии газа в море Лаптевых.

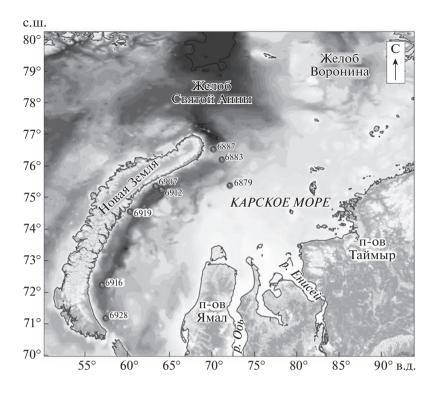
Несмотря на проведенные исследования органического вещества (ОВ) и поровых газов, выделенных из осадков арктических морей, до сих пор процессы образования поровых газов в морских осадках остаются малоизученными. Известно, что в верхних окисленных горизонтах донных осадков протекают аэробные процессы, а в нижних восстановленных – анаэробные, в которых СН<sub>4</sub> и СО<sub>2</sub> являются конечными продуктами разложения ОВ. Сбор необходимого экспериментального материала проводился сотрудниками лаб. геохимии углерода им. Э.М. Галимова ГЕОХИ РАН в рамках экспедиций на НИС "Академик Мстислав Келдыш" (81-й рейс, 2020 г.) в Карском море (рис. 1). Целью настоящей работы является оценка потока метана со дна Карского моря на основе полученных данных.

Был отобран обширный материал, представляющий собой колонки донных отложений глубиной до 6 м от поверхности морского дна [5]. После литологического описания колонок были отобраны с разных горизонтов пробы осадка для дегазации поровых газов. Выделенные газовые пробы анализировали на содержание основных газов — метана  $(CH_4)$ , углекислого газа  $(CO_2)$  и легких углеводородов. Впоследствии на основе полученных экспериментальных данных по вертикальному профилю распределения газов в колонках морских осадков будет построена карта распределения потоков метана и  $CO_2$  со дна Кар-

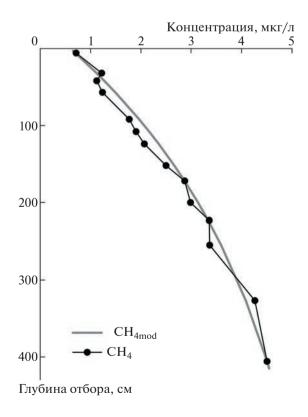
<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, биологический факультет, Москва, Россия

 $<sup>\</sup>hbox{\it $^*E$-mail: voropaev @geokhi.ru}$ 



**Рис. 1.** Станции пробоотбора донных осадков в 81-м рейсе НИС "Академик Мстислав Келдыш" в 2020 г. в Карском море (масштаб 1:10000000).



**Рис. 2.** Распределение метана с глубиной донного осадка на станции 6879 Карского моря и модельная функция,  $CH_{4mod}$ .

ского моря. В частности, на рис. 2 представлен характер изменения концентрации  $CH_4$  с глубиной донного осадка на станции 6879. Данное место была выбрано для анализа газов как типичное для шельфа Карского моря, вдали от эстуариев крупных рек.

В зависимости от геохимических условий в соответствующих биотопах микробные процессы сульфатредукции и метаногенеза могут идти как параллельно, так и конкурировать друг с другом. Например, при образовании СН<sub>4</sub> путем декарбоксилирования ацетата ацетокластическими метаногенами процессы сульфатредукции и метаногенеза могут идти параллельно. Конкуренция возникает, если метаногены осуществляют восстановление СО<sub>2</sub> водородом, а количество сульфат-ионов в окружающей среде достаточно для развития сульфатредукторов и образования ими сероводорода [6, 7]. Углекислый газ в анаэробных условиях редко является лимитирующим фактором, поскольку он непрерывно образуется в реакциях брожения сопутствующими бактериями [8]. Сульфатредукторы способны расти при более низких концентрациях водорода (процесс диссимиляционной сульфатредукции, т.е. сульфатного дыхания, энергетически выгоднее метаногенеза) и использовать более широкий набор субстратов в качестве доноров электронов, чем метаногены [9, 10]. Известно, что в анаэробных условиях может происходить окисление метана консорциумами метанотрофных архей из групп ANME-1, -2, -3 и сульфатредуцирующих бактерий [11, 12], но биохимия данного процесса и факторы, контролирующие скорость анаэробного окисления метана, пока изучены недостаточно. Также показана возможность протекания данного процесса, сопряженного с нитратредукцией [13].

Схематично вышеперечисленные биохимические реакции с участим микроорганизмов можно выразить следующим образом:

• Органокластическая сульфатредукция:

$$CH_2O(NH_3)_n + 0.5SO_4^{2-} + nCO_2 + nH_2O \rightarrow$$
  
  $\rightarrow (1+n)HCO_3^- + 0.5H_2S + nNH_4^+$  (1)

• Метаногенез:

$$CH_2O(NH_3)_n + nH^+ \rightarrow 0.5CO_2 + 0.5CH_4 + nNH_4^+(2)$$

• Анаэробное окисление метана, сопряженное с сульфатредукцией:

$$CH_4 + SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + HCO_3^- + H_2O,$$
 (3)

где n характеризует степень разложения погребенного органического вещества ( $\Pi$ OB).

Вертикальный профиль распределения газов и ПОВ в колонке осадков можно описать следующей полной 1D-моделью, считая, что нет латерального переноса.

Для газов:

$$\frac{\Phi(x)\partial C_{i}(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial \left[\Phi(x)D_{i}(x)\frac{\partial C_{i}(x,t)}{\partial x}\right]}{\partial x} - \frac{\partial \left(\Phi(x)v(x)C_{i}(x,t)\right)}{\partial x} + \Phi(x)\sum R(x,t).$$
(4)

Для погребенного органического вещества ( $\Pi OB$ ):

$$\frac{(1-\Phi(x))\partial O(x,t)}{dt} = \frac{\partial ((1-\Phi(x))w(x)O(x,t))}{dx} + (1-\Phi(x))\sum R(x,t),$$
(5)

где x (см) — глубина от поверхности осадка, t (год) — время,  $\Phi(x)$  — пористость,  $D_i$  (см² год¬¹) — коэффициент диффузии i-компонента (газа) в осадке,  $C_i$  (мкМ см¬³) — концентрация i-компонента (газа), O — концентрация ПОВ (сухой вес, вес. %) в осадке, v (см год¬¹) — скорость накопления осадка, w (см год¬¹) — скорость захоронения ПОВ в осадке,  $\Sigma R$  — сумма биохимических реакций (1)—(3). В наиболее простом варианте, при постоянных  $\Phi$  и v, уравнение (4) для метана может быть представлено в виде  $C = C(CH_4)$ :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{D\partial^{2}(C(x,t))}{\partial^{2}x} - \frac{v\partial(C(x,t))}{\partial x} + \frac{dC(x,t)}{dt_{\text{biol}}}.$$
 (6)

Обычно предполагается, что микробное потребление или образование химических соединений в поровой воде осадка — это реакции первого порядка по отношению к ПОВ, подвергающемуся разложению. В связи с этим можно предложить для потребления метана выражение:

$$\frac{dC(x,t)}{dt_{cons}} = -KC(x,t),\tag{7}$$

где K — коэффициент скорости потребления метана (год $^{-1}$ ). В постоянно установившихся условиях протока синтез метана происходит с постоянной скоростью (J), обусловленной балансом поступления питательных веществ и временем удвоения числа клеток (временем генерации), т.е. можно принять:

$$\frac{dC(x,t)}{dt_{\text{prod}}} = J, \quad J = \text{Const.}$$
 (8)

Суммарно вклад микроорганизмов в содержание метана можно выразить в виде:

$$\frac{dC(x,t)}{dt_{\text{biol}}} = J - KC(x,t). \tag{9}$$

Устоявшееся, не зависящее от времени, вертикальное распределение метана в осадке описывается уравнением:

$$\frac{Dd^{2}C(x)}{d^{2}x} - \frac{vdC(x)}{dx} + J - KC(x) = 0.$$
 (10)

В общем виде уравнение (10) можно переписать как:

$$\frac{Ad^{2}f(x)}{d^{2}x} + \frac{Bdf(x)}{dx} + L + f(x) = 0,$$
 (11)

где A, B и L = Const. Замена  $f^*(x) = L + f(x)$  переводит (11) к более простому виду:

$$\frac{Ad^2f^*(x)}{d^2x} + \frac{Bdf^*(x)}{dx} + f^*(x) = 0.$$
 (12)

Подстановка  $f^*(x) = E \exp(-Rx)$  позволяет получить для R следующее квадратное уравнение:

$$AR^2 - BR + 1 = 0, (13)$$

где E = Const и определяется граничным условием при x = 0; E = L + f(0).

Если  $C = C_0$  — это содержание метана у поверхности осадка (x = 0), и  $C \to C_a$  при  $x \to \infty$  (рис. 2), то решение (10) с учетом (11)—(13) можно представить в виде:

C(2000 z - 1)	Горизонт донного осадка (см)						
$C$ (мкг л $^{-1}$ )	6	92	172	223	327	406	
C(x)	0.715	1.795	2.874	3.361	4.268	4.510	
$C(x)_{\text{mod}}$	0.702	1.968	2.872	3.340	4.088	4.512	
$\Delta = ( C(x)_{\text{mod}} - C(x) /C(x)) \times 100\%$	1.818%	9.638%	0.070%	0.625%	4.217%	0.044%	

**Таблица 1.** Значения модельной функции  $C(x)_{\text{mod}}$  для станции 6879 Карского моря

$$C(x) = \left(C_0 - \frac{J}{K}\right) \exp\left(-Rx\right) + J/K,$$
где  $R = -\frac{v}{2D} + \sqrt{\left(\frac{v}{2D}\right)^2 + \frac{K}{D}},$  (14)

при малых скоростях накопления  $v/D \to 0$ ,  $R \to \sqrt{K/D}$ . Известно, что в районе отбора колонки станции 6879 идет сильное течение на северо-восток, вдоль склона континентального шельфа. Снос материала осадков является аргументом в пользу сделанного приближения.

Величина  $R^{-1}$ , т.е. обратная  $\sqrt{K/D}$ , имеет размерность длины и представляет собой шкалу ( $e^{-1}$ ) интервал), заданную соотношением диффузии и потребления метана. Эта длина представляет собой глубину горизонта осадка, на которой коншентрация метана составляет ≈63% (1  $-e^{-1}$ ) от асимптотического значения,  $C_a$ . Если принять  $C_a = J/K \approx 6$  мкг л<sup>-1</sup> для станции 6879, то  $1/\sqrt{K/D} \approx$ ≈ 315 см. Оценки, проведенные для диффузии метана в соленой поровой воде в морских осадках [14], дают величину  $D \approx 4.6 \times 10^{-6} \,\mathrm{cm}^2 \,\mathrm{c}^{-1}$ . Тогда коэффициент скорости потребления метана микроорганизмами ( $\hat{K}$ ) можно оценить, как  $K \approx 0.5 \times$  $\times 10^{-10} \,\mathrm{c}^{-1}$ ;  $J \approx 3 \times 10^{-10} \,\mathrm{MKr} \,\mathrm{c}^{-1} \,\mathrm{n}^{-1}$ . B 1970–1980 fg. были проведены обширные геологические исследования морских осадков у побережья Северной Америки [15]. В частности, у юго-восточного побережья в Мексиканском заливе для анаэробных осадков на глубине 200 м была получена величина  $K = 5 \times 10^{-10} \text{ c}^{-1}$ . Полученный нами для донных осадков в Карском море коэффициент скорости потребления метана (К) примерно в 10 раз ниже, чем в Мексиканском заливе, что является вполне объяснимым, учитывая существенно более низкие скорости осаждения и поступления органического углерода в морях Арктики, а также более низкие температуры воды и донных осадков.

