

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ИНСТИТУТ ОКЕАНОЛОГИИ ИМ. П.П. ШИРШОВА РАН

Материалы XXV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии Москва 2023

ГЕОЛОГИЯ МОРЕЙ И ОКЕАНОВ

Том II



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ИНСТИТУТ ОКЕАНОЛОГИИ ИМ. П.П. ШИРШОВА РАН

ГЕОЛОГИЯ МОРЕЙ И ОКЕАНОВ

Материалы XXV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии

Москва, 13-17 ноября 2023 г.

Том II

GEOLOGY OF SEAS AND OCEANS

Proceedings of XXV International Conference on Marine Geology

Moscow, November 13-17, 2023

Volume II

Москва / Moscow ИО РАН / IO RAS 2023 ББК 26.221 Г35 УДК 551.35

Геология морей и океанов: Материалы XXV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Т. П. – М.: ИО РАН, 2023. – 240 с.

В настоящем издании представлены доклады морских геологов, геофизиков, геохимиков и других специалистов на XXV Международной научной конференции (Школе) по морской геологии, опубликованные в четырех томах.

В томе II рассмотрены проблемы изучения гидротерм, руд, полезных ископаемых океанов и морей, а также проблемы, связанные с биогеохимическими процессами в морях и океанах.

ISBN 978-5-6051054-1-1 DOI: 10.29006/978-5-6051054-1-1-2023

Доклады опубликованы в авторской редакции. Ответственный редактор к.г.-м.н. Н.В. Политова Рецензенты

кадемик Л.И. Лобковский, д.г.-м.н. А.Ю. Леин, д.г.-м.н. Г.А. Черкашев, д.г.-м.н. Г.В. Новиков, д.г.-м.н. Е.А. Романкевич, д.г.-м.н. Л.Л. Демина

Geology of seas and oceans: Proceedings of XXV International Conference on Marine Geology. Vol. II. – Moscow: IO RAS, 2023. – 240 pp.

The reports of marine geologists, geophysics, geochemists and other specialists of marine science at XXV International Conference on Marine Geology in Moscow are published in four volumes.

Volume II includes reports devoted to the problems of research of hydroterms, ores, mineral resources in the seas and oceans, and also to the problems of biogeochemical processes in the seas and oceans.

ISBN 978-5-6051054-1-1 ББК 26.221

© ИО РАН 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Симпозиум им. П.Л. Безрукова «Полезные ископаемые Мирового океана, гидротермы на дне океанов и морей»

Ананьев В.В., Петрова В.В., Рашидов В.А. Новые данные 14 о петролого-минералогическом составе пород, слагающих подводный вулкан Эсмеральда (Марианская островная дуга)

Деркачев А.Н., Баринов Н.Н., Можеровский А.В., 19 Николаева Н.А., Босин А.А., Zou Janjun Первая находка минералов сульфидов марганца и кадмия в плейстоценголоценовых отложениях впадины Дерюгина в Охотском море

Ермакова Л.А. Добыча глубоководных полезных 25 ископаемых: реальность ближайшего будущего или преодоление новых трудностей?

Забанбарк А. Юго-Восточная континентальная окраина 28 Африки – новый газоносный регион

Калгин В.Ю., Якимов Т.С., Федоров С.А. Сульфидная 32 аутигенная минерализация из нефтегазоносного осадочного бассейна Фухань (Южно-Китайское море)

Колесник О.Н., Карабцов А.А., Съедин В.Т., Колесник 36 А.Н., Терехов Е.П. Железомарганцевое минералообразование в Японском море: типичные и нетипичные случаи

Кравчишина М.Д., Прокофьев В.Ю., Клювиткин А.А., 39 Дара О.М., Якимова К.С., Калгин В.Ю., Баранов Б.В., Леин А.Ю. Исследование барита гидротермальных осадков хребта Мона

Круглякова М.В., Леончик М.И. Прогнозирование 44 элементов углеводородных систем на основе анализа ретроспективных данных

Курносов В.Б., Сахаров Б.А., Коновалов Ю.И., Савичев 48 А.Т., И.А. Морозов И.А., Коршунов Д.М. Особенности образования глинистых минералов в плейстоценовых осадках в специфичных тектономагматических и гидротермальных условиях Центрального Холма (трог Эсканаба, хребет Горда, Тихий океан), скважина ОDP 1038B

Лучшева Л.Н., Курносов В.Б., Коновалов Ю.И. 53 Особенности миграции и накопления ртути в осадках и силлах впадины Гуаймас Калифорнийского залива

Люткевич А.Д., Габлина И.Ф., Наркевский Е.В., 58 Добрецова И.Г., Киселев А.А., Горькова Н.В. Минералыиндикаторы гидротермальной деятельности в поверхностном слое донных осадков гидротермального узла Победа (17⁰44.9'-17⁰07.6'с.ш. САХ)

Мелекесцева И.Ю. Гидротермальный сульфидный узел 63 Семенов (13°30' с.ш., САХ): «свой среди чужих, чужой среди своих»

Михайлик П.Е., Вишневская И.А. Влияние талых вод на 68 формирование изотопного состава Sr и Nd отдельных минеральных фаз гидрогенных железомарганцевых корок

Новиков Г.В., Богданова О.Ю. Океанские 73 железомарганцевые отложения – руды и сорбенты ионов металлов различной химической природы

Новиков Г.В., Богданова О.Ю., Румянцева А.О. 78 Кобальтоносные марганцевые корки Магеллановых гор Тихого океана – эффективные сорбенты катионов редкоземельных металлов

Рейхард Л.Е., Новигатский А.Н., Козина Н.В., Филиппов 84 А.С., Беляев Н.А., Гордеев В.В., Политова Н.В., Рейхард А.Г., Коченкова А.И., Марданян И.Ю. Железомарганцевые конкреции Арктики: строение, состав, биоминерализация

Савенко В.С., Савенко А.В. О вулканогенной гипотезе 89 происхождения осадочного флюорита

Биохимические процессы в морях и океане

Белкина Н.А., Морозова И.В. Особенности распределения 95 метана в воде и донных отложениях Онежского озера

Бережная Е.Д., Дубинин А.В. Основные черты цикла 99 элементов группы платины в океане

Будько Д.Ф., Демина Л.Л., Краснова Е.Д., Стародымова 103 Д.П. Тяжелые металлы в осадках меромиктических озер побережья Белого моря, как возможные индикаторы изменчивости окружающей среды

Виноградова Е.Л. Формирование и перенос плюмов 108 метана над Евразийским склоном Северного Ледовитого океана

Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А., Тамбиева Н.С. Уровни 113 содержания и особенности распределения метана и сероводорода в донных отложениях водотоков юга Европейской части России

Гордеев В.В., Покровский О.С., 3, Филиппов А.С., 118 A.B., Гуртовая Т.Ю., Жулидов Косменко Л.С. Концентрации потоки растворенных И макро И микроэлементов в водах крупнейших рек Российской Арктики Оби, Енисея, Лены и Колымы

Гурова Ю.С., Гуров К.И., Орехова Н.А. Геохимические 123 характеристики донных отложений бухт Севастопольского региона

Демина Л.Л., Галкин С.В., Соломатина А.С. 128 Биоаккумуляционный потенциал бентосных организмов на метановых полях в море Лаптевых

Демина Л.Л., Соломатина А.С., Стародымова Д.П., 133 Лукъянова О.Н. Аккумуляция микроэлементов зоопланктоном рода Сорерода разных размерных фракций в восточной части Карского моря осенью 2022 г.

Дубинин А.В., Дубинина Е.О. Эволюция состава 138 сероводородной зоны Черного моря по изотопным данным серы сульфата и сульфида

Зологина Е.Н. Межгодовые вариации молибдена и 142 вольфрама на границе кислородных и сероводородных вод Черного моря

Киль А.О., Семенов П.Б., Шатрова Е.В., Лодочникова 145 А.С., Сергеев А.Ю., Пономаренко Е.П., Ковалева О.А., *Пугачева Т.Л., Дорохов Д.В.* Геохимические особенности раннего диагенеза газонасыщенных осадков Финского залива (Балтийское море)

Кокрятская Н.М., Лосюк Г.Н. Геохимия донных осадков 150 озера Могильного (о. Кильдин, Баренцево море)

Колючкина Г.А., Беляев Н.А., Любимов И.В., Ананьева 154 М.С., Данилова Н.А. Поставка моллюсками карбонатного углерода в донные осадки северо-восточного шельфа Черного моря

Леонова Г.А., Мальцев А.Е., Густайтис М.А., Кривоногов 159 С.К. Биогеохимические особенности формирования голоценовых отложений гипергалинного озера Большое Яровое (Кулундинская степь, Алтайский край)

Литвиненко И.В., Куршева А.В., Моргунова И.П. 164 Геохимия рассеянного органического вещества поверхностных отложений района западных отрогов возвышенности Персея (Баренцево море)

Лосюк Г.Н., Кокрятская Н.М., Вахрамеева Е.А. 169 Соединения восстановленной серы в донных осадках озер, отделившихся от Белого моря (на примере оз. Верхнее Ершовское и оз. Нижнее Ершовское)

Лукьянова О.Н., Чульцова А.Л., Зубаревич В.Л., 174 Амбросимов А.К., Щука А.С. Гидрохимические исследования в юго-западной части Карского моря в 89-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш», сентябрь 2022 г.

Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Сафонов А.В, Зеленина Д.А. 178 Особенности биогеохимии раннего диагенеза осадков пресноводных и соленых озер юга Западной Сибири

Моргунова И.П., Литвиненко И.В., Куршева А.В. 183 Особенности четвертичного осадконакопления в восточной части Охотского моря по результатам органогеохимических исследований

Островская Е.В., Дегтярева Л.В. Фосфор в поровых 188 водах донных отложений Северного Каспия

Римская-Корсакова М.Н., Дубинин А.В., Бережная Е.Д., 192

Зологина Е.Н. Сульфит и тиосульфат в воде Черного моря

Савенко А.В., Савенко В.С. Растворимость CaF₂ в 197 морской воде нормальной и повышенной солености: сравнение расчетных и экспериментальных данных

Савенко А.В., Мухаметов С.С. Факторы, 202 контролирующие распределение биогенных элементов в устьях рек юго-западного побережья Крымского полуострова

Савенко В.С., Савенко А.В. Растворимость как фактор 207 формирования химического состава морской воды

Саттарова В.В., Аксентов К.И., Астахов А.С. 211 Геохимическая характеристика осадков восточноарктических морей с акцентом на редкоземельные элементы

Саттарова В.В., Обрезкова М.С. Распределение тяжелых 216 металлов и диатомовых водорослей в донных осадках Чукотского моря

Севастьянов В.С., Федулова В.Ю., Душенко Н.В., 221 Воропаев С.А., Наймушин С.Г., Малова А.Ю. Вертикальный профиль распределения газов в морских осадках вблизи полуострова Ямал

Семенов П.Б., Киль А.О., Шатрова Е.В., Лодочникова 226 А.С., Сергеев А.Ю., Пономаренко Е.П., Ковалева О.А., Пугачева Т.Л., Дорохов Д.В. Растворенное органическое вещество в газонасыщенных осадках Финского залива (Балтийское море)

Федоров Ю.А., Гарькуша Д.Н., Савицкий В.А. Метановосероводородные флуктуации в донных отложениях малых рек Онежского залива Белого моря

Ярощук Е.И., Саттарова В.В., Аксентов К.И. 235 Геохимические особенности донных осадков Берингова моря и северо-западной части Тихого океана

CONTENTS

P.L. Bezrukov memorial symposium "Mineral resources of the World Ocean, hydrotherms on the bottom of the seas and oceans"

Ananiev V.V., Petrova V.V., Rashidov V.A. New data on the petrological and mineralogical composition of the rocks composing the Esmeralda underwater volcano (Mariana island arc)

Derkachev A.N., Barinov N.N., Mozherovsky A.V., Nikolaeva
N.A., Bosin A.A., Zou Janjun The first finding of manganese
and cadmium sulfidic minerals in the Pleistocene-Holocene
deposits of the Derugin Basin in the Okhotsk Sea

Ermakova L.A. Deep-sea mining: reality of the near future or 25 overcoming of new challenges?