Итоговая модельная функция, описывающая распределение метана для станции 6879, имеет вид:

$$C(x)_{\text{mod}} = 6 - 5.4 \exp\left(-\frac{x}{315}\right),$$
 (15)

где x — глубина осадка в см, C в мкг л<sup>-1</sup>.

Сравнение значений  $C(x)_{mod}$  с экспедиционными измерениями показаны в табл. 1.

С помощью выражения (16):

$$q = \frac{DdC(x)_{\text{mod}}}{dx}, \quad x = 0$$
 (16)

можно оценить поток метана со дна моря как  $q \approx 7.9 \times 10^{-11}$  (мкг см $^{-2}$  с $^{-1}$ ) или  $q \approx 3.47 \times 10^{-1}$  (мкл м $^{-2}$  год $^{-1}$ ). Тогда при площади Карского моря, составляющей 893 400 км $^2$ , общий средний поток метана с его дна можно оценить как  $\approx 22$  тонн год $^{-1}$ .

Построенная модель, несмотря на ряд упрощений, позволяет тем не менее правильно описать ряд особенностей распределения метана в донных осадках Карского моря. Таким образом, актуальным представляется построение более детальных моделей образования и эволюции газовых потоков в морских осадках при развитии в них сложных сообществ микроорганизмов различных физиологических групп.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Etheridge, D.M., Steele L.P., Francey R.J., Langenfields R.L. Atmospheric methane between 1000 A.D. and present: evidence of anthropogenic emissions and climatic variability // Journal of Geophysical Research. 1998. V. 103. № D13. P. 15979—15993.
- 2. Галимов Э.М., Кодина Л.А., Степанец О.В., Коробейник Г.С. Биогеохимия Российской Арктики. Карское море. Результаты исследований по проекту SIRRO 1995—2003 гг. // Геохимия. 2006. № 11. С. 1139—1191.
- 3. Вержбицкий В.Е., Косенкова Н.Н., Ананьев В.В., Малышева С.В., Васильев В.Е., Мурзин Р.Р., Комиссаров Д.К., Рослов Ю.В. Геология и углеводородный потенциал Карского моря // Oil & Gas Journal Russia. 2012. № 1—2. С. 48—54.
- 4. Богоявленский В.И., Казанин А.Г., Кишанков А.В., Казанин Г.А. Дегазация Земли в Арктике: комплексный анализ факторов мощной эмиссии газа в море Лаптевых // Арктика: экология и экономика. 2021. Т. 11. № 2. С. 178—194.

- 5. Севастьянов В.С., Федулова В.Ю., Кузнецова О.В., Наймушин С.Г., Душенко Н.В., Федулов В.С., Кривенко А.П., Малова А.И., Ткаченко Е.А. Особенности распределения  $\mathrm{CH_4}$  и  $\mathrm{CO_2}$  в осадках Арктических морей // Геохимия. 2023. Т. 68. № 2. С. 163—172
- 6. Федоров Ю.А., Тамбиева Н.С., Гарькуша Д.Н., Хорошевская В.О. Метан в водных экосистемах. Ростов на Дону: Ростиздат, 2007. 330 с.
- 7. Hoehler T.M., Alperin M.J., Albert D.B., Martens C.S. Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment: evidence for a methanogensulfate reducer consortium // Global Biogeochemical Cycles. 1994. V. 8. № 4. P. 451–463.
- 8. *Liu Y., Whitman W.B.* Metabolic, phylogenetic, and ecological diversity of the methanogenic archaea // Annals of the New York Academy of Sciences. 2008. V. 1125. № 1. P. 171–189.
- 9. Thauer R.K., Kaster A.K., Seedorf H., Buckel W., Hedderich R. Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation // Nature Reviews Microbiology. 2008. V. 6. № 8. P. 579–591.

- Liamleam W., Annachhatre A.P. Electron donors for biological sulfate reduction // Biotechnology Advances. 2007. V. 25. № 5. P. 452–463.
- 11. *Keller M.D., Bellows W.K., Guillard R.R.* Dimethylsul-fide production in marine phytoplankton. In: Biogenic sulfur in the environment. (Eds. Saltzman E.S., Cooper W.J.). Washington, D.C.: American Chemical Society, 1989. P. 167–182.
- 12. *Knittel K., Boetius A.* Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process // Annual Review of Microbiology. 2009. V. 63. P. 311–334.
- Raghoebarsing A.A., Pol A., van de Pas-Schoonen K.T., Smolders A.J., Ettwig K.F., Rijpstra W.I., Schouten S., Damsté J.S., Op den Camp H.J., Jetten M.S., Strous M. A microbial consortium couples anaerobic methane oxidation to denitrification // Nature. 2006. V. 440. № 7086. P. 918–921.
- 14. *Li Y.H.*, *Gregory S*. Diffusion of ions in seawater and in deep-sea sediments // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1974. V. 38. № 5. P. 703–714.
- 15. *Bernard B.B.* Methane in marine sediments // Deep Sea Research Part A: Oceanographic Research Papers. 1979. V. 26. № 4. P. 429–443.

## ESTIMATION OF METHANE FLOW FROM THE BOTTOM OF THE KARA SEA

S. A. Voropaev<sup>a,#</sup>, V. S. Sevastyanov<sup>a</sup>, N. V. Dushenko<sup>a</sup>, and A. L. Bryukhanov<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: voropaev@geokhi.ru

Presented by academician of the RAS M.Ya. Marov April 28, 2023

During the expedition on the R/V "Akademik Mstislav Keldysh" (81st cruise) in 2020, extensive material was selected, representing columns of bottom sediments up to 6 meters deep in the Kara Sea. After lithological description of the columns, sediment samples were taken from different horizons for degassing of pore gases. The extracted gas samples were analyzed for the content of the main gases — methane (CH<sub>4</sub>), carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and light hydrocarbons. The characteristic features of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> content changes with depth of bottom sediment at station 6879 (Kara Sea shelf) were studied. A model of gas diffusion was constructed taking into account the biochemical reactions of methanogenesis and methane oxidation. The rate of methane formation can be estimated by the value  $J \approx 3 \times 10^{-10} \, \mu \text{g sec}^{-1} \, \text{L}^{-1}$  (per liter of sediment). The rate coefficient of methane consumption by microorganisms is  $K \approx 0.5 \times 10^{-10} \, \text{sec}^{-1}$ . The methane flux from the bottom surface of the Kara Sea near station 6879 is  $q \approx 3.47 \times 10^{-2} \, \mu \text{L m}^{-1} \, \text{year}^{-1}$ .

Keywords: methanogenesis, marine sediments, Arctic shelf, Kara Sea, anaerobic microorganisms, gas diffusion

#### **——— ПРОБЛЕМЫ ВОД СУШИ**

УЛК 556.11

### ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ДИНАМИКИ В ДВУМЕРНОМ ТУРБУЛЕНТНОМ ПОТОКЕ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

© 2023 г. Член-корреспондент РАН В. И. Данилов-Данильян $^{1,*}$ , О. М. Розенталь $^1$ 

Поступило 06.05.2023 г. После доработки 10.05.2023 г. Принято к публикации 12.05.2023 г.

Непостоянство состава и свойств природных вод, создающее многочисленные трудности водопользования, далеко не всегда можно объяснить влиянием внешних воздействующих факторов, таких как выветривание или вышелачивание пород, смена фаз водного режима и т.д. В особенности это касается субсуточной и субчасовой вариабельности качества, причиной которых могут быть сложные, неизвестные ранее динамические гидрохимические процессы. Такой вывод следует из приведенных в работе результатов исследования мутности и водородного показателя природной воды, полученных с повышенной частотой измерений. Эти результаты свидетельствуют о существовании квазициклического изменения контролируемых показателей с различными периодами, от ежеминутных до суточных. Исследование данных наблюдений позволяет сделать предположение о том, что в этом случае гидрохимическая динамика обусловлена прямым и обратным каскадами энергии в двумерном турбулентном потоке природной воды, подсистема примеси в которой склонна к расслаиванию.

*Ключевые слова:* природные воды, гидрохимическая динамика, вариабельность качества, мутность, водородный показатель, квазициклические изменения, каскады энергии, расслаивание

**DOI:** 10.31857/S268673972360090X, **EDN:** IMTQYI

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Современная гидрохимическая динамика как отрасль гидрологии, исследующая перераспределение растворенных в природной воде веществ под воздействием внешних сил и массообмена [1], в настоящее время привлекает исследователей благодаря распространению высокочастотных измерений контролируемых показателей качества. Таковы субсуточные исследования гидрохимических данных *in situ*, количество которых в последние десятилетия расширились [2-8]. В перечисленных работах авторы часто объясняют высокочастотное непостоянство состава свойств природных вод влиянием внешних воздействий, однако, имеются также предположения о значимости при этом сложных, неизвестных ранее, динамических процессов формирования гидрохимических показателей [9-12].

Далее исследованы закономерности быстропротекающих изменений состава и свойств природных вод и характер описывающих этот процесс временных рядов. Использовались результа-

20

10

0

6.7

7.1

7.5

ты измерений водородного показателя (рН) и мутности речной воды, полученные научно-внед-

ренческим центром "УНИТОК" в 2021-2022 гг.

на створах в городах Ангарске (р. Ангара) и Хаба-

ровске (р. Амур) при частоте измерений  $\sim 30 \,\mathrm{Muh^{-1}}$ .

тить сравнительно широкий диапазон качества

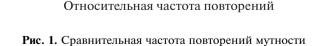
речных вод. Так, из рис. 1 видно, что в Ангаре (ле-

вая линия на рис. 1 а) она значительно прозрач-

нее, чем в Амуре (правая линия). К тому же амур-

ская вода отличается от ангарской несколько по-

Выбор объектов исследования позволил охва-



25

15

(слева) и значений рН (справа).

40

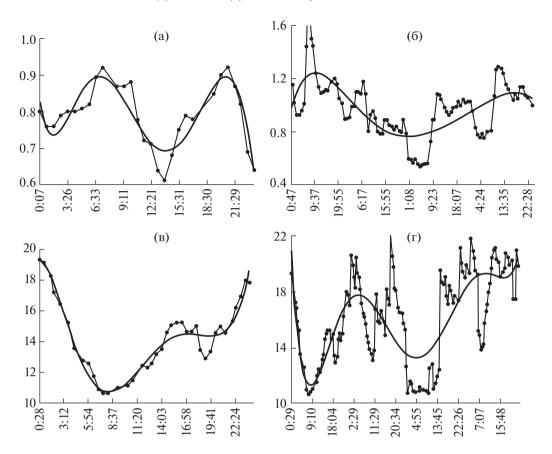
20

0

вышенной кислотностью (ср. рис. 1 б, левая и правая линии).  $(a) \qquad \qquad (b)$  Мутность, мг/дм $^3$  рН воды  $60\,$ г  $30\,$ г  $^4$ 

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Институт водных проблем Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: vidd38@yandex.ru



**Рис. 2.** Экспериментальные результаты (маркеры) и линия тендера 6-го порядка для мутности, здесь и далее — мг/дм<sup>3</sup> в Ангарске 25.11 (а) и 15—18.11.2021 (б), а также в Хабаровске 6.08.2022 (в) и 6—9.08.2022 (г).