Zabanbark A. South – East African continental margin – new 28 gas bearing region

Kalgin V.Yu., Yakimov T.S., Fedorov S.A. Sulfide authigenic 32 mineralization from the Fuhan oil and gas bearing sedimentary basin (South China Sea)

Kolesnik O.N., Karabtsov A.A., S'edin V.T., Kolesnik A.N., 36 *Terekhov E.P.* Ferromanganese mineral formation in the Sea of Japan: Typical and untypical cases

Kravchishina M.D., Prokofiev V.Yu., Klyuvitkin A.A., Dara 39
O.M., Iakimova K.S., Kalgin V.Yu., Baranov B.V., Lein A.Yu.
Barite research in hydrothermal sediments of the Mohns
Ridge

Kruglyakova M.V., Leonchik M.I. Forecasting elements of 44 hydrocarbon systems based on the analysis of historical data

Kurnosov V.B., Sakharov B.A., Konovalov Yu.I., Savichev 48 *A.T., Morozov I.A., Korshunov D.M.* Peculiarites of clay minerals formation in the Pleistocene sediments under specific tectonomagmatic and hydrothermal conditions of the Central Hill (Escanaba Trough, Gorda Ridge, Pacific Ocean), Hole ODP 1038B

Luchsheva L.N., Kurnosov V.B., Konovalov Y.I. Features of 53 migration and accumulation of mercury in sediments and sills

of the Guaymas depression of the Gulf of California

Lyutkevich A.D., Gablina I.F., Narkevsky E.V., Dobretsova I.G., Kiselev A.N., Gor'kova N.V. Mineral indicators of huderthermal estimity in the surface layer of bottom	58
sediments in the Pobeda hydrothermal cluster $(17^{0}44.9' - 17^{0}07.6')$ MAP)	
Melekestseva I Yu The Semenov hydrothermal sulfide cluster	63
$(13^{\circ}30' \text{ N MAR})$: "friend to foes foe to friends"	05
Mikhailik P.F. Vishnavskava I.4. Influence of melt waters on	68
formation of Sr-Nd isotopes composition of hydrogenetic	00
ferromanganese crusts mineral fractions	
Novikov G.V., Bogdanova O.Yu. Oceanic ferromanganese	73
deposits - ores and sorbents of metal ions of various	
chemical nature	
Novikov G.V., Bogdanova O.Yu., Rumayntseva A.O. Cobalt-	78
rich ferromanganese crusts of the Magellanic mountains of	
the Pacific ocean - effective sorbents of rare earth metal	
cations	
Reykhard L.Ye., Novigatsky A.N., Kozina N.V., Filippov A.S.,	84
Belyaev N.A., Gordeev V.V., Politova N.V., Reikhard A.G.,	
Kochenkova A.I., Mardanyan I.Yu. Arctic ferromanganese	
nodules: structure, composition, biomineralization	
Savenko V.S., Savenko A.V. On the volcanogenic hypothesis	89
of the sedimentary fluorite genesis	
Biogeochemical processes in the seas and oceans	
Belkina N.A., Morozova I.V. Features of methane distribution	95
in the water and bottom sediments of Lake Onego	
Berezhnaya E.D., Dubinin A.V. The specific features of the	99
cycle of platinum group elements in the ocean	
Budko D.F., Demina L.L., Krasnova E.D., Starodymova D.P.	103
Heavy metals in sediments of meromictic lakes of the White	
Sea coast as possible tracers of environmental changes	
Vinogradova E.L. Genesis and transport of methane plumes	108
over the Eurasian Arctic continental margin	
Gar'kusha D.N., Fedorov Yu.A., Tambieva N.S. Content	113
levels and distribution features of methane and hydrogen	

sulfide in bottom sediments of watercourses in the south of the European part of Russia

Gordeev V.V., Pokrovsky O.S., Filippov A.S., Zhulidov A.V., 118 Gurtovaya T.Yu., Kosmenko L.S. Concentrations and fluxes of dissolved major and trace elements in waters of the largest rivers of the Russian Arctic Ob', Yenisey, Lena and Kolyma

Gurova Y.S., Gurov K.I., Orekhova N.A. Geochemical 123 characteristics of bottom sediments from bays of the Sevastopol region

Demina L.L., Galkin S.V., Solomatina A.S. The 128 Bioaccumulation potential of the benthic organisms on methane seepage fields in the Laptev Sea

Demina L.L., Solomatina A.S., Starodymova D.P., Lukyanova 133 *O.N.* Element accumulation in different size fractions of the Copepoda zooplankton in the eastern Kara Sea in autumn 2022

Dubinin A.V., Dubinina E.O. Evolution of the Black Sea 138 anoxia according to sulfur isotopic data of sulfate and sulfide

Zologina E.N. Interrannual variations of molybdenum and 142 tungsten at the boundary of oxygen and hydrogen sulfide waters of the Black Sea

Kil A.O., Semenov P.B., Shatrova E.V., Lodochnikova A.S., 145 Sergeyev A.Yu., Ponomarenko E.P., Kovaleva O.A., Pugacheva T.L., Dorokhov D.V. Geochemical features of early diagenesis in gas-saturated sediments of the Gulf of Finland (Baltic Sea)

Kokryatskaya N.M., Losyuk G.N. Geochemistry of bottom 150 sediments of Lake Mogilnoye (Kildin Island, Barents Sea)

Kolyuchkina G.A., Belyaev N.A., Lyubimov I.V., Ananeva 154 M.S., Danilova N.A. Supply of inorganic carbon by mollusks to bottom sediments of the northeastern shelf of the Black Sea

Leonova G.A., Maltsev A.E., Gustaitis M.A., Krivonogov S.K. 159 Biogeochemical features of the formation of Holocene deposits of the hyperhaline Lake Bolshoye Yarovoe (Kulunda steppe, Altai Territory) Litvinenko I.V., Kursheva A.V., Morgunova I.P. 164 Geochemistry of dispersed organic matter in surface sediments of the western spurs of the Perseus Upland (Barents Sea)

Losyuk G.N., Kokryatskaya N.M., Vakhrameyeva E.A. 169 Compounds of reduced sulfur in bottom sediments of lakes separated from the White Sea (for example, Lake Verkhnee Ershovskoye and Lake Nizhneye Ershovskoye)

Lukyanova O.N., Chultsova A.L. Zubarevich V.L., 174 Ambrosimov A.K., Shuka A.S. The results of hydrochemical investigations in the south-western part of the Kara Sea during 89th cruise of the RV Akademik Mstislav Keldysh, September 2023

Maltsev A.E., Leonova G.A., Safonov A.V., Zelenina D.A. 178 Features of biogeochemistry of early diagenesis of sediments of freshwater and salt lakes in the south of Western Siberia

Morgunova I.P., Litvinenko I.V., Kursheva A.V. Specificity of 183 Quaternary sedimentation in the western part of the Sea of Okhotsk: the organic-geochemical research

Ostrovskaya E.V., Degtyareva L.V. Phosphorus in pore 188 waters of sediments of the Northern Caspian

- *Rimskaya-Korsakova M.N., Dubinin A.V., Berezhnaya E.D.,* 192 *Zologina E.N.* Sulfite and thiosulfate in Black Sea water
- Savenko A.V., Savenko V.S. The solubility of CaF_2 in 197 seawater of normal and increased salinity: Comparison of calculated and experimental data
- *Savenko A.V., Mukhametov S.S.* Factors controlling the 202 distribution of nutrients in the river mouths of the southwestern coast of the Crimean Peninsula

Savenko V.S., Savenko A.V. Solubility as a factor in the 207 formation of the seawater chemical composition

Sattarova V.V., Aksentov K.I., Astakhov A.S. Geochemical 211 features of bottom sediments of East Arctic seas with an emphasis on rare earth elements

Sattarova V.V., Obrezkova M. S. Distribution of heavy metals 216 and diatoms in surface sediments of the Chukchi Sea

Sevastyanov V.S., Fedulova V.Yu., Dushenko N.V., Voropaev	221
S.A., Naimushin C.G., Malova A.I. Vertical profile of gas	
distribution in marine sediments near the Yamal Peninsula	
Semenov P.B., Kil A.O., Shatrova E.V., Lodochnikova A.S.,	226
Sergeyev A.Yu., Ponomarenko E.P., Kovaleva O.A.,	
Pugacheva T.L., Dorokhov D.V. Dissolved organic matter in	
gas-saturated sediments of the Gulf of Finland (Baltic Sea)	
Fedorov Yu.A., Gar'kusha D.N., Savitsky V.A. Methane-	230
hydrogen sulfide fluctuations in the bottom sediments of	
small rivers of the Onega Bay of the White Sea	
Yaroshchuk E.I., Sattarova V.V., Aksentov K.I. Geochemical	235
features of bottom sediments of Bering Sea and northwest	
part of the Pacific	

СИМПОЗИУМ ИМ. П.Л. БЕЗРУКОВА "ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ МИРОВОГО ОКЕАНА, ГИДРОТЕРМЫ НА ДНЕ ОКЕАНОВ И МОРЕЙ"

P.L. BEZRUKOV MEMORIAL SYMPOSIUM "MINERAL RESOURCES OF THE WORLD OCEAN, HYDROTHERMS ON THE BOTTOM OF THE SEAS AND OCEANS"

Ананьев В.В.¹, Петрова В.В.², Рашидов В.А.¹

(¹Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский, e-mail: <u>rashidva@kscnet.ru</u>; ²Геологический институт РАН, г. Москва)

Новые данные о петролого-минералогическом составе пород, слагающих подводный вулкан Эсмеральда (Марианская островная дуга)

Ananiev V.V.¹, Petrova V.V.², Rashidov V.A.¹ (¹Institute of Volcanology and Seismology, FEB, RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky; ²Geological Institute, RAS, Moscow)

New data on the petrological and mineralogical composition of the rocks composing the Esmeralda underwater volcano (Mariana island arc)

Ключевые слова: подводный вулкан Эсмеральда, Марианская островная дуга, петролого-минералогический состав, РЗЭ.

Получены новые данные о силикатном, редкоэлементном и редкоземельном составах горных пород, слагающих подводный вулкан Эсмеральда, расположенный в Марианской островной дуге. Вулканическая постройка сложена базальтами, андезибазальтами, дацитами, габбро и базанитами. Во всех анализах присутствует только легкая часть редкоземельных элементов.

Подводный вулкан Эсмеральда, расположенный в южной части Марианской островной дуги, был исследован в рейсах научноисследовательских судов (НИС) отечественных и иностранных ученых [1– 8]. Диаметр основания вулкана по изобате 1500 м равен ~ 22 км, объем ~ 127 км³, а на его вершине расположен активный кратер диаметром 2–3.5 км, глубина которого 200–300 м [1, 2, 4].

При изучении горных пород, слагающих этот подводный вулкан, драгированных в двух рейсах НИС «Вулканолог», определение породообразующих окислов пород выполнено методом "мокрой" химии, редких и редкоземельных элементов – инструментальным нейтронноэмиссионно-спектральным И активационным, методом индуктивносвязанной плазмы (ІСР) в Геологическом институте РАН по стандартным методикам. Составы породообразующих минералов определялись на рентгеновском микроанализаторе "Camebax" в Институте вулканологии и сейсмологии ДВО РАН.

В результате выполненных исследований установлено, что постройка оливиновыми вулкана сложена И щелочными базальтами, андезибазальтами. габбро [7]. Оливиновые базальты. лацитами И представлены оливин-плагиоклазовыми (Ol-Pl) и опивин-(Ol-Cpx) часто клинопироксеновыми разностями, co стекловатой насыщенной микролитами плагиоклаза структурой, а андезибазальты – PlСрх разностями, часто со стекловатой, насыщенной микролитами плагиоклаза структурой. Щелочной базальт – субафировый, пористый OI-PI с тонкозернистой, стекловатой, насыщенной микролитами плагиоклаза основной массой [7, 8]. В порфировом даците присутствуют крупные вкрапленники плагиоклаза, клино- и ортопироксна и магнетита, часто в виде гломеропорфировых сростков, размером 0.3–0.8 мм. Габбро являются полнокристаллической породой, состоящей из плагиоклаза, орто- и клинопироксена, оливина и магнетита.

Для всех драгированных пород отмечены повышенные концентрации некогерентных LILE и в меньшей степени HFSE элементов. Основная часть пород относится к ассоциации островодужных железистых толеитов (IAB, IAT), а состав единственного образца щелочного базальта, соответствует базальтам океанических островов (OIB, OIA). В минералогическом аспекте характерно повышенное содержание железа во вкрапленниках плагиоклаза, что подтверждает приверженность пород к высокожелезистой толеитовой ассоциации. Высокое содержание стронция в плагиоклазе щелочного базальта, указывает на то, что стронций, в данном случае, можно только **VCЛОВНО** считать LILE-элементом И В процессе гравитационной дифференциации данной породы может произойти обеднение остаточного расплава этим элементом.