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Результаты анализа массивов экспериментальных данных приведены на рис. 2 и 3.

На обоих рисунках наблюдается квазициклическое изменение качества воды с различными периодами: наиболее мелкие заметны по отклонениям маркеров от линий тренда, более крупные

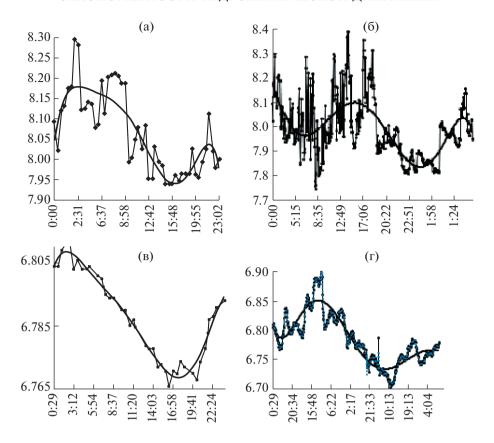
видны из рис. 2 а, в, 3 а и 3 в, еще более крупные — из рис. 2 б, г, 3 б и 3г. Таким образом, очевиден спектр колебаний, описываемых периодической негармонической функцией.

Количественные показатели рассматриваемых временных рядов приведены в табл. 1, 2.

Из табл. 1, 2 видно, что вариация концентрации отдельных загрязняющих воду веществ невы-

**Таблица 1.** Статистические характеристики изменения мутности воды:  $\Delta T$  — выделенный из общего спектра период колебаний, час,  $\sigma$  — среднеквадратическое отклонение, CV — коэффициент вариации, As — коэффициент эксцесса

$N_{\overline{0}}$	$\Delta T$	Аппроксимирующий полином	σ	CV	As	$E_X$
a	14	$y = 5E - 08x^6 - 6E - 06x^5 + 0.0003x^4 - 0.0059x^3 + 0.0559x^2 - 0.2011x + 0.9747$	0.1	0.14	-0.3	-0.3
б	80	$y = -3E - 11x^{6} + 1E - 08x^{5} - 2E - 06x^{4} + 0.0001x^{3} - 0.0048x^{2} + 0.0683x + 0.9318$	0.2	0.21	0.25	1.2
В	11	$y = -7E - 08x^6 + 1E - 05x^5 - 0.0009x^4 + 0.0254x^3 - 0.2988x^2 + 0.5581x + 18.919$	2.4	0.17	0.4	-0.5
Γ	70	$y = 1E - 10x^{6} - 8E - 08x^{5} + 2E - 05x^{4} - 0.0019x^{3} + 0.0903x^{2} - 1.7508x + 22.73$	3.1	0.22	0.17	-0.9



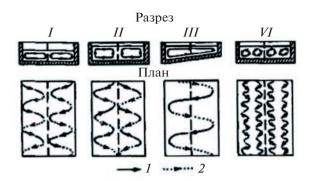
**Рис. 3.** Экспериментальные результаты (маркеры) и линия тендера 6-го порядка для рН природной воды в Ангарске 15.11.2021 (а) и 15–24.11.2021 (б), а также в Хабаровске 6.08.2022 (в) и 6–19.08.2022 (г).

сока в сравнении с обычно наблюдаемой [13]. Это служит отражением того факта, что при высокочастотных измерениях изменения контролируемых показателей — относительно плавные. Соответственно, наблюдается некоторое "расплывание" функции распределения рассматриваемых рядов данных по сравнению с нормальным законом, на что указывают преимущественно отрицательные значения коэффициента эксцесса. При этом временные ряды характеризуются правосторонней асимметрией, указывающей на их удли-

ненный правый "хвост". Невысокий уровень абсолютного значения коэффициента асимметрии, в половине случаев не превышающего  $\pm 0.3$ , указывает на существование трансляционной симметрии, при которой характер ряда мало изменяется в результате его сдвига на некоторый вектор. Таковы, например, лаги временного ряда мутности для створа в Хабаровске из 6 членов (при этом изменение асимметрии не превышает 0.02), 15 (изменение асимметрии — до 0.05) и 22 (изменение — до 0.08).

Таблица 2. Статистические характеристики изменения рН воды. Обозначения как в табл. 1

№	$\Delta T$	Аппроксимирующий полином	σ	CV	As	$\mathrm{E}_X$
a	21	$y = -4E - 0.9x^{6} + 5E - 0.7x^{5} - 3E - 0.5x^{4} + 0.0008x^{3} - 0.0108x^{2} + 0.0744x + 7.9846$	0.11	0.01	0.47	-0.3
б	170	$y = 2E - 16x^{6} - 4E - 13x^{5} + 4E - 10x^{4} - 2E - 0.7x^{3} + 4E - 0.5x^{2} - 0.0015x + 6.8132$	0.13	0.02	0.24	1.2
В	24	$y = 2E - 16x^{6} - 4E - 13x^{5} + 4E - 10x^{4} - 2E - 0.7x^{3} + 4E - 0.5x^{2} - 0.0015x + 6.8132$	0.02	0.003	0.04	-0.5
Γ	310	$y = 2E - 16x^{6} - 4E - 13x^{5} + 4E - 10x^{4} - 2E - 0.7x^{3} + 4E - 0.5x^{2} - 0.0015x + 6.8132$	0.04	0.005	0.57	-0.9



**Рис. 4.** Схема внутренних течений (по А.И. Лосиевскому [16]). 1 — поверхностная струя, 2 — донная струя, 3 — макропульсации, 4 — микропульсации.

В гидрологии хорошо известны симметричные процессы. Таковы движения волн и вихрей, рябь на поверхности воды, ячейки Бенара, конвективные валы, перераспределенные под влиянием потока воды пески и т.д. Обнаружена также природная симметрия (паттерны) водных объектов [14] и гидрохимически подобные ежемесячные изменения качества воды [13]. Все это позволяет сделать предположение о стремлении водно-экологических показателей к формированию упорядоченной структуры, возможно, под влиянием гидродинамических сил речного потока, турбулентность которого не сопровождается полностью хаотичным движением. Различные виды симметрии играют здесь ключевую роль [15], создавая разномасштабные пульсации скорости потока воды, как это видно из рис. 4.

Турбулентные пульсации переводят подсистему загрязняющих воду веществ в состояние, далекое от термодинамического равновесия, инициируя режим разномасштабных гидрохимических колебаний, на наш взгляд, обусловленных не столько различной инерционностью частиц примеси, сколько характером их гидратации.

Заметим, однако, что если бы частоты гидрохимических колебаний были монохроматическими, то маловероятно, что периодические измерения (например, ежемесячные, суточные или более частые) выявили бы периодичность. Однако в зоне турбулентности формируются разномасштабные каскадные процессы. Кинетическая энергия турбулентного движения изначально появляется на больших масштабах и постепенно передается все более мелким турбулентным вихрям вплоть до молекулярных. Наряду с этим в квазидвумерной гидродинамической модели водного объекта наблюдается также обратный каскад, когда энергия перетекает на все большие масштабы [17], формируя большие вихри.

Наша гипотеза заключается в том, что мелкомасштабные вихри способствуют микрорасслаи-

ванию частиц примеси в воде с ее упругими водородными связями, а сохранение завихренности и обратный каскад создают условия для все более полномасштабного расслаивания загрязняющих веществ водного потока. В результате колебания показателей качества воды оказываются некогерентными полихроматическими с широким набором колебательных мод. Поэтому всегда найдутся гармоники, энергетический вклад которых в процессы, ответственные за закономерности гидрохимической динамики, будет заметен при условии, что их период находится в некотором рациональном соотношении с периодом между измерениями. Благодаря этому удается наблюдать симметрию рассматриваемых процессов как вил согласованности отдельных частей, объединяющей их в единое целое [18].

Такой вывод позволяет надеяться на перспективу обоснованного прогноза качества природных вод. При этом асимметрия (табл. 1, 2), как характеристика разупорядочения гармонического процесса, нарушения его естественного хода, показывает уровень влияния внешних факторов, для выявления которых при этом появляются дополнительные основания. Реализация на практике подобных новых возможностей оценки качества природных вод требует цифровизации гидрохимической динамики с достаточно полным объемом информации, передаваемой высокочастотными модулируемыми колебаниями, и зашифрованным в них основным модулирующим сигналом.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Поведение систем вдали от термодинамического равновесия не подчиняется линейным законам [19]. Здесь нарушается принцип суперпозиции, а энергия взаимодействия с окружением перестает описываться суммой энергий парных взаимодействий между всеми возможными парами частиц. Таковы диссипативные структуры, поглощающие энергию из окружающего пространства и демонстрирующие ряд явлений, кажущихся неожиданными, таких как фрактальность и автоколебания.

Подобные явления, обнаруженные нами, в природных водных объектах возникают в процессе интенсивного потокового обмена веществом и энергией с окружающей средой. Так, отдельная флуктуация (или их сочетание) концентрации загрязняющих воду веществ может стать (в результате положительной обратной связи) настолько сильной, что создает расслаивание, при котором существовавшая прежде структура разрушается, причем в точке бифуркации принципиально невозможно предсказать, в каком направлении будет происходить дальнейшее перераспределение примеси в воде.

Формальное описание таких систем не входит в задачу настоящей статьи и, к тому же, малодоступно современным методам исследования нелинейных задач. Можно, конечно, сформировать системы нелинейных уравнений движения, но их решение оказывается очень сложным или даже невозможным, если действующие силы не могут быть корректно определены. Однако известно, что, поскольку законы сохранения не зависят от характера таких сил, то иногда удается получить ряд важных сведений о поведении систем даже в этих случаях.

Пусть, например, состояние подсистемы загрязняющих воду веществ описывается некоторой фазовой траекторией  $\vec{C}(C_1, C_2, ..., C_n)$ , а изменение ее состояния удовлетворяет сумме дифференциальных уравнений типа:

$$\frac{dC_i}{dt} = F_i(\vec{C}, \vec{B}),\tag{1}$$

где i=1,2,...,n,  $\vec{B}=(b_1,b_2,...,b_n)$  — воздействующие внешние факторы, в рассматриваемом случае — пульсации вихреволнового потока речной воды.

Хотя методы аналитического решения таких дифференциальных нелинейных уравнений отсутствуют, все-таки удается получить представление о том, как ведет себя описываемая ими система. Для этого принято линеаризовать записанные уравнения в окрестности равновесных точек. В нашем случае — это контрольные точки, в которых скорость изменения концентрации контролируемых показателей равна нулю.

Обычно принимается, что случайным образом выбранный вектор  $\vec{C}^s$  представляет собой стационарное решение i-го уравнения из числа запи-

санных. Это означает, что 
$$\frac{dC_i^s}{dt} = F_i(\vec{C}^s, \vec{B}) = 0.$$

Решение последнего уравнения позволяет найти искомую контрольную точку, а решения других уравнений системы (1) — отклонения, которые испытывает концентрация загрязняющих воду веществ на некоторую малую величину возмущения  $\vec{c}(t)$ . Поэтому собственно отклонения равны  $\vec{C}(t) = \vec{C}^s + \vec{c}(t)$ .

Разлагая характеристику  $F_i(c)$  в ряд по c и при выбранном простейшем приближении ограничиваясь линейными членами, нетрудно получить:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_{j=1}^n \frac{\partial F_i}{\partial C_i} \Big|_{\vec{C} = \vec{C}^s} \cdot c_j.$$

Для дальнейшего упрощения обозначим величину  $\sum_{j=1}^n \frac{\partial F_i}{\partial C_j}\Big|_{\bar{C}=\bar{C}^s}$  как  $\alpha_{ij}$ , после чего получается

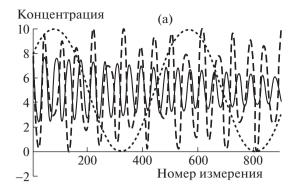
система линейных уравнений с постоянными коэффициентами  $\alpha_{ij} = \frac{\partial F_i}{\partial C_j} \Big|_{\vec{C} = \vec{C}^s}$ . Тогда для поиска приближенных решений остается представить c как величину  $e^{pt}$ , и для нахождения спектра возможных значений аргумента p воспользоваться собственными значениями матрицы  $\alpha_{ij}$ :  $\det\left(\alpha_{ii} - p\delta_{ij}\right) = 0$ .

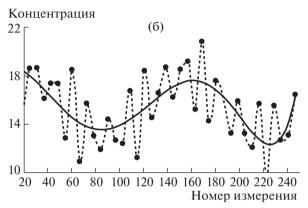
Полученное алгебраическое уравнение позволяет выяснить уровень устойчивости системы, т.е. решить вопрос о том, как часто возвращается она в исходное состояние после некоторого отклонения. Так, если имеется хотя бы одно решение, действительная часть которого  $\operatorname{Re} p > 0$ , то контрольная точка  $\vec{C}^s$  неустойчива. Устойчивость этой точки возникает при условии, что для всех решений действительная часть  $\operatorname{Re} p < 0$ .

Траектории в фазовом пространстве вблизи устойчивых особых точек представляют собой так называемый фокус, а траектория движения рассматриваемой подсистемы загрязняющих природную воду примесей приближается к нему ("притягивается"), закручиваясь вокруг него по спирали [20]. В этих случаях временная зависимость C(t) носит колебательный и затухающий характер. Наоборот, колебания усиливаются, если имеются неустойчивые контрольные точки, вокруг которых траектория движения системы совершает вращательные движения с возрастающим радиусом ("разбрасывание"). В промежуточном случае амплитуда колебаний сохраняется, как это показано на рис. 5 а для модельного представления изменчивости показателя качества воды, участвующего в одном из трех гармонических колебаний с периодами 6, 15, 22, соответствующими обнаруженным ранее лагам временного ряда мутности для створа Хабаровска с 6, 15 и 22 членами.

Очевидно, что суперпозиция этих колебаний не может в точности копировать реальную картину для наблюдаемой мутности, по меньшей мере потому, что в реальном случае (рис. 2) не сохраняются постоянными амплитуда колебаний и коэффициент асимметрии.

Непросто сформировать удобно обозримую модель движения гидратированных в сетке водородных связей воды молекул и ионов, подчиняющихся закономерностям такого сложного процесса, как течение. Очевидно, что в этом случае необходимо выделять детерминированную и вероятностную составляющие гидрохимической динамики. Но, все-таки, невозможно игнорировать целый ряд элементов подобия зависимостей, приведенных на рис. 2 г и 5 б.





**Рис. 5.** Модель периодических колебаний с нулевым сдвигом фаз при относительных частотах -1/6, 1/11, 1/22 (a) и их суперпозиция (б).

В целом же можно утверждать, что предполагаемые в ряде работ, в том числе в [1, 9, 12], сложные, неизвестные ранее динамические процессы формирования гидрохимических показателей сводятся к появлению некогерентных полихроматических колебаний с широким набором колебательных мод. Таковы экспериментально обнаруженные квазициклические изменения качества воды с периодами от ежеминутных до суточных. Возможно, что подобная гидрохимическая динамика обусловлена прямым и обратным каскадами энергии в двумерном турбулентном речном потоке, подсистема примеси в которой склонна к расслаиванию. Что же касается спектра возможных значений аргумента p в водных средах, то результатом наблюдения за ним будет возможность прогнозировать бифуркации, переломные моменты поведения контролируемых показателей. В свою очередь, это откроет возможность предвидеть нежелательные и неожиданно возникающие изменения качества природной воды и избегать их.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФГБУН Института водных проблем РАН (тема FMWZ-2022-0002).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Wilby R., Gilbert J.* Hydrological and hydrochemical dynamics / G.E. Petts, C. Amoros (eds). The Fluvial Hydrosystems. Chapman & Hall Ltd, 1996. 322 p.
- Jordan P., Arnscheidt J., McGrogan H., McCormick S. High-resolution phosphorus transfers at the catchment scale: the hidden importance of non-storm transfers // Hydrology and Earth System Sciences. 2005. 9(6):6. P. 685–691.
- 3. Palmer-Felgate E.J., Jarvie H.P., Williams R.J., Mortimer R.J.G., Loewenthal M., Neal C. Phosphorus dynamics and productivity in a sewage-impacted lowland chalk stream // Journal of Hydrology. 2008. 351. P. 87—97
- Rozemeijer J.C., van der Velde Y., van Geer F.C., de Rooij G.H., Torfs P.J.J.F., Broers H.P. Improving load estimates for NO(3) and P in surface waters by characterizing the concentration response to rainfall events // Environmental Science & Technology. 2010. 44(16). P. 6305–6312. https://doi.org/10.1021/es101252e
- 5. Cassidy R., Jordan P. Limitations of instantaneous water quality sampling in surface-water catchments: comparison with near-continuous phosphorus time-series data // Journal of Hydrology. 2011. 405. P. 182–193.
- 6. Bowes M.J., Palmer-Felgate E.J., Jarvie H.P., Loewenthal M., Wickham H.D., Harman S.A., Carr E. High-frequency phosphorus monitoring of the River Kennet, UK: are ecological problems due to intermittent sewage treatment works failures? // Journal of Environmental Monitoring. 2012. 14. P. 3137—3145.
- 7. Cohen M.J., Heffernan J.B., Albertin A., Martin J.B. Inference of riverine nitrogen processing from longitudinal and diel variation in dual nitrate isotopes // Journal of Geophysical Research, Biogeosciences. 2012. 117: G01021.
  - https://doi.org/10.1029/2011Jg001715.0.548
- 8. Bieroza M., Heathwaite A.L., Mullinger N., Keenan P. Understanding nutrient biogeochemistry in agricultural catchments: the challenge of appropriate monitoring frequencies // Environmental Science: Processes & Impacts. 2014. 16 (7). P. 1676—1691.
- 9. *Kirchner J.W., Feng X.H., Neal C., Robson A.J.* The fine structure of water-quality dynamics: the (high-frequency) wave of the future // Hydrological Processes. 2004, May. 18. P. 1353–1359.
- 10. Heffernan J.B., Cohen M.J. Direct and indirect coupling of primary production and diel nitrate dynamics in a subtropical spring-fed river // Limnology and Oceanography. 2010. 55 (2). P. 677–688.
- 11. Macintosh K.A., Jordan P., Cassidy R., Arnscheidt J., Ward C. Low flow water quality in rivers; septic tank systems and high-resolution phosphorus signals // Science of the Total Environment. 2011. 412. P. 58–65.
- 12. Halliday S.J., Skeffington R.A., Wade A.J., Neal C., Reynolds B., Norris D., Kirchner J.W. Upland streamwater nitrate dynamics across decadal to sub-daily timescales: a case study of Plynlimon, Wales // Biogeosciences. 2013. 10. P. 8013–8038.
- Данилов-Данильян В.И., Розенталь О.М. Гипотеза о причинах сильной изменчивости концентрации примесей в природных водах // Доклады РАН. На-

- уки о Земле. 2023. Т. 509. № 1. С. 114—119. https://doi.org/10.31857/S2686739722602502
- 14. *Murgatroyd A.L.* River channel patterns: A geographic analysis // Graduate Student Theses, Dissertations, & Professional Papers. 1973. 75 p.
- 15. *Klingenberg D., Oberlack M., Pluemacher D.* Symmetries and turbulence modeling // Physics of Fluids. 2020. V. 32 (2). P. 1–18.
- 16. Добровольский А.Д., Добролюбов С.А., Михайлов В.Н. Гидрология. М.: Высшая Школа, 2007. 463 с.
- 17. Орлов А.В., Бражников М.Ю., Левченко А.А. Формирование крупномасштабного когерентного вих-

- ря в двумерной турбулентности // Письма в ЖЭТФ, 2018. Т. 107. Вып. 3. С. 166—171.
- Арнольд В.И. Математические методы классической механики. 5 изд. М.: Эдиториал УРСС, 2003. 480 с
- 19. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах: от диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. М.: Мир, 1979. 512 с.
- 20. *Мандельброт Б.Б.* Фракталы и хаос. Множество Мандельброта и другие чудеса. М.; Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2009. 392 с.

## REGULARITIES OF HYDROCHEMICAL DYNAMICS IN A TWO-DIMENSIONAL TURBULENT FLOW OF NATURAL WATER

Corresponding Member of the RAS V. I. Danilov-Danilyan<sup>a,#</sup> and O. M. Rosenthal<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of Water Problems, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation <sup>#</sup>E-mail: vidd38@yandex.ru

The variability of the composition and properties of natural waters, which creates numerous difficulties in water use, cannot always be explained by the influence of external influencing factors, such as weathering or leaching of rocks, a change in the phases of the water regime, etc. This is especially true for subdiurnal and subhourly quality variability, which can be caused by complex, previously unknown dynamic hydrochemical processes. Such a conclusion follows from the results of the study of turbidity and pH of natural water given in the work, obtained with an increased frequency of measurements. These results indicate the existence of a quasi-cyclic change in the controlled parameters with different periods, from every minute to daily. The study of observational data allows us to make an assumption that in this case the hydrochemical dynamics is due to direct and reverse energy cascades in a two-dimensional turbulent flow of natural water, in which the impurity subsystem is prone to stratification.

Keywords: natural waters, hydrochemical dynamics, quality variability, turbidity, pH value, quasi-cyclic changes, energy cascades, stratification

### ПРОБЛЕМЫ ВОД СУШИ

УЛК 550.46:551.49

### ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ СТРОНЦИЯ В ПИТЬЕВЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ВБЛИЗИ МОРСКОГО ПОБЕРЕЖЬЯ

© 2023 г. А. И. Малов<sup>1,\*</sup>

Представлено академиком РАН В.И. Осиповым 17.05.2023 г. Поступило 17.05.2023 г. После доработки 22.05.2023 г. Принято к публикации 23.05.2023 г.