Имеющиеся литературные данные говорят о том, что по составу редкоземельных элементов (РЗЭ) породы, драгированные с постройки подводного вулкана Эсмеральда, обогащены легкими редкоземельными элементами (Се, Nd, Sm) по сравнению с тяжелыми элементами (Gd, Dy, Er, Yb) [2, 3, 5].

Содержание РЗЭ были изучены нами для двух образцов (рис. 1), драгированных при опробовании активного кратера вулкана в глубинных интервалах 110–50 м (образец В4-1) и 190–150 м (образец В5-6-90-ТР).



Рисунок 1. Образцы В4-1 (слева) и В5-6-90-Тр (справа).

Образец В4-1 – щелочной базальт, тренд содержания РЗЭ в котором соответствует океаническим островным базальтам, тогда как тренд

остальных драгированных здесь пород попадает в область островодужных железистых толеитов. При этом можно отметить, что конфигурацию тренда полностью повторяют РЗЭ только лантановой группы, а позиция иттриевой группы РЗЭ тяготеет к нормальным базальтам срединно-океанических хребтов.

Образец В5-6-90-ТР представляет собой андезибазальт, рассеченный трещиной. В этом образце РЗЭ присутствуют не только в рассеянном состоянии, но и образуют собственные минералы. В породе, прилежащей к трещинному пространству тренд содержания РЗЭ практически полностью повторяет общий тренд для базальтов и андезибазальтов, слагающих постройку подводного вулкана Эсмеральда, но при этом абсолютные значения содержаний имеют несколько повышенное значение. В полости трещины направление тренда сохраняется, но содержание всех компонентов становится заметно выше.

Собственно редкоземельные минералы, впервые описываемые для подводного вулкана Эсмеральда, приурочены к полости трещины и свободным пространствам внутри газовых пустот в прилегающей к трещине части андезибазальта. Минералы образуют скопления плохо оформленных индивидов, размер которых колеблется от 0.001 до 0.04 мм (рис. 2). Самые обильные скопления приурочены к газовым пустотам на границе породатрещина. Во всех выполненных нами анализах присутствует только легкая часть РЗЭ.

Обращает на себя внимание чрезвычайное количественное разнообразие в составе конкретных минералов. Наиболее распространены кристаллы с примерно равным содержанием Се и La, количество которых колеблется от 20 до 35 мас. %, как для одного, так и для другого элемента. Встреченные в отдельных кристаллах максимальные количества (мас. %) достигают: Се – до 80, La – до 40, Pr – (0–6), Nd – (0–20), Sm – (0–1), Gd – (0–1.5).

Рг и Nd – редки, Sm – очень редок, Gd – присутствует в единичных анализах. Кроме РЗЭ в минералах постоянно присутствуют Ca – десятые доли мас.%, и F – в количестве от 0 до 25 мас.%. Отмечается четкая положительная корреляция между количеством в кристаллах La и F. B анализах с высоким содержанием Ce фтор отсутствует. Состав большей части новообразованных минералов РЗЭ отвечает фторгидроксидам, реже присутствуют оксиды.

Наличие такой обильной редкоземельной минерализации в свободных пространствах можно объяснить только наличием «внутренних фумарол» и специфических условий, благоприятных для экстракции редкоземельных элементов из газовой фазы. Это, в частности, высокая концентрация РЗЭ в газовой фазе, высокая температура и давление внутри изолированного пространства в вулканической постройке, покинуть которое газу или газово-жидкой фазе невозможно вследствие перекрытия места минералообразования «панцирем» вмещающей породы и давлением столба воды на подводный вулкан. Неравновесные условия внутри газовых пустот привели к неравномерному осаждению РЗЭ элементов и формированию широкого ряда составов Ln-минералов.



Рисунок 2. Миниралы, развитые в трещине, с разным соотношением Ce, La, Pr и Nd. Сканирующий электронный микроскоп.

Судя по положительной корреляции между La и F, первыми и в наиболее высокотемпературных условиях из газовой фазы осаждались фторгидроксиды, обогащенные лантаном. Оксиды церия образовывались на конечных стадиях процесса.

В результате выполненных исследований получены новые данные о силикатном, редкоэлементном и редкоземельном составах горных пород, слагающих постройку подводного вулкана Эсмеральда.

Установлено, что драгированные базальты и андезибазальты обогащены легкими РЗЭ по сравнению с тяжелыми.

Впервые при изучении подводного вулкана Эсмеральда обнаружены редкоземельные минералы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горшков А.П., Абрамов В.А., Сапожников Е.А. и др. Геологическое строение подводного вулкана Эсмеральда // Вулканология и сейсмология.1980. № 4. С. 65–78.

2. Stern R.J., Bibee L.D. Esmeralda Bank: Geochemistry of an active submarine volcano in the Mariana Island Arc // Contributions to Mineralogy and Petrology 1984. V. 86. P. 159–169.

3. Pearce J.A., Stern R.J., Bloomer Sh.H., Fryer P. Geochemical mapping of the

Mariana arc-basin system: Implications for the nature and distribution of subduction Components // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. 2005. V. 6. № 7. Q07006. 27 p. <u>https://doi.org/10.1029/2004GC000895</u>

4. Kim Ch. H., Kim Ho, Jeong E.Y. et al. A Study on the Hydrothermal Vent in the Mariana Trench using Magnetic and Bathymetry Data // Journal of the Korean Society of Oceanography. 2009. V. 14. № 1. P. 22–40 (in Korean).

5. Wang X., Wang Z., Liu Y. et al. Calcium Stable Isotopes of Tonga and Mariana Arc Lavas: Implications for Slab Fluid-Mediated Carbonate Transfer in Cold Subduction Zones // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. 2021. V. 126. e2020JB020207. 19 p. <u>https://doi.org/10.1029/2020JB020207</u>

6. Knaack D.R., Sullivan K., Brown D.J. et al. Geochemical and mineralogical composition of ferromanganese precipitates from the southern Mariana arc: Evaluation, formation, and implications // Chemical Geology. 2021. V. 568. Article 120132. 21 p. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120132

7. Ананьев В.В., Петрова В.В., Рашидов В.А. Состав пород подводного вулкана Эсмеральда (Марианская островная дуга) // Вулканизм и связанные с ним процессы. Материалы XXVI ежегодной научной конференции, посвященной Дню вулканолога, 30–31 марта 2023 г. / Главный редактор: член-корреспондент РАН А.Ю. Озеров. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2023. С. 14–17.

8. Колосков А.В., Рашидов В.А., Ананьев В.В. Первая находка шпинельлерцолитового ксенолита "неофиолитового типа" в задуговом бассейне Марианской островодужной системы // Океанология. 2020. Т. 60. № 4. С. 629–647. <u>https://doi.org/10.31857/S0030157420040139</u>

New data have been obtained on the silicate, rare element and rare earth compositions of the rocks that make up the Esmeralda underwater volcano, located in the Mariana island arc. The volcanic structure is composed of basalts, basaltic andesites, dacites, gabbros and basanites. In all analyses, only a light fraction of rare earth elements is present.

Деркачев А.Н.¹, Баринов Н.Н.², Можеровский А.В.¹, Николаева Н.А.¹, Босин А.А.¹, Zou Janjun³

(¹Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток, e-mail: <u>derkachev@poi.dvo.ru;</u>²Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток; ³Первый институт океанографии, Циндао, Китай)

Первая находка минералов сульфидов марганца и кадмия в плейстоцен-голоценовых отложениях впадины Дерюгина в Охотском море

Derkachev A.N.¹, Barinov N.N.², Mozherovsky A.V.¹, Nikolaeva N.A.¹, Bosin A.A.¹, Zou Janjun³

(¹V.I. Il'ichev Pacific Óceanological Institute FEB RAS, Vladivostok; ²Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok; ³First Institute of Oceanography, Qingdao, China)

The first finding of manganese and cadmium sulfidic minerals in the Pleistocene-Holocene deposits of the Derugin Basin in the Okhotsk Sea

Ключевые слова: сульфиды марганца (алабандин, рамбергит), сульфиды кадмия (гринокит), голоцен-плейстоценовые отложения, Охотское море, грязевой вулкан

В отложениях впадины Дерюгина в Охотском море обнаружены редкие минералы сульфидов марганца и кадмия. Это первая находка сульфидов марганца в дальневосточных морях и вторая в мире после известных проявлений во впадинах Балтийского моря. Сульфиды кадмия ранее нигде не были обнаружены в позднечетвертичных отложениях.

Рассмотренные в данном сообщении сульфиды марганца (алабандин и рамбергит) и сульфиды кадмия (гринокит) относятся к группе минералов, редко встречающихся в природе [1]. Минералы сульфидов марганца известны в виде двух основных минеральных фаз: кубического алабандина (αMnS) и гексагонального рамбергита (^γMnS). По генезису сульфиды марганца и кадмия относятся, в основном, к гипогенным образованиям. Они были обнаружены на ряде полиметаллических месторождений мира, а также в скарнах [2–9 и др.]. В четвертичных отложениях единственными известными на данный момент являются находки сульфидов марганца в Балтийском море в Готландской и Ландсортской впадинах, для которых характерны обстановки периодического сероводородного заражения [10-14]. В отложениях этих впадин сульфиды марганца присутствуют в виде кристаллов рамбергита. Алабандин гексагональных виле морфологических кристаллических форм не обнаружен, он диагностируется только рентгеноструктурным анализом по характерным пикам базальных отражений [13]. До настоящего времени не известны свидетельства присутствия кадмий-содержащих сульфидных минералов в морских отпожениях голоцен-плейстоценового возраста. Указанные выше

сульфидные минералы были обнаружены нами в осадках колонки Lv87-29-1 во впадине Дерюгина Охотского моря в 87-ом рейсе НИС «Академик М.А. Лаврентьев» в 2019 г. в районе небольшой структуры, которая по сейсмоакустическим идентифицирована данным была ранее как грязевулканическая постройка [15]. Эта постройка примыкает к северозападному склону поднятия Герда, вытянутого в субширотном направлении южнее Баритовых холмов на восточном фланге впадины Дерюгина и расположена на удалении около 2 км к югу от Баритовых холмов. Основными методами исследования были оптическая и электронная микроскопия. Использовались электронные микроскопы EVO 50 XVP, INCA ENERGY оснашённый комплексом 350 для проведения энергодисперсионного рентгено-спектрального анализа химического состава и SIGMA 300 VP с детектором inLENS (ZEISS). Для идентификации ряда аутигенных минералов был применен рентгеноструктурный анализ (ДРОН-3).