Оценки факторов концентрирования стронция в подземных водах выполнялись в различных регионах мира, однако, как правило, анализы и интерпретации проводились для всей совокупности гидрохимических данных, без разделения проб воды с высоким и низким содержанием стронция. Поэтому корреляции часто были приблизительными. В данном исследовании обобщен новый подход к использованию нетрадиционных индикаторов, в том числе изотопов углерода и урана, для изучения участков, перспективных для питьевого водоснабжения. Пробы воды были разделены на два кластера по содержанию стронция: 1) более 7 мг/л, 2) менее 7 мг/л, и целью было понять особенности формирования концентраций Sr по каждому кластеру в отдельности. Установлено, что в пробах первого кластера наблюдается высокая корреляция Sr и общей минерализации наряду с корреляци-

ей Sr с  $SO_4^{2-}$ , что может быть связано с высокими концентрациями Sr в карбонатах с высоким содержанием гипса и целестина. Сказываются также процессы дедоломитизации и наличие восстановительных условий в водоносных горизонтах. Увеличение концентраций Sr за счет апвеллинга солоноватой воды не подтверждается. В пробах второго кластера низкие концентрации Sr связываются с окислительными условиями в водоносных горизонтах. Корреляции между Sr и общей минерализацией не обнаружено, вследствие низких и дискретно распределенных концентраций гипса и целестина в карбонатах. Отсутствует эффект дедоломитизации. Апвеллинг солоноватой воды, наоборот, может оказывать существенное влияние на увеличение концентраций Sr.

*Ключевые слова:* подземные воды, стронций, гидрохимия, изотопы углерода, датирование **DOI:** 10.31857/S2686739723601035, **EDN:** IOTAOX

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Подземные воды — один из основных компонентов окружающей среды, без которого невозможно существование живых организмов, в том числе и человека. В первую очередь всем необходима пресная питьевая вода. В настоящее время, в связи с ростом населения и соответствующим ростом антропогенного воздействия, считается, что подземные воды лучше защищены от загрязнения окружающей среды по сравнению с поверхностными и должны использоваться в первую очередь. Однако благодаря своей динамичности, они активно участвуют в глобальных круговоротах воды на Земле, взаимодействуя с

остальными компонентами — горными породами и минералами, газами, органическим веществом — и закономерно изменяя при этом свой состав. В пресных подземных водах в различных концентрациях обнаруживают около 80 химических элементов, а также органические вещества, газы и микрофлору [1]. Наибольшие трудности в решении проблемы питьевого водоснабжения вносят элементы, предельно допустимые концентрации которых близки к их концентрациям в пресных подземных водах, в частности стронций (Sr > 7.0 мг/л).

Исследования накопления Sr в подземных водах особенно актуальны, поскольку подземные воды с высокими его содержаниями преобладают в карбонатных водоносных горизонтах, наиболее эффективно используемых для водоснабжения населения благодаря высоким фильтрационным свойствам водовмещающих пород [2]. Несмотря на большое количество выполненных исследований, проблема остается, и например в США

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Федеральный исследовательский Центр комплексного изучения Арктики им. акад. Н.П. Лаверова Уральского отделения Российской академии наук, Архангельск, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: malovai@yandex.ru

2.2 миллиона человек получают воду с высокой концентрацией Sr из общественных систем водоснабжения [3]. Высокие концентрации Sr были установлены сравнительно недавно и в водоносном комплексе карбонатных отложений на северо-западе России [4]. Однако осталось непонятным, почему в рядом расположенных скважинах, пробуренных на участках протяженностью в несколько километров, существует значительный разброс концентраций Sr от 0.7 до 50 мг/л. На наш взгляд, одна из причин этого связана с тем, что при выполнении исследований анализы и интерпретации проводились для всего набора гидрохимических данных, не разделяя пробы воды с высокими и низкими концентрациями Sr. Такой подход ведет к ослаблению корреляционных связей и размывает выявление четких закономерностей.

Также нужно отметить, что установлены и положительные эффекты, связанные с воздействием низких концентраций Sr на человека [5]. Поэтому мы выделили два кластера подземных вод: 1) с концентрацией Sr ниже 7 мг/л и 2) с концентрацией Sr выше 7 мг/л и поставили цель разобраться в специфических особенностях формирования высоких и низких концентраций Sr в этих двух кластерах, анализируя гидрохимические и изотопные данные, а также результаты термодинамического анализа и датирования подземных вод для каждого кластера по отдельности.

Исследования были выполнены на 17 пробах пресных подземных вод, отобранных из водоносного горизонта карбонатных отложений верхнего подъяруса казанского яруса верхней перми ( $P_2kz_1$ ). Участок находится на расстоянии 30—40 км от морского побережья, на берегах реки Мезень, на абсолютных отметках 6—28 м. Глубина скважин 40—60 м.

Общая минерализация (М) подземных вод составила 410-979 мг/л, pH 7.06-8.03, Eh от -121 до +155,  $\delta^{13}$ C от -8.6 до -15.8%,  $^{14}$ C 29.53-74.47 ртс, концентрация U 0.027-1.88 мкг/л, отношение изотопов U  $^{234}$ U/ $^{238}$ U 1.12-3.94, время нахождения в водоносном горизонте (калиброванный радиоуглеродный возраст по моделям Pearson и Mook) от "современного" (12 проб) до 4370 лет, концентрация Sr 0.76-40 мг/л. В восьми скважинах концентрации Sr оказалась ниже 7 мг/л, в девяти — выше 7 мг/л (причем в двух скважинах с "современным" возрастом подземных вод). Методика изотопно-химических определений изложена в [6,7].

### 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

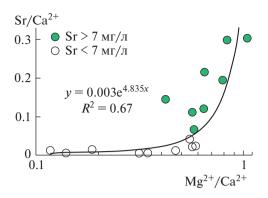
2.1. Высокие концентрации стронция. Было установлено наличие высоких концентраций Sr

 $(7-40 \, \mathrm{mr/n})$  во всем интервале значений TDS подземных вод. Они повышались с увеличением M от 410 до 979 мг/л при одновременном снижении pH от 8.03 до 7.06. Крайнов и соавт. [1] также пришли к выводу, что содержание Sr в пресных водах уменьшается с увеличением их щелочности. Однако корреляция между высокими концентрациями Sr и M ( $R^2 = 0.82$ ) оказалась значительно выше, чем корреляция высоких концентраций Sr и pH ( $R^2 = 0.44$ ). Возможно, это отражает малое количество Sr, перешедшего в воду из карбонатных пород, растворение которых способствует буферизации pH до нейтральных значений [3].

На этом основании была ожидаемой повышенная корреляция снижения недосыщенности воды по отношению к гипсу и особенно целестину в сторону увеличения TDS ( $R^2 = 0.64$  и 0.73 соответственно) по сравнению с корреляцией в сторону уменьшения pH ( $R^2 = 0.49$  и 0.45 соответственно). Логична и повышенная корреляция между увеличением содержания Sr в воде и снижением недосыщенности воды по отношению к целестину в отличие от гипса ( $R^2 = 0.74$  и 0.48 соответственно). Связь между значениями Sr и индексами насыщения (SI) для кальцита и доломита не столь очевидна ( $R^2 = 0.35$  и 0.18 соответственно), хотя в сторону уменьшения рН пересыщение воды по отношению к кальциту и доломиту уменьшалось от 0.4 и 1 до -0.2 и -0.6 ( $R^2 = 0.93$  и 0.88 соответственно). Концентрации радиоуглерода (ртс) также показали снижение недосыщенности воды по целестину и увеличение ее пересыщения по стронцианиту с увеличением времени пребывания подземных вод в водоносном горизонте ( $R^2 = 0.34$  и 0.65 соответственно).

Высокие концентрации Sr также коррелировали с основными ионами, кроме  $Ca^{2+}$  ( $R^2=0.16$ ). Особенно выделялись  $Mg^{2+}$  и  $HCO_3^-$  ( $R^2=0.7$ ). Отмечена тенденция к увеличению миллиграмм-эквивалентных концентраций  $Mg^{2+}$  с увеличением M ( $R^2=0.52$ ) и практическим отсутствием корреляции между  $Ca^{2+}$  и M ( $R^2=0.23$ ). Мы также обнаружили: 1) снижение концентрации  $Ca^{2+}$  в течение времени пребывания подземных вод в водоносном горизонте с одновременным увеличением концентраций Sr и  $Mg^{2+}$  и 2) линейное увеличение молярных отношений  $Mg^{2+}$ :  $Ca^{2+}$  и экспоненциальное увеличение молярных отношений Sr :  $Ca^{2+}$ .

На основании этих результатов можно сделать вывод, что влияние увеличения концентрации  $Mg^{2+}$  на увеличение концентрации Sr, по-видимому, опосредовано и отражает снижение концентрации  $Ca^{2+}$  (рис. 1), которое, возможно, в какой-то мере компенсируется увеличением концентрации Sr. Многие исследователи связывают



**Рис. 1.** График зависимости Sr:  $Ca^{2+}$  от  $Mg^{2+}$ :  $Ca^{2+}$ , показывающий экспоненциальное увеличение концентрации Sr одновременно с увеличением концентрации  $Mg^{2+}$  и снижением концентрации  $Ca^{2+}$  в подземных водах вследствие процесса дедоломитизации.

этот процесс с дедоломитизацией карбонатных пород [3, 8, 9].

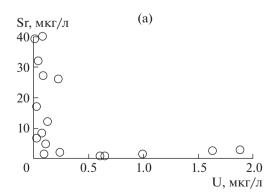
Корреляция высоких концентраций Sr c HCO<sub>3</sub> также значима ( $R^2 = 0.69$ ) в связи с тем, что  $HCO_3^$ является основным компонентом пресных вод, определяющим их M до  $0.7 \, \text{г/л} \, (R^2 = 0.99)$ . Однако в более минерализованных водах его "вытесняют"  $SO_4^{2-}$  и  $Cl^-$  [10]. Кроме того, концентрация  $Ca^{2+}$  увеличивается пропорционально концентрации НСО<sub>3</sub> также примерно до значений М около 0.7 г/л, затем его "вытесняет"  $Na^+$  [5]. Поэтому с учетом установленной зависимости между увеличением концентраций Sr, Cl<sup>-</sup> и Na<sup>+</sup> с M и тенденцией к увеличению концентраций Sr c увеличением содержания  $Na^+$  и  $Cl^-$  ( $R^2 = 0.46$  и 0.38соответственно), на первый взгляд более уместно говорить о заметном эффекте подъема солоноватых вод, содержащих Sr, из более глубоких частей водоносного горизонта. Солоноватые воды водоносного комплекса карбонатных отложений нижнего подъяруса казанского яруса верхней перми имеют среднюю минерализацию 3.1 г/л и

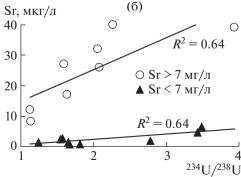
Na—Ca—Mg—HCO<sub>3</sub>—SO<sub>4</sub>-состав. Воды слабощелочные (pH 7.3), среднее содержание стронция 9 мг/л [11]. Нетрудно подсчитать, что для достижения М смеси 0.7-0.98 г/л необходимо смешивание 1 части солоноватой (3.1 г/л) воды с 4-8 частями пресной воды (0.41 г/л). Однако для достижения концентрации Sr в смеси 7 мг/л его концентрация в воде с М 0.41 г/л уже должна быть 6.5-6.75 мг/л. То есть влияние апвеллинга солоноватой воды значимо в плане повышения М смеси и незначительно в отношении влияния на увеличение концентраций Sr.

Тенденция роста концентраций Sr с увеличением  $SO_4^{2-}$  ( $R^2=0.5$ ) и значительное увеличение концентраций  $SO_4^{2-}$  с увеличением M свидетельствуют о формировании высоких концентраций Sr в подземных водах в основном за счет растворения гипса и целестина. Наблюдаемое преобладание подземных вод с высоким содержанием Sr в восстановительных условиях, подтверждаемое распределением изотопов урана (рис. 2), связано с затрудненным водообменом и относительно слабым промыванием водовмещающих пород, в результате чего здесь сохраняются включения целестина.