Минералы сульфидов марганца. Алабандин наиболее распространен в осадках этой колонки на горизонте 250-350 см. Он встречается в виде уплощенных зерен размером от 0.06 до 0.5 мм, довольно сложных по морфологии. Поверхность зерен покрыта серией кубических кристаллов темно-зеленого цвета, которые тесно срослись друг с другом, образуя плоскую нижнюю часть единого кристалла. В виде единичных зерен встречаются крупные розетковидные друзы плоских темно-зеленых кристаллов размером до 2–3 мм. Близкие по морфологии зерна алабандина были обнаружены нами ранее в пределах Баритовых холмов во впадине Дерюгина на станции Ge99-32 [16]. На полученных рентгенограммах четко проявлены пики базальных отражений (3.019, 2.603, 1.843, 1.574, 1.507), характерных для эталонного алабандина. EDAX спектры изученных кристаллов отчетливо фиксируют спектры отражения серы и марганца. По химическому составу изученные зерна довольно близки между собой. Они представлены Mn (58.4-60.8, в среднем 60.0%) и S (38.5-39.4, в среднем 39.0%). В виде небольшой примеси в отдельных зернах присутствует Zn (до Расчетная структурная формула в среднем 2.38%). соответствует (Mn_{0.94}Zn_{0.01})S_{1.048}. Кроме чистых кристаллов, алабандин встречается также в составе: a) сложных по строению обломков зональных Mn-корочек; б) микроконкреций; реликтов железо-марганцевых в) карбонатных микроконкреций с включениями псевдоморфоз изменения по друзам кристаллов алабандина. Мп-корочки встречаются в виде угловатых уплощенных зерен со сглаженными краями размером до 1-2 мм и толщиной около 0.5 мм в грубозернистой фракции осадков. Эти корочки имеют зональное строение сверху-вниз: гидрооксиды марганца-многочисленные мелкие бобовины манганокальцитов-бобовины элементной серы белого цвета→серия кристаллов алабандина. зеленых пластинчатых Примечательно, что такая же зональность минеральных компонентов прослеживается и в меньших по размеру (0.1–0.5 мм) Mn-микроконкрециях темно-коричневого цвета. На ряде горизонтов глубже 290 см обнаружены

единичные зерна размером от долей мм до 1–3 мм овальной формы светлосерого (до бежевого) цвета с микроглобулярной массой, сложенной Эти представляют собой карбонатные манганокальцитом. зерна микроконкреции с включениями псевдоморфоз изменения по друзам кристаллов алабандина. В этой карбонатной матрице отчетливо просматриваются удлиненные пластинчатые обособления. В отраженном свете под бинокулярным микроскопом они имеют белый цвет. Детальные исследования образцов под электронным микроскопом выявили необычную внутреннюю структуру этих образований. EDAX спектры показали типичные, практически чистые и без посторонних примесей отражения элементной серы. Судя по морфологии, белые агрегаты представляют собой реликты кристаллов сульфидов марганца. В отдельных зернах отчетливо заметно, что сохранилась и форма кубических алабандинов, т.е. в данном типичные псевдоморфозы случае наблюдаем изменения ΜЫ (www.ecosystema.ru). Вероятно, произошел процесс выщелачивания Mn из структуры минерала MnS, в конечном итоге сохранилась лишь матрица из атомов серы.

Рамбергит был обнаружен в виде редких кристаллов в тяжелой фракции (>2.89 г/см³) алевритово-песчаной размерности в осадках из нижней части колонки (глубже 320 см). Зерна рамбергита (морфологический тип 1) представлены весьма хрупкими и трещиноватыми призматическими кристаллами гексагональной формы (размером до 0.1-0.2 мм) оранжевожелто-коричневого, реже коричнево-красного желтого. пвета. По морфологии кристаллы рамбергита сходны с аналогичными минералами из впадин Балтийского моря осалков локальных [10,14]. Многие исследованные нами зерна рамбергита имеют явно выраженные признаки выщелачивания, которые проявлены в виде многочисленных каверн размером до 2-3 µm овально-округлой формы. По химическому составу отдельные зерна отличаются друг от друга, прежде всего по наличию изоморфной примеси цинка (максимально до 9.9%), кадмия (до 5.3%) и меди (до 5.2%). Содержание марганца колеблется от 51.9 до 68.8%, серы от 30.2 до 42.6%. В виде редких единичных зерен встречаются крупные (до 2–3 мм) сростки кристаллов рамбергита, заключенные в карбонатную оболочку светло-серого которая представлена мелкими глобулами цвета, манганокальцита размером 2-3 µm (морфологический тип 2). Расчетная структурная формула манганокальцита по этим глобулам (Mn₆₅₋₇₇Ca₁₉₋₂₄Mg₄₋ ₉Fe_{0.3 5})CO₃ или в среднем (Mn₇₁Ca₂₁Mg₆Fe_{1.2})CO₃.

Сульфиды кадмий-содержащих минералов были диагностированы в нескольких образцах. Наиболее чистые из них обнаружены в кавернах размером около 30 µм на одном из зерен рамбергита. Каверны заполнены скоплениями многочисленных бобовин размером до 2–3 µм. EDAX-спектры этих включений показали резкое преобладание в их составе кадмия (71.6–74.2, в среднем 72.4%) и серы (22.4–23.2, в среднем 22.7%). Отмечается небольшая изоморфная примесь марганца, цинка, меди и железа, в среднем 2.2, 1.85, 0.7 и 0.4% соответственно. Полученная нами для этих бобовин

расчетная структурная формула (Cd_{0.90}Mn_{0.06}Zn_{0.04}Cu_{0.02})S_{0.98} по стехиометрии близка к минералу **гринокиту**.

Необычные по форме выделения кадмий-содержащих минералов были выявлены в зерне рамбергита. Эти минеральные фазы были прослежены среди пластинчатых кристаллов сульфидов марганца в виде серии тонких кристаллов на участках выщелачивания. В их составе кроме марганца в заметном количестве присутствуют кадмий и цинк. Химический состав минерала на этих участках существенно варьирует: Mn – от 6 до 39%, Zn – от 2 до 18%, Cd - от 29 до 64%. Согласно указанным выше значениям химического состава, в данном случае мы обнаружили минеральные образования, относящиеся к промежуточным соединениям в изоморфном ряду CdS (гринокит) – MnS (рамбергит) – ZnS (вюрцит) [17]. Условно их мангано-гринокиту со можно структурной отнести к формулой мангано-цинковому гринокиту $(Cd_{0.71}Mn_{0.19}Zn_{0.06})S_{1.047}$ $(Cd_{0.40}Mn_{0.33}Zn_{0.21})S_{1.07}$ кадмиево-цинковому рамбергиту: И $(Mn_{0.39}Cd_{0.39}Zn_{0.17})S_{1.06};$ $(Mn_{0.52}Cd_{0.32}Zn_{0.10})S_{1.054};$ $(Mn_{0.46}Cd_{0.35}Zn_{0.18})S_{1.013};$ $(Mn_{0.60}Cd_{0.26}Zn_{0.08})S_{1.055}$

В осадках изученной колонки отчетливо просматривается следующий парагенез аутигенных минералов: сульфиды железа — сульфиды марганца — манганокальциты — сульфиды кадмия — бариты. Отмечаются также явные признаки вторичных преобразований сульфидных минералов с формированием псевдоморфоз изменений с широким развитием элементной серы.

В основной рабочей качестве гипотезы аутигенного минералообразования в осадках впадины Дерюгина мы принимаем модели формирования марганец содержащих минеральных фаз, хорошо представленные в ряде работ по локальным впадинам Балтийского моря [10–14]. В отличие от впадин Балтийского моря, для которых и разработаны эти модели, в осадках впадины Дерюгина наблюдается более сложный механизм этого процесса. При явном соответствии основных процессов (наличие обстановок периодического сероводородного заражения), здесь прежде всего более интенсивно проявлена эндогенная составляющая поставки и перераспределения вещества, чем в Балтийском море. В данном случае дело предполагаемыми грязевулканическими мы имеем с структурами. К сожалению, на данный момент мы не располагаем данными по геохимии поровых вод в осадках колонки Lv87-29-1, поэтому дать расширенную геохимическую модель рассмотренного типа аутигенного минералообразования не представляется возможным. Представленные материалы дают основание рассматривать изученный объект как природную модель для дальнейших исследований необычного типа аутигенного минералообразования при формировании стратиформных полиметаллическтих месторождений.

Работа выполнена при финансовой поддержке: Госзадание (№ 121021700342-9), грант РНФ (проект № 22-17-00118) и Marine S&T Fund of

Shandong Province for the Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao, China) (№ 2022QNML050203)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 1. Геохимия редких элементов. М.: Наука, 1964. 687 с.

2. Кокин А.В., Силаев В.И., Батурин А.Л. Алабандин Якутии – новый минеральный тип промышленного оруденения марганца. Ростов-на-Дону: ЗАО «Ростиздат», 2011. 208 с.

3. Плетнёв П.А. Гипогенный гринокит месторождения Золотая Гора // Минералогия Урала. Мат. III-го регионального совещания (12–14 мая 1998 года). Т. II. Миасс: ИМин УрО РАН. 1998. С. 62–63.

4. Силаев В.И. и др. Природный алабандин как индикатор аномальной обстановки минерало- и рудообразования // Минеральный мир: структура, разнообразие, конституция минералов, кристаллогенезис и минералообразование, биоминеральные взаимодействия, эволюция минералообразующих процессов. Сыктывкар: Геопринт, 2012. С. 79–104.

5. Chaplygin I.V. et al. Minerals of the system ZnS-CdS from fumaroles of the Kudriavy volcano, Iturup Island, Kuriles, Russia // Can. Mineral. 2007. V. 45. P. 709–722.

6. Mogessie A., et al. Greenockite and associated sulfide mineralization from the Caledonia Group mines, Blanca Creek, La Huerta Range, San Juan province, Argentina // Can. Mineral. 2009. V. 47. P. 129–141.

7. Nishikubo K. et al. Rambergite from the Hirogawara mine, Urayama, Chichibu City, Saitama Prefecture, Japan // Bull. Natl. Mus. Nat. Sci. Ser. C. 2009. V. 35. P. 7–10.

8. Tombros S. et al. Greenockite and zincian greenockite in epithermal polymetallic Ag-Au-Te mineralization, Tinos Island, Hellas: Description and conditions of formation // N. Jb. Miner. Abh. 2005. V. 182(1). P. 1–9.

9. Witzke T. Ronneburg/Thuringia, the second occurrence of the manganese sulfide rambergite // N. Jb. Miner., Monatshefte. 1999. P. 35–39.

10. Böttcher M.E., Huckriede H. First occurrence and stable isotope composition of authigenic γ -MnS in the central Gotland Deep (Baltic Sea) // Marine Geology. 1997. V. 137. P. 201–205.

11. Burke I.T., Kemp A.E.S. Microfabric analysis of Mn-carbonate laminae deposition and Mn-sulfide formation in the Gotland Deep, Baltic Sea // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2002. V. 66(9). P. 1589–1600.

12. Huckriede H., Meischne, D. Origin and environment of manganese-rich sediments within black-shale basins // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1996. V. 60(8). P. 1399–1413.

13. Lepland A., Stevens R. L. Manganese authigenesis in the Landsort Deep, Baltic Sea // Marine Geology. 1998. V. 151(1–4). P. 1–25.

14. Suess E. Mineral phases formed in anoxic sediments by microbial decomposition of organic matter // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1979. V. 43(3). P. 339–352.

15. Астахов А.С. и др. Современные геологические процессы и условия формирования баритовой залежи в котловине Дерюгина Охотского моря // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 2. С. 200–214.

16. Derkachev A.N. et al. Mineralogical and Geochemical Indicators of Anoxic Sedimentation Conditions in Local Depressions within the Sea of Okhotsk in the Late Pleistocene–Holocene // Russian Journal of Pacific Geology. 2007. V. 1. № 3. P. 203–229.

17. Макеев А.Б. Изоморфизм марганца и кадмия в сфалерите. М.: Наука, 1985. 127 с.

Rare minerals of manganese and cadmium sulfides were found in the deposits of the Deryugin Basin in the Sea of Okhotsk. This is the first finding of manganese sulfides in the Far Eastern seas and the second in the world after the known manifestations in the Baltic Sea basins. Cadmium sulfides have not previously been found anywhere in Late Quaternary deposits.

Ермакова Л.А.

(ФГБУ "ВНИИОкеангеология", г. Санкт-Петербург, e-mail: livia77@inbox.ru)

Добыча глубоководных полезных ископаемых: реальность ближайшего будущего или преодоление новых трудностей? Ermakova L.A.

(VNIIOkeangeologia)

Deep-sea mining: reality of the near future or overcoming of new challenges?

Ключевые слова: разработка глубоководных полезных ископаемых, Международный район морского дна, Правила разработки минеральных ресурсов в Районе, охрана окружающей среды

Проанализированы основные проблемы, стоящие сегодня на пути разработки минеральных ресурсов в Международном районе морского дна

Летом 2021 г. Международный орган по морскому дну (далее – МОМД) всколыхнуло заявление президента Науру о том, что компания NORI (Nauru Ocean Resources, Inc.), поручителем которой выступает Науру, через два года будет готова подать заявку в МОМД на одобрение плана работ в форме контракта на разработку железомарганцевых конкреций в разломной зоне Кларион-Клиппертон.

Данное заявление привело к активации так называемого «правила двух лет», предусмотренного п. 15 раздела 1 Соглашения 1994 г. об осуществлении Части XI Конвенции ООН по морскому праву от 10 декабря 1992 г., согласно которому Совет МОМД должен завершить разработку норм, правил и процедур, регулирующих разработку в Международном районе морского дна, в течение двух лет.

Работа по созданию Правил разработки минеральных ресурсов в Районе (или «Добычного кодекса»; далее – проект Правил) [1] ведется с 2014 года. За это время данный проект претерпел значительные изменения и трансформировался из очень объемного единого документа в комплект самих Правил и целого ряда сопутствующих стандартов и руководств.