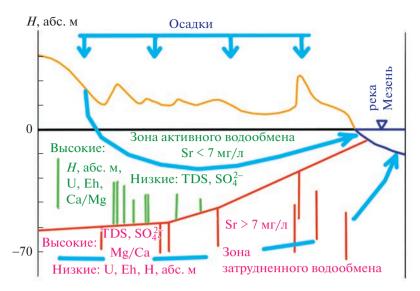
Закономерность этой тенденции подтверждается и преобладанием высоких концентраций Sr в скважинах, расположенных на низких отметках рельефа, особенно — в приречных низинах (рис. 3).

2.2. Низкие концентрации стронция. В пробах воды с низкими концентрациями Sr (<7 мг/л) М увеличивалась от 469 до 780 мг/л при снижении рH от 7.9 до 7.45, т.е. в более узких интервалах значений по сравнению с пробами воды с высокими концентрациями Sr. Кроме того, низкие концентрации Sr не коррелировали с рH или М ( $R^2 = 0.09$  в обоих случаях). Их неизменность имела место в среднем на уровне 2.6 мг/л. Воды с низким содержанием Sr характеризовались повышенной недосыщенностью по целестину с SI от -3.9 до -2.9 и гипсу с SI от -2.9 до -1.8, причем Sr не коррелировал со значениями SI для целестина и гипса. По





**Рис. 2.** Диаграммы зависимости Sr от U (а) и  $^{234}$ U/ $^{238}$ U (б) в пресных подземных водах изучаемой территории.



**Рис. 3.** Концептуальная модель формирования высоких и низких концентраций Sr в пресных подземных водах на Северо-Западе России вблизи морского побережья.

кальциту, доломиту и стронцианиту вода была пересыщенной; по мере уменьшения ее пересыщения содержание Sr в воде также уменьшалось.

Низкие концентрации Sr также не коррелировали с компонентами ионного состава подземных вод. Концентрации большинства ионов в подземных водах с низким содержанием Sr были заметно ниже, чем в подземных водах с высоким содержанием Sr. Исключение составляли HCO<sub>3</sub> и Ca<sup>2+</sup>. Концентрации  $SO_4^{2-}$  были особенно низкими, а корреляция между Sr и  $SO_4^{2-}$  отсутствовала ( $R^2 = -0.1$ ), что свидетельствует о формировании концентраций Sr в этих водах за счет относительно редких включений гипса и целестина. Концентрации Cl- и Na+ также были понижены, что свидетельствует о меньшем влиянии подтока солоноватой воды из более глубоких частей водоносного горизонта. Однако расчеты смешивания, аналогичные приведенным выше, показали, что смесь с M = 0.76 г/л может быть получена путем смешивания одной части солоноватой (3.1 г/л) воды с восемью частями пресной воды (0.47 г/л). Для достижения концентрации Sr в смеси 2.6 мг/л его концентрация в воде с М = 0.47 должна быть 1.8 г/л; поэтому апвеллинговое влияние солоноватых вод на повышение концентрации Sr существенно (44%). Процессы дедоломитизации практически не повлияли на увеличение содержания Sr (рис. 1). Наблюдаемое преобладание подземных вод с низким содержанием Sr в окислительных условиях, подтверждаемое распределением изотопов урана (рис. 2), связано с активным водообменом и промыванием водовмещающих пород, в результате чего здесь растворяются включения целестина.

Таким образом, основные факторы, влияющие на формирование высоких концентраций Sr в пресных подземных водах, а именно: 1) восстановительные условия в водоносном горизонте, 2) значительное увеличение концентраций  $SO_4^{2-}$  при повышении M, свидетельствующее о прогрессирующем растворении гипса и целестина, 3) дедоломитизация с относительным уменьшением концентрации  $Ca^{2+}$  в воде, частично компенсируемом повышением концентрации Sr — отсутствуют в подземных водах с низким содержанием Sr.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом высокая корреляция Sr и M наряду с корреляцией Sr и M со значениями индексов насыщения для целестина и гипса могут быть связаны с формированием высоких концентраций Sr в воде карбонатных пород при относительно высоких и равномерно распределенных концентрациях гипса и целестина, доступных для растворения и выщелачивания. Также на высокие концентрации Sr влияют процессы дедоломитизации и восстановительные условия в водоносных горизонтах.

Отсутствие корреляции Sr и M наряду с отсутствием корреляции Sr и M со значениями индексов насыщения для целестина и гипса можно связывать с формированием низких концентраций Sr в воде осадочных отложений с относительно низкими и дискретно распределенными концентрациями доступного для растворения и выщелачивания гипса и особенно целестина, и возможно — сорбированного и ионнообменного Sr. Существенное влияние на рост концентраций Sr имеет апвеллинг солоноватых вод.

Таким образом, основные показатели, от которых зависит концентрирование Sr в подземных водах, контрастно различаются в двух выбранных нами кластерах, что можно использовать при выборе мест сооружения водозаборных скважин с целью организации питьевого водоснабжения. Благоприятными, в частности, будут участки развития пресных подземных вод Ca—HCO<sub>3</sub>-состава, с пониженными значениями M и повышенными значениями Eh.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-10004, https://rscf.ru/project/23-27-10004/.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М.* Геохимия подземных вод. Фундаментальные, прикладные и экологические аспекты. М: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. 672 с.
- 2. *Всеволожский В.А.* Основы гидрогеологии. М: Издво МГУ, 2007. 448 с.
- 3. *Musgrove M*. The occurrence and distribution of strontium in U.S. groundwater // Applied Geochemistry. 2021. V. 126. № article 104867.
- Малов А.И. Подземные воды Юго-Восточного Беломорья: формирование, роль в геологических процессах. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 234 с.

- Höllriegl V. Other Environmental Health Issues: Strontium in the Environment and Possible Human Health Effects. In: Jerome Nriagu (ed.) Encyclopedia of Environmental Health (Second Edition). Elsevier, 2019. P. 797–802.
- Malov A.I. Evolution of the groundwater chemistry in the coastal aquifers of the south-eastern White Sea area (NW Russia) using <sup>14</sup>C and <sup>234</sup>U-<sup>238</sup>U dating // Science of the Total Environment. 2018. V. 616–617. P. 1208– 1223.
- Malov A.I., Sidkina E.S., Ryzhenko B.N. Model of the Lomonosov diamond deposit as a water—rock system: Migration Species, Groundwater Saturation with Rock-Forming and Ore Minerals, and Ecological Assessment of Water Quality // Geochemistry International. 2017. V. 55. P. 1118—1130.
- 8. *Plummer L.N.* Defining reactions and mass transfer in part of the Floridan Aquifer // Water Resources Research. 1977. V. 13. P. 801–812.
- Back W., Hanshaw B.B., Plummer L.N., Rahn P.H., Rightmere C.T., Rubin M. Process and rate of dedolomitization: mass transfer and <sup>14</sup>C dating in a regional carbonate aquifer // Geological Society of America Bulletin. 1983. V. 94. P. 1415–1429.
- Limantseva O.A., Ryzhenko B.N. Model for Sr accumulation in the Carboniferous deposits of the Moscow artesian basin // Geochemistry International. 2008.
   V. 46. P. 935–944.
- Иванова Н.И. Закономерности распределения стронция в подземных водах и вмещающих породах водоносного горизонта юго-восточной части Северодвинского артезианского бассейна // Вестник МГУ. Геология. 2014. Т. 69. № 4. С. 258–266.

## FEATURES OF THE FORMATION OF HIGH STRONTIUM CONCENTRATIONS IN DRINKING GROUNDWATER NEAR THE SEA COAST

### A. I. Malov<sup>a,#</sup>

<sup>a</sup>N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk, Russian Federation

#E-mail: malovai@yandex.ru

Presented by Academician of the RAS V.I. Osipov May 17, 2023

Estimates of strontium concentration factors in groundwater have been carried out in various regions of the world, however, as a rule, analyzes and interpretations were carried out for the entire set of hydrochemical data, without separating water samples with high and low strontium content. Therefore, correlations were often approximate. This study summarizes a new approach to the use of non-traditional tracers, including carbon and uranium isotopes, to study areas that are promising for drinking water supply. Water samples were divided into two clusters according to the content of strontium: 1) more than 7 mg/l, 2) less than 7 mg/l, and the goal was to understand the features of the formation of Sr concentrations for each cluster separately. It was found that in the samples of the first cluster there is a high correlation of Sr and total mineralization, along

with a correlation of Sr with  $SO_4^{2-}$ , which may be due to high concentrations of Sr in carbonates with a high content of gypsum and celestite. The dedolomitization processes and the presence of reducing conditions in aquifers also have an effect. An increase in Sr concentrations due to upwelling of brackish water is not confirmed. In samples from the second cluster, low concentrations of Sr are associated with oxidative conditions in aquifers. No correlation was found between Sr and total mineralization due to low and discrete concentrations of gypsum and celestite in carbonates. There was no effect of dedolomitization. The upwelling of brackish water, on the contrary, can have a significant effect on the increase in Sr concentrations.

Keywords: groundwater, strontium, hydrochemistry, carbon isotopes, dating

### **———** ГЕОЭКОЛОГИЯ **———**

УДК 638.12

# ВЛИЯНИЕ ФУЛЬВОКИСЛОТЫ НА УВЕЛИЧЕНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ЖИЗНИ И ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПЧЕЛ

© 2023 г. Академик РАН В. А. Румянцев<sup>1,\*,\*\*</sup>, Г. С. Ярошевич<sup>2</sup>, Г. С. Мазина<sup>2</sup>, А. С. Митюков<sup>3</sup>, Я. В. Пухальский<sup>4</sup>, С. И. Лоскутов<sup>5</sup>

Поступило 02.05.2023 г. После доработки 03.05.2023 г. Принято к публикации 04.05.2023 г.

В статье представлены результаты исследований за 2020-2021 гг. Даны результаты влияния разных доз фульвокислоты на увеличение продолжительности жизни пчел, содержащихся в энтомологических садках, и улучшения их физиологического состояния. Исследования проводились в лабораторных условиях при температуре воздуха  $+27\pm2^{\circ}\mathrm{C}$ , на пчелах весенне-летней генерации. Опыт включал три группы пчел в трехкратной повторности. Первая группа — контроль, в этой группе в качестве подкормки пчелы потребляли 60% раствор сахарозы. Во второй группе пчелы потребляли 60% раствор сахарозы, в который добавляли фульвокислоту, из расчета 0.1 на 200 мл раствора. Третьей группе скармливали 60% раствор сахарозы, в который добавляли фульвокислоту, из расчета 0.2 на 200 мл раствора. По результатам исследований было установлено, что фульвокислота в дозе 0.1 на 200 мл раствора способствовала продлению жизни пчел. В этом варианте опыта 30-40% гибель пчел наступила на пять, а 50 и 60% на четыре дня позже, чем на контроле. Фульвокислота, где применяли повышенную дозу, не оказала достоверного влияния на продолжительность жизни пчел. По мере старения пчел фульвокислота в обеих вариантах опыта снижала нагрузку на ректум и токсичность на организм, тем самым улучшала их физиологическое состояние.