Несмотря на проделанную большую работу, все еще остается много нерешенных вопросов, к числу которых относятся система платежей (включая механизм реализации принципа общего наследия человечества), механизм инспектирования, обеспечение надлежащего уровня охраны окружающей среды, разработка стандартов и руководств. Как следствие, работа над проектом Правил в течение двух лет завершена не была, и правовое регулирование разработки глубоководных полезных ископаемых по-прежнему отсутствует.

Необходимым аспектом перехода к разработке является технологическая готовность контракторов, то есть наличие соответствующего добычного

оборудования. За последние несколько лет состоялся целый ряд испытаний такого оборудования, среди которых ходовые испытания предпрототипа коллектора для сбора конкреций Patania II (выполненные бельгийской компанией DEME-GSR и Немецким федеральным институтом наук о Земле и природных ресурсов), испытания комплекса, состоящего из коллектора и системы подъема, проведенные компанией NORI, испытания прототипов коллекторов, выполненные Китайской ассоциацией по исследованию и развитию минеральных ресурсов океана (COMRA), компаниями China Minmetals Corporation и Beijing Pioneer High-Tech Development Co., Ltd, Индийским национальным институтом океанических технологий, японской компанией JOGMEC, испытания Apollo II (европейский проект «Blue Nodules»). Успешность испытаний позволяет говорить о том, что технические и технологические вопросы разработки постепенно находят свое решение.

Вместе с тем пропорционально росту вероятности скорого начала глубоководной добычи усиливается И обеспокоенность мировой общественности вопросом обеспечения надлежащего уровня защиты окружающей среды. Очевидно, что разработка глубоководных полезных ископаемых в той или иной степени затронет как водную толщу, так и морское дно, и повлияет на населяющие их живые организмы. Но степень, продолжительность и накопительный эффект такого воздействия, его последствия пока не известны. Более того, недостаточно изучены сами морские экосистемы (особенно, донные) И особенности ИХ функционирования. Отсутствие достаточного объема знаний и информации обусловливает неопределенность экологических рисков, которые будут сопровождать разработку глубоководных полезных ископаемых.

Как следствие, все чаще раздаются голоса о необходимости моратория или так называемой предупредительной паузы в отношении глубоководной добычи. На сегодняшний день уже 21 государство поддержало эту инициативу.

С другой стороны, деятельность по разработке глубоководных полезных ископаемых предусмотрена Конвенцией ООН по морскому праву 1982 г. – международным правовым документом, подписанным И ратифицированным настоящее время уже 169 государствами в и Европейским Союзом. Причем предполагается, что такая деятельность будет осуществляться в интересах всего человечества, так как минеральные ресурсы морского дна за пределами национальной юрисдикции являются его общим наследием.

Кроме того, имеются доказательства того, что в настоящее время преждевременно говорить о чрезмерно вредном воздействии на окружающую среду глубоководной разработки морского дна. Так, например, полученные ходе добычных испытаний, результаты показывают, что дистанция распространения добычных плюмов (а именно они, как

26

ожидается, окажут наиболее сильное воздействие на морскую среду) будет довольно небольшой: до 5 км. При этом образующие плюмы мелкие и коллоидные частицы имеют естественное происхождение и в целом характерны для круговорота веществ, в отличие, например, от пластика, загрязнение Мирового океана которым уже имеет характер глобальной катастрофы. Кроме того, площадь участков глубоководной добычи полезных ископаемых будет существенно меньше площади участков добычи на суше, в том числе вследствие более высоких концентраций извлекаемых полезных компонентов.

Тем не менее, для того, чтобы добыча минеральных ресурсов морского дня стала реальностью, необходимо разработать меры по обеспечению эффективной защиты морской среды и прийти к балансу между такой защитой и разработкой глубоководных полезных ископаемых.

Важным шагом на этом пути может стать разработка и утверждение обязательных пороговых значений допустимого воздействия добычной деятельности на окружающую среду. В соответствии с решением Совета МОМД (ISBA/27/C/42) [2], в ближайшее время эксперты, номинированные государствами, начнут работу по разработке таких пороговых значений под руководством Юридической и технической комиссии Совета. Ожидается, что их работа продлится около полутора лет.

Более подробно затронутые выше проблемы будут рассмотрены в докладе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Draft Regulations on Exploitation of Mineral Resources in the Area. ISBA/25/C/WP.1–URL:https://ran-s3.s3.amazonaws.com/isa.org.jm/s3fs-

public/files/documents/25c-wp1-en-advance.pdf (дата обращения: 05.09.2023).

2. Решение Совета Международного органа по морскому дну об установлении обязательных экологических пороговых уровней. ISBA/27/C/42-URL:<u>https://www.isa.org.jm/wp-</u>

content/uploads/2022/12/2225704R.pdf (дата обращения: 05.09.2023).

The main present challenges on the way to exploitation of mineral resources in the Area are analyzed.

Забанбарк А.

(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: azaban@ocean.ru)

Юго-Восточная континентальная окраина Африки - новый газоносный регион

Zabanbark A.

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

South – East African continental margin – new gas bearing region

Ключевые слова: нефть, газ, континентальная окраина, регион, бассейн осадочный, разрез, толща, мощность, уголь.

На Юго-Востоке континентальной окраине Африки родился новый газоносный регион. Формирование крупных скоплений газа произошло на северо-востоке Мозамбика и юго-востоке Танзании, в бассейне Ровума. Причина подобных скоплений газа, вероятнее всего, связана с формацией Кару, содержащая в своем разрезе огромные запасы каменного угля.

На континентальной окраине Юго-Восточной Африки образовался новый газоносный регион. Бурные поисково-разведочные работы от Мозамбика до Сомали, в этом секторе Индийского океана, привели к открытию крупных запасов газа от 8 до 12 трлн. м³. Основными производителями углеводородных запасов являются Мозамбик около 3/4 запасов газа, Танзания и Кения (рис. 1). Причина столь крупных скоплений связана. формирований газовых вероятнее всего, с распространением комплекса осадков Кару, датированным пермским возрастом, которые содержат гигантские толщи каменного угля в своем разрезе. Пермская формация Кару широко распространена на Юго-Востоке Африки, однако, размещение угольных пластов и запасы угля в них далеко не однозначны по всей территории. Не все отложения раннепермской формации Кару содержат каменный уголь. Многие месторождения угля в этом районе не содержат даже полную последовательность осадочного разреза Кару. Отложения Кару распространяются с запада на северо-восток с постепенным затуханием к северу и вместо формирования газовых скоплений появляются жидкие углеводороды, как например, нефть в бассейне Ламу, Кения. Полный стратиграфический разрез отложений Кару отмечено только в бассейне Кару, расположенный на северо-востоке ЮАР.



Рисунок Схематическая карта размещения осадочных бассейнов и суббассейнов на континентальной окраине Юго-Восточной Африки. Составлен с использованием материалов [4–8].

1 – изобаты; 2 – названия осадочных бассейнов на континентальной окраине:
 1 – Мозамбикский, 2 – Ровума, 3 – Танзанийский, 4 – Ламу, 5 – Маджунга, 6 – Морондава;
 3 – названия суббассейнов на континентальной окраине:
 1₁ – Ангош, 1₂ – Замбези, 3₁ – Руву, 3₂ – Мафия, 3₃ – Мандава;
 4 – граница бассейнов;
 5 – зона разлома;
 6 – государственные границы.

Как известно, ЮАР занимает 5-ое место в Мире по запасам каменного угля. Ближайший осадочный бассейн к бассейну Кару на юго-восточной окраине Африки является бассейн Ровума. Этот бассейн расположен по направлению простирания отложений Кару на северо-востоке Мозамбика и на юго-востоке Танзании. Бассейн Ровума является частью расширенного Юго-Восточного Африканского пограничного бассейна, который включает в себя также части прибрежных равнин и континентальных окраин на севере-востоке Мозамбика, на юго-востоке Танзании и Кении. Начиная с 2010 г., с открытия множества крупных месторождений газа на северовостоке Мозамбика и на юго-востоке Танзании, в глубоководных районах Индийского океана, бассейн Ровума, становится основным газоносным бассейном регионе. Бассейн характеризуется в как пассивная континентальная окраина со сложной тектонической историей. В результате образования Восточно-Африканской рифтовой системы в триасе, бассейн был подвергнут рифтогенезу и инверсии в период от раннеюрского до мелового времени [1-3]. Фундамент впадины сложен кристаллическими и докембрийского метаморфическими породами возраста. Осадочное заполнение представлено терригенными отложениями Кару, морскими и лагунными юрскими образованиями, морскими и дельтовыми породами мелового и кайнозойского возрастов, общей мощностью около 10 км, в центральной части бассейна. К западу мощность уменьшается и нижний мел залегает непосредственно на кровле фундамента и представлен конгломератами и кварц-полевошпатитовыми песчаниками. Верхний мел представлен глубоководными отложениями мергелями, аргиллитами и значительным количеством гипсов это указывает, что в верхнемеловое время бассейн погружался медленно. Быстрая скорость погружения осадков происходит в олигоцене и миоцене, связанное с Восточно-Африканским рифтогенезом, происходившем в этот период. Это быстрое погружение привело интервалы отложений с материнскими породами в газовое окно. Миоценовые осадки очень мощные. Третичный период представлен сланцами и песчаниками. Четвертичные отложения небольшой мощности. Бассейн имеет сложную структуру, обусловленная несколькими фазами рифтогенеза с различными направлениями растяжения. Эволюция этого осадочного бассейна происходит в три стадии: дорифтовая (палеозой, триас), рифтогенная (юра-н. мел) и пассивно-окраинная (мезо-кайнозой) [3, 6].

Таким образом, на юго-восточной континентальной окраине Африки Мозамбик и Танзания становятся газовыми державами и крупными потенциально углеводородными игроками в Индоокеанском регионе, а также потенциальными экспортерами сжиженного газа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nhabanga O., Ringose P. Use of rock-physics analysis of well logs to

determine compaction history of Cretaceous shales in the Rovuma basin, offshore Mozambique // Geophysical prospecting. 2021. V. 69. № 1. P. 1–13.

2. Zhang G., Wen Zh., Wang Zh. et al. Passive continental margin basin evolution and giant gas discoveries in offshore East Africa // AAPG Inter. Conference and exhibition. Istanbul. 2014. Sept. 14–17. P. 23.

3. Salman G., Abdula I. Development of the Mozambique and Rovuma basins, offshore Mozambique // Sedimentary geology 1995. V. 96. № 1–2. P. 7–41.

4. Smith Ch. E. Africa, North America, Russia lead 2019 LNG plant investment plans // Oil and Gas J. 2019. P. 56–57.

5. Catuneanu O., Wopfner H., Eriksson P. G. et al. The Karoo basins of South-Central Africa // J. of African Earth Sciences. 2005. № 43. P. 211–253.

6. Davidson I., Steel I. Geology and hydrocarbon potential of the East African continental margin: a review // Petroleum Geoscience. 2017. V. 24 (57). 36 p.

7. Mahanjane E., Franke D., Lutz R. et al. Maturity and petroleum systems modelling in the offshore Zambezi Delta depression and Angoche basin, northern Mozambique // Journal of petroleum geology. 2014. V. 37. № 4. P. 329–348.

8. Wen Zh., Wang Zh., Song Ch. et al. Structural architecture differences and petroleum exploration of passive continental margin basins in east Africa // Petroleum exploration development. 2015. V. 42 (5). P. 733–744.

A new gas bearing region is boring at the South-East African continental margin. Large gas accumulation was taken place in North-East Mozambique and South-East Tanzania, in the Rovuma basin. The reason of the lake enormous accumulation is related to the Karoo formation, containing in it section large reserves of coal.

Калгин В.Ю.¹, Якимов Т.С.², Федоров С.А.^{3,4}

(¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: <u>kalgin.vladislav@yandex.ru;</u>²Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Владивосток; ³Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург; ⁴Уральский государственный горный университет, Екатеринбург)

Сульфидная аутигенная минерализация из нефтегазоносного осадочного бассейна Фухань (Южно-Китайское море)

Kalgin V.Yu.¹, Yakimov T.S.², Fedorov S.A.^{3,4}

(¹Shirshov Institute of Oceanology, RAS, Moscow; ²V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute FEB RAS, Vladivostok; ³Institute of Metallurgy, UrO RAS, Yekaterinburg; ⁴Ural State Mining University, Yekaterinburg)

Sulfide authigenic mineralization from the Fuhan oil and gas bearing sedimentary basin (South China Sea)

Ключевые слова: пирит, осадочные бассейны, изотопия, газ, диагенез, геохимия

В Южно-Китайском море из нефтегазоносного осадочного бассейна Фухань изучалась сульфидная аутигенная минерализация. Район находится вблизи интрузивных гранитных комплексов и системы разломов. Полученные данные позволяют установить смешанный тип формирования, который включает гидротермальные и диагенетические процессы.