Ключевые слова: фульвокислота, пчелы, жизнеспособность, БАД, доза, масса

DOI: 10.31857/S2686739723600844, EDN: ILKBVO

### **ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы во всем мире отмечается массовая гибель семей медоносной пчелы [1–3], что во многом связано с техногенным загрязне-

нием кормовых участков пчел. Во многих случаях гибель пчелиных семей происходит в результате внешне немотивированного осенне-зимнего слета пчел, стимулируемого отравлением тяжелыми металлами [4].

Большой витаминно-минеральный комплекс, а также гормональные вещества, аминокислоты, фосфолипиды и биофлавоноиды содержит цветочная пыльца, потребляемая пчелами в качестве белкового корма. Но наряду с полезными компонентами мед и, особенно пыльца, аккумулируют токсические вещества. Их содержание в продуктах пчеловодства неуклонно возрастает, что связано с возрастающим техногенным загрязнением природной среды. По этой причине повышаются вероятность снижения жизнеспособности пчел и отмечаемая в последние годы массовая гибель пчелиных семей [4].

Биотический перенос токсикантов осуществляется по трофическим цепям, в нашем случае — от пыльцы и нектара цветка к пчеле. Поступившие извне вредные вещества частично выводятся из организма животных и пчел с экскрементами, частично аккумулируются в тканях тела. Их био-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Санкт-Петербургский научный центр Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия <sup>2</sup>Федеральный научный центр лубяных культур, Тверь, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Институт озероведения Российской академии наук — обособленное структурное подразделение Санкт-Петербургского Федерального исследовательского центра Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Санкт-Петербургский институт информатики и автоматизации Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок— филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: info@spcras.ru

<sup>\*\*</sup>E-mail: info@fnclk.ru

аккумуляция становится причиной нарушения обменных процессов в организме пчелы и снижении ее иммунитета [5].

На снижение жизнеспособности пчел, как и других сельскохозяйственных животных, влияет техногенное загрязнение окружающей среды. Наибольшему загрязнению тяжелыми металлами подвергаются кормовые участки пчел, находящиеся вблизи автомагистралей и предприятий тяжелой промышленности. Тяжелые металлы накапливаются в цветочной пыльце и нектаре, которые перерабатываются в пергу и мед [6, 7]. Поллютанты, потребляемые с кормом, усиливают процессы свободно радикального окисления. Этим обусловливается целесообразность применения препаратов, содержащих антиоксиданты. Их эффективность доказана экспериментально и подтверждается применением в производственных условиях на разных видах животных [8].

К эффективным средствам стимуляции роста и развития животных, повышающих их устойчивость к неблагоприятным внешним воздействиям, относятся естественные метаболиты — витамины, ферменты, незаменимые аминокислоты, микроэлементы, гормоны и другие препараты, обладающие стимулирующей эффективностью [9]. Их применение приводит к ускорению развития животных, повышению их жизнеспособности и продуктивности [10—13]. Однако витамины не относятся к лечебным средствам.

В последние годы в пчеловодстве для увеличения жизнеспособности пчел и стимуляции репродуктивной активности маток применяли мелакрил, полизин (смесь незаменимых аминокислот) и сукцината хитозана (хитин с янтарной кислотой). Применение хитозана обусловливалось его высокоэффективным росторегулирующеим свойством, связанным со спецификой разложения, при котором образуется легко усваиваемый азот, находящийся в непосредственной близости от объекта воздействия [14]. Хитозан обладает также сорбционными и бактерицидными свойствами [15, 16]. В последние годы стали испытывать дигидрокверцетин (ДКВ) и арабиногалатан, получившие применение в медицине и ветеринарии.

Среди указанных препаратов наибольшая эффективность выявлена у полизина [17, 18], а в скотоводстве высокая эффективность обнаружена у дигидрокверцетина (ДКВ) и арабиногалактана. Их применение способствует повышению продуктивности и устойчивости животных к различным заболеваниям [8]. Этим обусловливалось испытание ДВК в углеводных подкормках пчелиных семей.

В последнее десятилетие в животноводстве и птицеводстве большое внимание уделяется фульвокислоте, использование которой способствует

улучшению качества получаемой продукции и оздоровлению организма животных и птицы [19—21].

Одним из продуктов микробного обмена в почве является фульвокислота как естественное природное соединение, образующееся в процессе расщепления гуминовых веществ почвенными микроорганизмами, и обладает широким спектром действия [19, 20]. Она способна улучшать поглощение клетками таких веществ, как антиоксиданты и электролиты, и стала популярным средством для замедления старения, улучшения здоровья желудочно-кишечного тракта. Фульвокислота способствует организму бороться с повреждениями организма, вызванными свободными радикалами, которые способствуют старению и связаны практически с каждым хроническим заболеванием [19, 22].

В современном птицеводстве уделяется особое внимание кормовым добавкам на основе содержания гуминовых кислот для профилактики негативного влияния на организм птицы антибактериальных препаратов и вызванных на их фоне дисбактериозов, предлагается широкое разнообразие различных кормовых добавок. Пре- и пробиотики, органические кислоты и подкислители, а также другие кормовые средства могут в той или иной степени повысить неспецифический иммунитет птицы и профилактировать дисбактериозы [21–24].

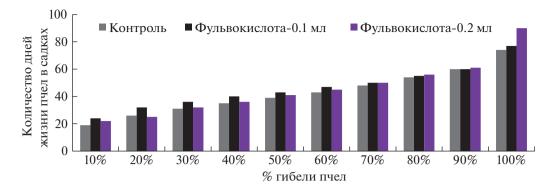
Способность гуминовых веществ формировать хелатные комплексы с тяжелыми металлами (такими как кадмий) позволяет использовать их для выведения тяжелых металлов из организмов животных, для улучшения биохимического состава мяса птицы и качества мясомолочной продукции. Предполагается, что полифенольные композиции на основе гуминовых веществ обладают антимутагенным и противовирусным действием [25].

Считается возможным использование фульвокислоты в качестве средства, повышающего сопротивляемость организма к действию различных неблагоприятных факторов окружающей среды [23, 25].

Целью настоящего исследования являлось изучение влияния фульвокислоты в углеводном корме, потребляемом пчелами, на их жизнеспособность и физиологическое состояние.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для изучения влияния фульвокислот на продолжительность жизни пчел в лабораторных условиях были сформированы контрольные и опытные группы пчел по  $292\pm38$  особей. Содержались пчелы в энтомологических садках при средней температуре воздуха  $+27\pm2^{\circ}\mathrm{C}$ .



**Рис. 1.** Средняя динамика гибели пчел в энтомологических садках при использовании в подкормках фульвокислоты за 2020—2021 гг.

Жизнеспособность пчел оценивали по динамике их гибели ежелневно.

При изучении физиологического состояния пчел в динамике проводили препарирование пчел в первый день жизни в садках, затем через 20—21 и 40—41 день по 90 особей из каждого варианта.

Массу головных, грудных, брюшных отделов и ректумов после препарирования определяли на весах ВК — 150 (ГОСТ 24104-2001) с точностью 0.05 мг, затем высушивали при температуре 102°С до постоянной величины для определения содержания воды. Анализ данных проводили в сыром и высушенном виде, обработку данных проводили в статистической программе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Исследования показали, что фульвокислота в дозе 0.1 мл на 200 мл 60% раствора сахарозы положительно влияла на продление жизни пчел в энтомологических садках. На рис. 1 видно, что в этом варианте опыта 10% гибель пчел наступила на 5 дней, а 20%, на 7 дней позже, чем в контрольном варианте.

Что касается 30—40% гибели, здесь она наступила на 5 дней позже, т.е. на 36 и 40 день жизни. Такая тенденция наблюдалась и при 50—60% гибели рабочих особей, здесь она наступила на 4 дня позже, чем на контроле. По мере старения пчел, это влияние снижалось, 70—80% гибель пчел была на 2—1 день позже соответственно, чем на контроле. В этом варианте опыта 100% гибель пчел наступила на 3 дня позже, чем в контрольном варианте.

В варианте опыта, где применяли повышенную дозу, фульвокислота не оказала достоверного влияния на продолжительность жизни пчел. Здесь гибель пчел наблюдалась всего на 1—2 дня позже, чем на контроле.

Параллельно изучали влияние разных доз фульвокислоты на изменение массы и содержание воды в динамике, в разных отделах тела пчел.

По результатам первого препарирования была установлена исходная средняя масса голов, грудного, брюшного отделов и ректума, что отражено в табл. 1.

По мере старения пчел масса головы снижается, а вот масса ректума, наоборот, увеличивается. Чем выше нагрузка на ректум, тем больше увеличивается токсичность на организм пчел.

Из табл. 1 видно, что масса голов пчел в опытных вариантах незначительно, но выше, чем на контроле при первом и втором препарировании. Это говорит о том, что старение пчел в опытных вариантах замедлялось, но незначительно.

По мере старения пчел увеличивалась масса ректумов, однако после второго препарирования было установлено достоверное влияние фульвокислоты, в обеих вариантах опыта, на снижении нагрузки на ректум в сравнении с контролем. Масса ректумов в варианте с пониженной дозой фульвокислоты была на 5.4% и с повышенной на 7.2% ниже, чем на контроле. Это говорит о том, что фульвокислота по мере старения пчел снижала токсичность организма и улучшала их физиологическое состояние.

Что касается грудных и брюшных отделов, масса их снижается по мере старения пчел во всех вариантах опыта. Однако достоверного влияния фульвокислота на замедление снижения массы этих отделов не оказала.

Из табл. 2 видно, как менялось содержание воды в отделах пчел и ректуме. Изначально содержание воды в головных отделах в среднем составило 68.9%, через 20—21 день жизни в садках содержание ее снизилось во всех вариантах опыта. Такая тенденция наблюдалась в грудных отделах и ректумах, в брюшных отделах содержание воды было также ниже в опытных вариантах, а вот в контрольном варианте содержание воды было да-

Таблица 1. Динамика изменения массы разных отделов тела пчел при использовании фульвокислоты (2020-21 гг.)

	Масса отделов тела пчелы, мг									
Дни от начала опыта	головной		грудной		брюшной (без ректума)		ректум			
	M ± m	Cv, %	M ± m	Cv, %	M ± m	Cv, %	M ± m	Cv, %		
			60% cax	ароза (контр	оль)					
Исходно	$12.9 \pm 0.1$	10.0	$39.2 \pm 0.2$	6.5	$12.2 \pm 0.2$	20.4	$12.1 \pm 0.6$	47.5		
20	$10.5 \pm 0.1$	11.5	$37.9 \pm 0.2$	7.4	$10.8 \pm 0.2$	20.0	$21.2 \pm 0.7$	38.5		
41	$9.4 \pm 0.1$	12.1	$38.0 \pm 0.2$	6.1	$10.1 \pm 0.1$	17.7	$37.3 \pm 0.9$	34.3		
60% сахароза $+$ фульвокислота (0.1 мл)										
21	$10,6 \pm 0.1$	11.5	$38.7 \pm 0.2$	7.1	$11.2 \pm 0.2$	21.6	$23.3 \pm 0.6$	39.8		
42	$9.5 \pm 0.1$	9.7	$38.2 \pm 0.2$	6.8	$10.2 \pm 0.1$	16.9	$35.3 \pm 0.8*$	31.8		
	ı	609	% сахароза +	фульвокисл	тота (0.2 мл)					
21	$10.6 \pm 0.1$	11.4	$38.5 \pm 0.2$	6.8	$11.1 \pm 0.2$	19.5	$22.8 \pm 0.6$	34.3		
42	$9.5 \pm 0.1$	10.4	$38.0 \pm 0.2$	7.6	$10.1 \pm 0.1$	16.0	$34.6 \pm 0.8**$	29.9		

<sup>\* —</sup> величина достоверности разницы показателей с контролем, \* $P \ge 0.95$ , \*\* P > 0.99.

Таблица 2. Динамика содержания воды в разных отделах тела пчел при использовании БАД (2020-21 гг.)

Дни от начала опыта	Содержание воды в, %								
	головной		грудной		брюшной (без ректума)		ректум		
	M ± m	Cv, %	M ± m	Cv, %	M ± m	Cv, %	M ± m	Cv, %	
60% сахароза (контроль)									
Исходно	$68.9 \pm 0.17$	3.4	$66.8 \pm 0.15$	3.0	$57.8 \pm 0.57$	13.2	$83.1 \pm 0.55$	8.8	
20	$66.7 \pm 0.14$	2.8	$64.7 \pm 0.10$	2.2	$57.9 \pm 0.61$	12.4	$72.7 \pm 0.68$	12.5	
41	$69.1 \pm 0.17$	3.3	$66.4 \pm 0.10$	1.9	$66.0 \pm 0.39$	7.9	$77.3 \pm 1.1$	13.2	
		(	60% сахароза	+ фульвоки	слота (0.1 мл)	)	· '		
21	$66.0 \pm 0.16$	3.3	$65.0 \pm 0.11$	2.2	$57.6 \pm 0.59$	13.7	$74.6 \pm 0.65$	11.8	
42	$68.6 \pm 0.14$	2.8	$66.7 \pm 0.07$	1.4	$65.8 \pm 0.36$	7.5	$76.8 \pm 0.66$	11.6	
60% сахароза + фульвокислота (0.2 мл)									
21	$65.7 \pm 0.15$	3.0	$64.5 \pm 0.07$	1.6	$58.8 \pm 0.54$	12.3	$73.2 \pm 0.67$	12.3	
42	$67.3 \pm 0.19$	3.9	$66.2 \pm 0.07$	1.4	$65.2 \pm 0.32$	6.6	$74.5 \pm 0.64$	11.5	

же выше исходных данных на 0.1%. Содержание воды в отделах пчел служит индикатором определения снижения минеральных веществ в организме. Чем выше процент воды в отделах, тем меньше сухого вещества.

Через 40—41 день жизни в садках масса отделов снижалась кроме ректумов, что видно из табл. 1,

а вот содержание воды увеличивалось по отношению к массе, что видно из табл. 2.

По итогу, через 41—42 дня жизни пчел в садках, % содержания воды в головных, брюшных отделах и ректуме, был самым высоким в контрольном варианте. Это говорит о том, что хоть и незначительно, но в опытных вариантах, где применяли фульвокислоту % содержания минеральных

веществ выше, чем на контроле. В ректумах наблюдался более концентрированный состав и с меньшей массой экскрементов, чем на контроле. Это доказывает положительное воздействие фульвокислоты на пищеварительную систему пчел.

### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Работа не содержит исследований с использованием людей или животных в качестве объектов исследования.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Государственного задания ФГБНУ "Федеральный научный центр лубяных культур" (тема № FGSS-2019-0009), а также в рамках научной темы FMNG-2019-0002 "Инновационные подходы к использованию и регулированию ресурсов водных экосистем".

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ильясов Р.А., Поскряков А.В., Николенко А.Г.* Семь причин смертности семей пчелы *Apis mellifera* в России // Пчеловодство. 2017. № 9. С. 10—14.
- Dainat B., Vanengelsdorp D., Neumann P. Colony collapse disorder in Europe // Environmental Microbiology Reports. 2012. V. 4. P. 123–125.
- 3. Reed M.J., Jay D.E., Gene E.R. Changes in transcript abundance relating to colony collapse disorder in honey bees (Apis mellifera) // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2009. V. 106 (35). P. 14790–14795.
- 4. *Еськов Е.К., Еськова М.Д.* Критические уровни накопления свинца и кадмия в теле пчел (Apis mellifera L.), модифицирующие их поведение // Успехи современной биологии. 2019. № 139 (2). С. 178—183.
- 5. *Фомичев Ю.П.* Сорбционно-детоксикационные технологии в животноводстве и ветеринарной медицине // Аграрная Россия. 2004. № 5. С. 3—7.
- 6. *Roman A., Popiela-Pleban E., Migdal P.* As, Cr, Cd, and Pb in Bee Products from a Polish Industrialized Region // Open Chemistry. 2016. V. 14 (1). P. 33–36.
- 7. Temizer K., Güder A., Temel F.A., Avci E. A comparison of the antioxidant activities and biomonitoring of heavy metals by pollen in the urban environments // Environmental Monitoring and Assessment. 2018. V. 190 (8). 462.
- 8. Фомичев Ю.П., Никонова Л.А., Дорожкин В.И., Торшков А.А., Романенко А.А., Еськов Е.К., Семенова А.А., Гоноцкий В.А., Дунаев А.В., Ярошевич Г.С., Лашин С.А., Стольная Н.И. Дигидрокверцетин и арабиногалактан природные биорегуляторы в жизнедеятельности человека и животных, применение в сельском хозяйства и пищевой промышленности. М.: Научная библиотека, 2017. 702 с.
- 9. Zhang Z.W. Gastric alpha-tocopherol and beta-carotene concentrations in association with Helicobacter

- pylori infection // European Journal of Gastroenterology & Hepatology. 2000. V. 12 (5). P. 497–503.
- Свечин Ю.К., Михеева Н.Н. Влияние ПАБК на рост и мясные качества свиней // Зоотехния. 1990. № 1. С. 53–56.
- 11. *Бледнов Б.А*. Откорм валушков с использованием цеолитов // Зоотехния. 1995. № 3. С. 25—26.
- 12. *Мороз К.Г., Лесков А.А.* Влияние микроэлементов на многоплодие и молочность свиноматок // Ветеринария. 1995. № 7. С. 47—48.
- 13. *Анисова Н.И*. Применение кормовых концентратов лизина и метионина в комбикормах для телят // Зоотехния. 2000. № 9. С. 13–15.
- 14. *Kong M., Chen X.G., Xing K., Park H.J.* Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: a state of the art review // International Journal of Food Microbiology. 2010. № 144. P. 51–63.
- 15. Fernandes J.C., Eaton P., Gomes A.M., Pimtado M.E., Xavier M.F. Study of the antibacterial effects of chitosans on Bacillus cereus (and its spores) by atomic force microscopy imaging and nanoindentation // Ultramicroscopy. 2009. V. 109(8). P. 854–860.
- 16. Singburaudom N., Piasai O., Dethaub T., Kasetsart J. Antimicrobial Activity of Different Molecular Weight Chitosans to Inhibit Some Important Plant Pathogenic Fungi // Kasetsart Journal - Natural Science. 2011. № 45. P. 644–655.
- 17. *Еськов Е.К., Ярошевич Г.С.* Полизин, хитозан и мелакрил стимуляторы развития и продуктивности пчел // Пчеловодство. 2006. № 5. С. 16—17.
- 18. *Еськов Е.К., Ярошевич Г.С.* Репродуктивная активность у пчелиных маток разной плодовитости при стимуляции хитозаном // Сельскохозяйственная биология. 2007. № 2. С. 115—118.
- 19. Гласкович М.А. Роль биологически активных веществ в повышении эффективности полноценного кормления птицы. // Актуальные проблемы интенсивного развития животноводства: Материалы XII Международной научно-практической конференции, посвященной 75-летию образования кафедры зоогигиены, экологии и микробиологии УО БГСХА. Горки, 2009. С. 59—65.
- 20. Аржанкова Ю.В., Скопцова Т.И., Васина А.Ю., Ибрагимова Р.М. Биохимический состав грудной мышцы цыплят-бройлеров при применении фульвокислоты // Известия Великолукской ГСХА. 2019. № 1. С. 2—8.
- Капитонова Е.А. Профилактика заболеваний птиц путем введения в рацион цыплят-бройлеров биологически активных веществ // Труды Всероссийского НИИ экспериментальной ветеринарии им. Я.Р. Коваленко. 2009. Т. 75. С. 329—331.
- 22. Голушко В.М., Капитонова Е.А. Сравнительный анализ применения биологически активных препаратов и их влияние на качество животноводческой продукции // Ученые Записки учреждения образования Витебская ордена Знак Почета государственная академия ветеринарной медицины. 2008. Т. 44. № 2 (1). С. 174—177.
- 23. *Капитонова Е.А., Пчельникова Ю.М., Чирвинский А.Ю.* Эффективность использования гуминовых кислот при выращивании сельскохозяйственной птицы //

- Зоотехническая наука Беларуси. 2008. Т. 53. № 2. C. 151–158.
- Подобед Л.И., Кочиш И.И., Сурай П.Ф., Никонов И.Н., Кузнецов Ю.Е., Дмитриева М.Е., Капитонова Е.А. Оперативный контроль и коррекция кормления
- высокопродуктивной птицы. СПб.: ФГБОУ ВО СПбГУВМ. 2020. 419 с.
- Смирнова Ю.В., Виноградова В.С. Механизм действия и функции гуминовых препаратов // Агрохимический вестник. 2004. № 1. С. 22–23.

### INFLUENCE OF FULVIC ACID ON INCREASING LIFE AND PHYSIOLOGICAL STATE OF BEEES

Academician of the RAS V. A. Rumyantsev<sup>a,#</sup>, G. S. Yaroshevich<sup>b</sup>, G. S. Mazina<sup>b</sup>, A. S. Mityukov<sup>c</sup>, J. V. Puhalsky<sup>d</sup>, and S. I. Loskutov<sup>e</sup>

<sup>a</sup>Saint-Petersburg Research Center of the Russian Academy of Science, St. Petersburg, Russian Federation

<sup>b</sup>Federal Scientific Center of Bast Cultures, Tver, Russian Federation

<sup>c</sup>St. Petersburg Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Institute of Limnology of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russian Federation

<sup>d</sup>St. Petersburg Institute for Informatics and Automation of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russian Federation <sup>e</sup>VNIIIPD – a branch of Gorbatov Research Center for Food Systems, St. Petersburg, Russian Federation

> #E-mail: info@spcras.ru ##E-mail: info@fnclk.ru

The article presents the results of research for (2020–2021). The results of the influence of different doses of fulvic acid on increasing the life span of bees kept in entomological cages and improving their physiological state are given. The studies were carried out in laboratory conditions at an air temperature of  $+27 \pm 2^{\circ}$ C, on bees of spring-summer generation. The experiment included three groups of bees in triplicate. The first group — control, in this group, the bees consumed 60% sucrose solution as top dressing. In the second group, the bees consumed a 60% sucrose solution, to which fulvic acid was added, at the rate of 0.1 ml per 200 ml of solution. The third group was fed a 60% sucrose solution, to which fulvic acid was added, at the rate of 0.2 ml per 200 ml of solution. According to the results of the research, it was found that fulvic acid at a dose of 0.1 ml per 200 ml of solution contributed to the prolongation of the life of bees. In this variant of the experiment, 30–40% death of bees occurred five, and 50% and 60% four days later than in the control. Fulvic acid, where an increased dose was used, did not have a significant effect on the lifespan of bees. As the bees aged, fulvic acid in both variants of the experiment reduced the load on the rectum and toxicity to the body, thereby improving their physiological state.

Keywords: fulvic acid, bees, viability, dietary supplement, dose, weight