Одна из перспективных акваторий в Мировом океане с высоким потенциалом нефтегазоносных залежей – это западная часть Южно-Китайского моря, в особенности, бассейн Фухань. Формирование нефти и газа в этой акватории связано с индикацией постседиментационных преобразований с образованием сульфидных минералов [1]. Когда ловушки, содержащие углеводороды, частично разрушаются, образуется поток газов с выделением сероводорода. Это играет ключевую роль в формировании сульфидной минерализации [2]. Поэтому основная цель данной работы – изучение геохимических особенностей пиритных образований, которые находятся в донных отложениях бассейна Фухань.

Материал получен в ходе совместной Российско-Вьетнамской комплексной геолого-геофизической и океанографической экспедиции в Южно-Китайском море (далее ЮКМ) в 88-м рейсе НИС "Академик М.А. Лаврентьев" [1, 3]. Объектом исследований являлись сульфидные образования из верхнекайнозойских донных отложений. Пробоотбор отложений осуществляли методом ударного малоглубинного бурения с помощью гравитационного пробоотборника. Сульфидные образования из проб отбирали под оптическим микроскопом из тяжелой фракции, полученной путем разделения пробы в тяжелой жидкости – бромоформе. Данные образования анализировали на содержания в них химических

элементов (метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 7600Duo, потери после прокаливания и содержания SiO₂ выполнено методом гравиметрии), изучалась их морфология и структура (растровый электронный микроскоп Tescan VEGA LMS, оборудованный энергодисперсионной приставкой Oxford Instruments Xplore 30). Качественный минеральный анализ образцов выполнен на дифрактометре (XRD) MiniFlex II. Изотопный анализ серы сульфидов выполнен в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН.

Сульфидные образования из осадочного бассейна Фухань установлены в форме полых трубочек, сростков в виде ксеноморфных сгустков, сфероидальных образований (рисунок). Нередко встречаются заполненные пиритом раковины фораминифер. Максимальный размер образований – 2 мм, средний – около 0.5–1 мм. Сложены агрегаты пиритом и кварцем, отмечается небольшое присутствие альбита. Поверхность каждого исследованного образца состоит из сферических образований (глобул), формирующих псевдоколломорфную структуру, а сами глобулы состоят из микрокристаллической массы, образованной октаэдрическими кристаллами пирита.



Рисунок. Сульфидные образования из осадочного бассейна Фухань: а – трубчатый агрегат, сложенный сферическими образованиями (глобулами) пирита; б – трубчатый агрегат, сложенный октаэдрическими кристаллами пирита. Снимки сделаны в режиме BSE.

Содержания петрогенных элементов в сульфидных образованиях из осадков бассейна Фухань следующие (в масс.%): 32.6–47.2 Fe, 1.43–19.7 SiO₂, 0.33–3.12 Al₂O₃, 0.11–1.09 CaO, 0.08–0.65 MgO, 0.19-0.57 Na₂O, 0.07–0.59 K₂O, 0.02–0.18 TiO₂ и 0.06–0.09 P₂O₅. Источником железа является пирит, а для остальных элементов – терригенные минералы: кварц, альбит, калиевые полевые шпаты, ильменит и циркон. Содержание редкоземельных элементов (далее P3Э) варьируются в пределах от 3.17 до 30.08 ppm, где на легкие P3Э приходится 2.10–20.72 ppm, средние P3Э – 0.24–2.47 ppm и на тяжелые – 0.25–1.87 ppm. Отрицательная европиевая аномалия составляет

0.74-0.87, цериевая – 0.90-0.93. Пиритовых образования обеднены редкоземельными элементами и иттрием, в частности, по отношению к PAAS [4].

Изотопия δ^{34} S для данного района составляет –37.7 до +47.0‰. Такие вариации указывают на биогенное происхождение сульфидов и, в малой степени, на мантийный источник (при δ^{34} S равной +1.1‰) [1].

Полученные данные указывают на формирование пирита Южно-Китайского моря в диагенетических условиях с влиянием гидротерм, связанных с разломами.

Аутигенный пирит является важным индикатором минералообразования в прибрежно-морских обстановках в условиях анаэробной среды [5]. Наличие пирита в виде фрамбоидрода указывает на дефицит кислорода в момент формирования, а значит, бескислородные условия поровой среды были ниже границы вода–осадок, где и сформировалось большое количество этих форм.

Обсуждаемые районы находятся вблизи интрузивных гранитных комплексов, возможно, являющиеся источником железа, кобальта, никеля и молибдена, поскольку на данных массивах отмечаются коры выветривания. Наиболее вероятно в результате формирования аутигенной минерализации происходит сорбция этих элементов из морской воды сульфатредуцирующими бактериями [1]. Гидротермальная деятельность приводит к дополнительному обогащению этими металлами [6].

Содержание РЗЭ изучаемых сульфидов находятся на уровне с РЗЭ гидротермальных флюидов, но на несколько порядков выше значений в хондрите. Характер распределения РЗЭ у постархейского сланца аналогичен изучаемым сульфидам. Отличительная особенность флюидов положительная Еu-аномалия. Теоретически гидротермальные сульфиды должны быть наиболее обогащены РЗЭ в сравнении с диагенетическими, но в изучаемом районе ситуация обратная (из-за чего, привести данные).

Таким образом, полученные данные о геохимических особенностях сульфидной минерализации позволяют установить смешанный тип формирования, включающий в себя диагенетический с малой долей гидротермальных процессов. Гидротермальная природа пирита отмечается на некоторых станциях вблизи разломных структур юго-западной части Южно-Китайского моря, что может свидетельствовать об активности разломов на момент формирования сульфидов. Вблизи приведенных станций располагается гранитный интрузивный комплекс, в связи с этим влияние интрузива может отражаться на концентрациях некоторых металлов.

Работа выполнена в рамках: государственного задания FMWE-2021-0006; гранта РНФ № 19-17-00234-П, 20-17-00157-П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калгин В.Ю., Еськова А.И., Легкодимов А.А. Особенности распространения и генезиса аутигенной сульфидной минерализации в донных отложениях привьетнамского шельфа и склона Южно-Китайского моря // Литология и полезные ископаемые. 2022. № 5. С. 452–464.

2. Trung N.N. The gas hydrate potential in the South China Sea // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2012. V. 88–89. P. 41–47.

3. Сырбу Н.С., Кыонг Д.Х., Якимов Т.С., Холмогоров А.О., Телегин Ю.А., Тсуногай У. Геологические условия формирования газогеохимических полей, в том числе гелия и водорода, в воде и осадках привьетнамской части Южно-Китайского моря // Георесурсы. 2021. Т. 23(3). С. 132–142.

4. Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. Oxford, Blackwell, 1985. 312 p.

5. Baldermann A., Banerjee S., Czuppon G. at al. Impact of green clay authigenesis on element sequestration in marine settings // Nature Communications. 2022. V. 13. № 1. P. 1–11.

6. Choi J.H., Hariya Y. Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in the Tokoro Belt, northeastern Hokkaido, Japan // Economic Geology. 1992. V. 87. P. 1265–1274.

Sulfide authigenic mineralization was studied in the South China Sea from the oil and gas bearing Fuhan sedimentary basin. The area is near intrusive granite complexes and a fault system. The obtained data allow establishing a mixed type of formation, which include hydrothermal and diagenetic processes.
Колесник О.Н.¹, Карабцов А.А.², Съедин В.Т.¹, Колесник А.Н.¹, Терехов Е.П.¹

(¹Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток, e-mail: kolesnik_o@poi.dvo.ru; ²Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток)

Железомарганцевое минералообразование в Японском море: типичные и нетипичные случаи Kolesnik O.N.¹, Karabtsov A.A.², S'edin V.T.¹, Kolesnik A.N.¹, Terekhov E.P.¹

(¹V.I. II'ichev Pacific Oceanological Institute FEB RAS, Vladivostok, e-mail: kolesnik_o@poi.dvo.ru; ²Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok) **Ferromanganese mineral formation in the Sea of Japan: Typical and untypical cases**

Ключевые слова: железомарганцевое минералообразование, Японское море

С привлечением собственных и литературных данных рассмотрены типичные и нетипичные случаи железомарганцевой минерализации Японского моря. Приняты в расчет региональные особенности локализации, строения, вещественного состава, возраста и генезиса железомарганцевых образований.

Железомарганцевые образования (ЖМО) океанов и морей становятся объектом все более пристального внимания геологов. ЖМО содержат целый ряд ценных металлов (Мп, Сu, Ni, Со и др.) и рассматриваются в качестве руд, промышленная добыча которых может начаться в обозримом будущем. Соответственно, возникает необходимость во всестороннем изучении ЖМО и постоянной систематизации получаемых данных.

По результатам тематических исследований 1970–2020-х гг. [1, включая ссылки внутри], для Японского моря характерны низкотемпературные гидротермальные корки, сложенные тодорокитом и бёрнесситом. Мощность корок – от нескольких миллиметров до 25 см. Они имеют преимущественно слоистое строение и развиты в привершинных частях вулканических построек глубоководных котловин (наиболее продуктивный интервал глубин – 1500–2500 м). В химическом составе наблюдается обогащение марганцем и барием, обеднение железом и большинством микроэлементов. Среднее содержание марганца в ЖМО российской части Японского моря составляет 36%, железа – 5.5%, бария – до 3%, суммарное содержание никеля, меди, кобальта – 1036 г/т [2]. Корки демонстрируют отрицательные значения цериевой аномалии (Ce_{an} < 1) и положительные – европиевой (Eu_{an} > 1). Согласно единичным биостратиграфическим определениям [3, 4], возраст корок оценивается как позднеплейстоценовый, то есть это довольно быстрорастущие минеральные образования, скорость их роста может достигать нескольких миллиметров в тысячу лет. Не исключено, что в периоды затухания гидротермальной деятельности рост происходил гораздо медленнее за счет гидрогенной поставки вещества.

С 2015 г. вышла серия научных работ с описанием нетипичных для Японского моря пиролюзитовых, гётитовых и манганитовых корок [5–7]. Формирование массивного пиролюзита на безымянной возвышенности в Центральной котловине Японского моря (ст. LV58-4) предположительно связано с обычной для Японского моря гидротермальной деятельностью в совокупности с гидрохимическими особенностями района (повышенное содержание растворенного кислорода в морской воде на глубине более 3000 м) [5]. Гетит на возвышенности Криштофовича (ст. 1635) кристаллизовался, вероятно, в относительной близости от выходящего на поверхность дна гидротермального источника [6]. В корках возвышенности Криштофовича отмечается высокое содержание РЗЭ до 862 г/т и тория до 14 г/т, значения $Ce_{an} > 1$ и $Eu_{an} < 1$, что указывает на гидротермально-осадочный генезис. Манганитовые корки хребта Южное Ямато (ст. 1411) – это, судя по всему, низкотемпературные гидротермальные образования, сформировавшиеся в условиях относительного недостатка кислорода на глубине не более 1300 м [7].

За счет выявления нетипичных для Японского моря случаев железомарганцевой минерализации расширен диапазон региональных вариаций вещественного состава ЖМО и условий их формирования.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-00004, https://rscf.ru/project/23-27-00004/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Астахова Н.В. Гидротермальный рудогенез Японского моря // Геология и геофизика. 2021. Т. 62. № 9. С. 1191–1203.

2. Астахова Н.В., Лопатников Е.А. Марганцевые руды Японского моря (экономическая зона России) // Природа. 2017. № 12. С. 45–51.

3. Скорнякова Н.С., Батурин Г.Н., Гурвич Е.Г., Успенская Т.Ю., Краснов С.Г., Гнидаш М.И. Железо-марганцевые корки и конкреции Японского моря // Доклады АН СССР. 1987. Т. 293. № 2. С. 430–434.

4. Съедин В.Т., Лобанов В.Б., Коптев А.А., Ващенкова Н.Г., Калинчук В.В., Лопатников Е.А., Цой И.Б., Худик В.Д. Результаты геологических исследований в 58-м рейсе НИС «Академик М.В. Лаврентьев» (Центральная котловина, Японское море) // Тихоокеанская геология. 2014. Т. 33. № 3. С. 99–104.

5. Астахова Н.В., Съедин В.Т., Можеровский А.В., Лопатников Е.А. Первая находка массивного пиролюзита в глубоководной котловине Японского моря // ДАН. 2015. Т. 462. № 1. С. 68–72.

6. Колесник О.Н., Карабцов А.А., Съедин В.Т., Колесник А.Н. Первая находка гетитовых корок в Японском море // ДАН. Науки о Земле. 2022. Т.

505. № 2. C. 159–164.

7. Колесник О.Н., Карабцов А.А., Съедин В.Т., Колесник А.Н., Терехов Е.П. Первая находка манганитовых корок в Японском море // ДАН. Науки о Земле. 2023. Т. 511. № 2. С. 191–197.

Using our own and literature data, typical and untypical cases of ferromanganese mineralization in the Sea of Japan are considered. Regional features of distribution, structure/texture, mineral/chemical composition, age, and genesis of ferromanganese formations are taken into account.

Кравчишина М.Д.¹, Прокофьев В.Ю.^{1,2}, Клювиткин А.А.¹, Дара О.М.¹, Якимова К.С.^{1,3}, Калгин В.Ю.¹, Баранов Б.В.¹, Леин А.Ю.¹

(¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail:

kravchishina@ocean.ru; ²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва; ³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва)

Исследование барита гидротермальных осадков хребта Мона

Kravchishina M.D.¹, Prokofiev V.Yu.^{1,2}, Klyuvitkin A.A.¹, Dara O.M.¹, Iakimova K.S.^{1,3}, Kalgin V.Yu.¹, B.V. Baranov¹, Lein A.Yu.¹

(¹Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow; ²Institute of geology of ore deposits, petrography, mineralogy and geochemistry RAS, Moscow; ³Lomonosov **Moscow State University**, Moscow)

Barite research in hydrothermal sediments of the Mohns Ridge

Ключевые слова: барит, флюидные включения, гидротермальное поле; минерализация, гидротермальные массивные сульфидные руды, ультрамедленный спрединговый хребет, Срединно-Атлантический хребет.

Представлены результаты исследования барита и флюидных включений в барите, рассеянном в осадках Ян-Майенской гидротермальной области и гидротермального поля Локи Касл хребта Мона – заполярного участка Срединно-Атлантического хребта (САХ). Изученные активные гидротермальные поля приурочены к осевым вулканическим поднятиям (ОВП) и формируют отложения гидротермальных массивных сульфидов в мафических вмещающих породах, адекватно соответствуя РТ-условиям и геологической обстановке ультрамедленного спредингового хребта. Флюидные включения исследованы с целью определения температуры и солености флюидов, ответственных за осаждение барита. Гидротермальное происхождение барита подтверждается его морфологией. Данные по флюидным включениям особенности гидротермальных растворов, подчеркивают характерных для минералообразующих флюидов месторождений гидротермальных массивных колчеданных медно-цинковых руд.

Барит – минерал класса природных сульфатов – один из наиболее распространенных аутигенных минералов в глубоководных океанических осадках [1, 2]. Размеры и морфология кристаллов барита, образующихся различными путями осаждения (пелагический, диагенетический и др.) отличаются друг от друга [3]. Гидротермальный барит образуется в результате разгрузки модифицированных морской водой гидротермальных флюидов, нагретых нижележащими магмами. Барий (Ва) выщелачивается из океанической коры (базальта), а циркулирующие гидротермальные флюиды взаимодействуют и смешиваются с морской водой, обогащенной сульфатами, что приводит к осаждению барита. Недавние исследования [4] показали, что при образовании барита в гидротермальных системах может принимать участие микробная сульфатредукция. Тем не менее, высокая сохранность барита и его устойчивость к диагенетическому изменению после захоронения в окисленных условиях осадков делают этот аутигенный минерал предпочтительным при изучении происхождения различных флюидов [1, 2].

На хребте Мона предпринято несколько успешных попыток прямого измерения температуры и состава гидротермальных флюидов в рейсах НИС «G.O. Sars» [5, 6]. Однако эти измерения сложны и требуют подтверждения другими методами. Таким надежным подходом является микротермометрия флюидных включений (ФВ) в гидротермальных минералах, в частности в барите [7, 8]. В литературе имеются данные только об изучении ФВ в ангидрите гидротермальных построек поля Фовне (Fåvne) [9], недавно открытого на хребте Мона.

В нашей работе представлены микротермометрические исследования ФВ в барите из осадков гидротермальных полей Тролл Уолл (Troll Wall), Перле и Брусе (Perle & Bruse) и Локи Касл (Loki's Castle) (рис. 1). Наши данные интегрированы с опубликованными прямыми измерениями температуры и состава флюидов на хребте Мона и исследованиями ФВ в других гидротермальных минералах Срединно-Океанического хребта (COX). Обсуждаются морфология барита, соленость и температура его ФВ для понимания генетических аспектов и локальных физико-химических условий формирования сульфатно-сульфидных отложений на хребте Мона.



Рисунок 1. Батиметрическая карта хребта Мона в Норвежско-Гренландском бассейне (основа GEBCO) и положение изученных гидротермальных полей (а), приуроченных к осевым вулканическим поднятиям (b): Ян-Майенская гидротермальная область и вулкан Фрейя (Frøya) (c); поле Локи Касл (d). На врезках: белые точки с номерами – станции отбора проб; голубые точки с буквами – гидротермальные поля: TW – Трол Уолл, PB – Перле и Брусе, SM – Сориа Мориа, LC – Локи Касл, а также MN – место отбора гидротермальных железомарганцевых корок.

Хребет Мона простирается от Ян-Майенской зоны разломов (71.2° с.ш.) до хребта Книповича и является сектором северной части САХ. Участок САХ к северу от Полярного круга (66° с.ш.) выделен в отдельную систему хребтов – Арктический СОХ [5]. Характерной структурной особенностью хребта Мона являются ОВП, расположенные внутри рифтовой долины [10]. ОВП являются индикаторами глубинных источников тепла (магматических камер), теплообмен которых важную роль играет В циркуляции гидротермальных систем. Активные гидротермальные поля хребта Мона связаны с крупными ОВП [4-6, 9, 10], расположенными на разных глубинах: 1) верхнебатиальные поля (от 550 до 724 м), к которым относится Ян-Майенская гидротермальная область на 71°18' с.ш.; 2) нижнебатиальные поля (от 2200 до ~3000 м), к которым принадлежит поле Локи Касл на 73°30' с.ш., а также поле Фовне, цитируемое неоднократно в нашей работе.

Минералогическое и геохимическое изучение проб гидротермальных осадков выполнены в ИО РАН; >200 микротермометрических определений ФВ в барите – в ИГЕМ РАН. Наблюдались три текстурные генерации ФВ: первичные, первично-вторичные и вторичные. Первичное происхождение ФВ определялось согласно работе Roedder [8].

В осадках преобладают неметаллические минералы (барит, ангидрит, гипс, тальк и др.), а сульфиды чаще всего представлены в виде вкрапленных мелких зерен и/или колломорфных текстур, образуя ассоциации и агрегаты с баритом. Барит доминирует среди сульфатных минералов в осадках Ян-Майенской области и, наоборот, имеет подчиненное значение в ассоциации с тальком и лишь иногда доминирует в осадках поля Локи Касл. Среди сульфидных фаз преобладает пирит в ассоциации с марказитом, сфалеритом и халькопиритом. Сфалерит более распространен в осадках Ян-Майенской области, а халькопирит – в осадках Локи Касл.

Плоские таблитчатой формы кристаллы барита гексагонального типа обнаружены в плюмах нейтральной плавучести и осадках изученных гидротермальных систем. В плюмах кристаллы часто образуют розетки, но их размеры отличаются в разных гидротермальных системах. Кристаллы >10 мкм образуют хорошо выраженные розетки до 50 мкм и крупнее в Ян-Майенской области; кристаллы 5–10 мкм образуют розетки до 15–20 мкм на поле Локи Касл.

B осадках таблитчатые кристаллы барита гексагонального И крупнее (~20–1000 прямоугольного типов мкм), чем в плюме. Идиоморфные кристаллы образуют розетки и друзы размером до 3 мм; часто встречается полисинтетическое двойникование. Цвет кристаллов различается: от бесцветных и прозрачных кристаллов воды до белых и желтых (содержащих оксиды Fe) с мутной сердцевиной, темно-серыми и черными примесями. Обычно выделяют две генерации барита. Мелкие кристаллы барита-І образуют ассоциации с сульфидами, где преобладает пирит. Крупные кристаллы барита-ІІ образуются в результате свободного роста в пустотах в ассоциациях с преобладанием марказита. Зональные кристаллы барита-II содержат многочисленные двухфазовые газово-жидкие Φ В. Сравнительно крупные кристаллы барита характерны для Ян-Майенской гидротермальной области, а мелкие – для поля Локи Касл. Установлено замещение в барите катионов Ba^{2+} двухвалентными катионами Sr^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , а также Co^{2+} (поле Локи Касл).

Изученные ФВ в барите являются двухфазными и гомогенизируются в жидкую фазу при нагревании при температурах до 287°С. Температура плавления льда варьирует от -1.7 до -2.7°C; температура эвтектики – от -25 до -35°С. Концентрация солей во флюидах составляет 2.6-4.4 мас. % экв. NaCl, среди которых преобладают хлориды Fe, Mg и Na. Температуры кристаллизации (Т_{крист.}) барита изменялись от 307 до 223°С и от 276 до 119°С для полей Локи Касл и Ян-Майенской области, соответственно. Так, наиболее высокая Т_{крист} установлена для поля Локи Касл (223–307°С), далее следует поле Перле и Брусе (139-237°С) и, наконец, поле Тролл Уолл (119-276°С). Т_{крист} флюидов варьирует в более широких пределах, чем было установлено ранее по данным прямых измерений [5, 6, 9]. Наиболее низкие Т_{крист} оказались на 50-150°С ниже для разных полей по сравнению с данными литературы. Между Т_{крист} и соленостью ФВ отсутствует корреляционная зависимость, что может свидетельствовать о наличии единого основного источника нагретого флюида (морской воды) и участия сравнительно малой доли магматических рудоносных флюидов при минерализации барита, что согласно работе [7] является характерным явлением для вулканогенных гидротермальных массивных сульфидных отложений.

Соленость гидротермальных флюидов хребта Мона обычно <4.4 мас. % экв. NaCl, что близко к солености придонной морской воды (3.2 мас. % экв. NaCl). Лишь отдельные ФВ показывают соленость в 2 раза выше (до 8 мас. % экв. NaCl, поле Фовне [9]) или в 1.2 раза ниже солености морской воды. Так, для рассматриваемых гидротермальных систем характерны флюиды низкой и умеренной солености, которые в соответствии с общепринятыми моделями проходят фазовое разделение (вскипание) на некоторой глубине под морским дном. В результате вскипания образуется фаза пониженной солености, представленная в ~24% всех изученных ФВ. Относительно узкий диапазон изменения солености ФВ свидетельствует о слабых изменениях химического состава флюидов в результате вскипания, что типично для ультрамедленных спрединговых СОХ [11]. Гидротермальные системы хребта Мона представляют собой более стабильную геохимическую среду по сравнению с быстро-спрединговыми СОХ и более постоянный источник Ва, Fe, Zn и Cu в субполярной Северной Атлантике. Тем не менее, полученные вариации температуры и солености минерализующих флюидов могут отражать, во-первых, осаждение барита поздней стадии, во-вторых, временные флуктуации температуры и состава рудоносных флюидов, втретьих, циркуляцию разных несмешивающихся фаз и флюидов несколько отличного состава.

Материалы подготовлены за счет гранта Российского научного фонда № 20-17-00157, <u>https://rscf.ru/project/20-17-00157/</u>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Griffith E.M. & Paytan A. Barite in the ocean – occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications // Sedimentology. 2012. V. 59(6). P. 1817–1835.

2. Леин А.Ю., Кравчишина М.Д. Геохимический цикл бария в океане // Литология и полезные ископаемые. 2021. № 4. С. 293–310.

3. Paytan A., Mearon S., Cobb K. et al. Origin of marine barite deposits: Sr and S isotope characterization // Geology. 2002. V. 30(8). P. 747–750.

4. Eickmann B., Thorseth I.H., Peters M. et al. Barite in hydrothermal environments as a recorder of subseafloor processes: A multiple-isotope study from the Loki's Castle vent field // Geobiology. 2014. V. 12(4). P. 308–321.

5. Pedersen R.B., Rapp H.T., Thorseth I.H. et al. Discovery of a black smoker vent field and vent fauna at the Arctic Mid-Ocean Ridge // Nature Communications. 2010. V. 1(8).

6. Baumberger T., Früh-Green G.L., Thorseth I.H. et al. Fluid composition of the sediment-influenced Loki's Castle vent field at the ultra-slow spreading Arctic Mid-Ocean Ridge // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2016. V. 187. P. 156–178.

7. Bodnar R.J., Lecumberri-Sanchez P., Moncada D., Steele-MacInnis M. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits // Treatise on Geochemistry: Second Edition. V. 13. Elsevier Inc., 2014. P. 119–142.

8. Roedder E. Fluid inclusions: Reviews in Mineralogy. V. 12. 1984. 646 p.

9. Sahlström F., Strmić Palinkaš S. et al. Mineralogical distribution and genetic aspects of cobalt at the active Fåvne and Loki's Castle seafloor massive sulfide deposits, Arctic Mid-Ocean Ridges // Ore Geology Reviews. 2023. V. 153.

10. Juliani C., Ellefmo S.L. Probabilistic estimates of permissive areas for undiscovered seafloor massive sulfide deposits on an Arctic Mid-Ocean Ridge // Ore Geology Reviews. 2018. V. 95. P. 917–930.

11. Koschinsky A., Schmidt K., Garbe-Schönberg D. Geochemical time series of hydrothermal fluids from the slow-spreading Mid-Atlantic Ridge: Implications of medium-term stability // Chemical Geology. 2020. V. 552.

This paper discusses the results of the study of barite and fluid inclusions in barite disseminated in sediments of the Jan Mayen vent field area and Loki's Castle vent field of the Mohns Ridge, the subpolar section of the Mid-Atlantic Ridge. The active vent fields under study form volcanogenic massive sulfide deposits in mafic hosted rocks and adequately correspond to the *PT*-conditions and geological setting of the ultraslow-spreading ridge. Hydrothermal sediments were investigated to determine the temperature and salinity of the fluids responsible for barite precipitation. The hydrothermal origin of the barite was confirmed by its morphology. The fluid inclusions data obtained emphasize the fluid features characteristic of volcanic-hosted massive sulfide deposits.

Круглякова М.В., Леончик М.И. (АО «Южморгеология», г. Геленджик, e-mail: KruglyakovaMV@rusgeology.ru) Прогнозирование элементов углеводородных систем на основе анализа ретроспективных данных

Kruglyakova M.V., Leonchik M.I.

(JSC «Yuzhmorgeology», Gelendzhik)

Forecasting elements of hydrocarbon systems based on the analysis of historical data

Ключевые слова: углеводородные системы, нефтематеринские, коллекторские, флюидоупорные толщи, палеоседиментационное моделирование, Аральское море

В результате структурного и палеоседиментационного моделирования осадочных бассейнов Аральского моря выполнен прогноз основных элементов углеводородных систем: нефтемагазоматеринских, коллекторских и флюидоупорных толщ. Наиболее перспективными являются интервалы разреза от ранней юры до келловея-оксфорда. В каждом из этих интервалов могли возникнуть условия, благоприятные для генерации, миграции и аккумуляции углеводородов.

В порядке подготовки и обоснования рекомендаций по перспективным направлениям геологоразведочных работ на нефть и газ в Араломорском регионе было выполнено региональное структурное и палеоседиментационное моделирование осадочных бассейнов Аральского моря и прогнозирование развития статических элементов разновозрастных углеводородных систем ее осадочного разреза. Модели базировались на анализе архивных и современных сейсмических данных, актуализации и дополнения структурных построений по опорным горизонтам разреза, анализе и литолого-стратиграфической корреляции данных глубокого стратиграфического и поискового бурения. По результатам моделирования была построена серия структурных карт, карт мощностей и литологопалеогеографических карт масштаба 1:1 000 000 - 1:2 000 000. охватывающих наиболее перспективный в регионе мезозойский интервал разреза (рис. 1). Анализ литолого-палеогеографических карт позволил составить серию прогнозных схем распространения нефтематеринских, коллекторских и флюидоупорных толщ для каждого из изучаемых стратиграфических интервалов. Суперпозиция полей развития этих толщ, в свою очередь, позволила выделить наиболее перспективные районы.

В качестве прогнозируемых потенциально нефтегазоматеринских элементов разреза рассматривались преимущественно глинистые или глинисто-карбонатные отложения районов, в которых они по данным скважин составляют не менее 50% суммарной мощности каждого из рассматриваемых интервалов разреза и располагают какими-либо дополнительными признаками, характеризующими особенности среды осадконакопления и состав осадков, например установленную или возможную по результатам реконструкции, угленосность разреза.



Рисунок 1 Палеогеографическая схема: А – Поздний триас, карнийскийрэтский века (228.0–199.6 млн.л.н.), Б – Ранняя юра (199.6–175.6 млн.л.н.), В – Средняя юра, ааленский и байосский века (175.6–167.7 млн.л.н.), Г – Средняя юра, батский век (167.7–164.7 млн.л.н.), Д – Средняя юра, келловейский век – поздняя юра, оксфордский век (164.7–155.7 млн.л.н.), Е – Поздняя юра, кимериджский век (155.7–150.8 млн.л.н.), Ж – Поздняя юра, титонский век (150.8–145.5м.л.н.), З – Ранний мел, неоком (145.5–126.3 млн.л.н.). Условные обозначения: *Палеогеографические обстановки:* 1 – равнины (100–500 м над уровнем моря); 2 – низкие равнины, низменности (0–100 м над уровнем моря); 3 – а) низменности, периодически затапливаемые морем (± 25–30 м); мелководные, периодически осушаемые шельфы (предполагаемые палеоглубины до 20–30 м); б) области пересыхающих приморских озёр и отшнурованных лагун; 4 – внутренний мелководный шельф (предполагаемые палеоглубины 0–20÷50 м); 5 – внутренний шельф (предполагаемые палеоглубины 20÷50 – 100÷200 м)

В качестве коллекторских в каждом стратиграфическом интервале

выделялись толщи в разрезе которых не менее 50% суммарной мощности приходится на песчано-алевритовые или более грубообломочные компоненты разреза. В роли флюидоупоров условно рассматривались толщи, в составе которых заметно преобладают или занимают основной объём карбонатные, глинисто-карбонатные, глинистые и хемогенные отложения.

Взаимное наложение указанных "статических", т.е. фиксированных физически в вещественно-стратиграфическом состоянии и геологическом пространстве элементов УВ систем по каждому из рассмотренных стратиграфических интервалов позволило определить, что оптимальными пространственными сочетаниями всех трёх элементов УВ систем, т.е. прогнозируемых нефтегазоматеринских, коллекторских и флюидоупорных толщ характеризуют геохронологические интервалы от ранней юры до келловея-оксфорда. В каждом из этих интервалов в принципе могли возникнуть условия, благоприятные для генерации. миграции И аккумуляции углеводородов. Взаимное распространение нефтематеринских, коллекторских и флюидоупорных толщ кимериджского яруса поздней юры. келловейского яруса средней юры – оксфордского яруса поздней юры, батского яруса средней юры показаны на рис. 2.

The result of structural and paleosedimentary modeling of the sedimentary basins of the Aral Sea is a forecast of the main elements of hydrocarbon systems. The most promising are the Early Jurassic – Callovian-Oxfordian rocks. In each of these intervals, conditions favorable for the generation, migration and accumulation of hydrocarbons.



Рисунок 2 Прогнозные схемы распространения нефтематеринских толщ, коллекторов и флюидоупоров в отложениях: А – кимериджского яруса поздней юры, Б – келловейского яруса средней юры – оксфордского яруса поздней юры, В – батского яруса средней юры

Курносов В.Б.¹, Сахаров Б.А.¹, Коновалов Ю.И.¹, Савичев А.Т.¹, Морозов И.А.², Коршунов Д.М.¹

(¹Геологический институт РАН, г. Москва, e-mail: <u>vic-kurnosov@rambler.ru;</u> ²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва)

Особенности образования глинистых минералов в плейстоценовых осадках в специфичных

тектономагматических и гидротермальных условиях Центрального Холма (трог Эсканаба, хребет Горда, Тихий океан), скважина ODP 1038B

Kurnosov V.B.¹, Sakharov B.A.¹, Konovalov Yu.I.¹, Savichev A.T.¹, Morozov I.A.², Korshunov D.M.¹

(Geological Institute RAS, Moscow and Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, RAS)

Peculiarites of clay minerals formation in the Pleistocene sediments under specific tectonomagmatic and hydrothermal conditions of the Central Hill (Escanaba Trough, Gorda Ridge, Pacific Ocean), Hole ODP 1038B

Ключевые слова: глинистые минералы, Центральный Холм, трог Эсканаба, хребет Горда, глубоководная скважина

Изучены глинистые минералы в плейстоценовых осадках из скважины ODP 1038В (Центральный Холм в троге Эсканаба, хребет Горда). По всему разрезу установлен аутигенный биотит, образованный при температуре 600–700°С, замещение его хлоритом произошло при температуре 270–330°С, смектит образован при температуре ниже 200°С при смешении гидротермального флюида с морской водой.

Холмы, сложенные четвертичными осадками, распространены в северовосточной части Тихого океана, в хребтах, перекрытых осадочным чехлом: в хребте Хуан де Фука [1] и в хребте Горда [2], и в Калифорнийском заливе [3, 4]. Все холмы образованы при внедрении базальтовой магмы в форме лакколитов в срединных долинах. В результате происходило выдавливание блоков осадков, верхняя часть которых возвышается над дном в виде холмов высотой до 80 м. С этими холмами связаны отложения полиметаллических сульфидов. Ha сегодняшний лень только на Центральном Холме пробурены глубоководные скважины рядом с гидротермальными источниками.

Тектономагматические и гидротермальные условия Центрального Холма, в которых образуются глинистые минералы, существенно отличаются от условий их образования в конвективных гидротермальных системах, расположенных в срединно-океанических хребтах над долгоживущими магматическими камерами.

Центральный Холм высотой 60 м и диаметром 1 км [2] образовался при внедрении базальтовой магмы с температурой 1200° С в форме лакколита мощностью 75–100 м [2, 8] в троге Эсканаба, в котором накопилась толща плейстоценовых терригенных осадков мощностью от 400 м до 600 м [5–7]

Подъем блока осадков сопровождался образованием по его периметру разломной зоны и возникновением в ней центрального канала разгрузки гидротермального флюида [6, 8, 9]. В результате, произошло сильное разогревание гидротермального флюида, поднимающегося по центральному каналу и взаимодействующего с осадками, прилегающими к нему. Затем последовало быстрое остывание фланга лакколита и гидротермального флюида. В этих осадках, расположенных над флангом лакколита, была пробурена скважина ODP 1038В глубиной 120.5 м [2]. Глинистые минералы в осадках из скважины 1038В прежде не изучались. Литологическая колонка приведена на рисунке.

В изучении глинистых минералов использован рентгеновский метод в сочетании с компьютерным моделированием рентгеновских дифракционных картин [10–12], сканирующая электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, просмотр шлифов в оптическом микроскопе.

Фракция <0.001 мм гидротермально измененных осадков из скважины 1038В состоит из биотита, хлорита и смектита. Обнаружение тонкодисперсного биотита в плейстоценовых гидротермально измененных осадках по всему разрезу в скважине 1038В оказалось неожиданным, т.к. для его образования нужна высокая температура.

<u>Образование биотита</u>. Необходимая для образования биотита температура 600–700° С была обеспечена внедрившейся в троге Эсканаба базальтовой магмы с температурой 1200°С. Биотит сформировался за счет фоновых терригенных глинистых минералов (смешанослойного смектитиллита, иллита, хлорита, каолинита) по механизму растворения и синтеза.

<u>Образование хлорита</u>. Согласно работе [13] биотит является одним из наиболее неустойчивых минералов в постседиментационных процессах, часто встречается замещение биотита хлоритом.

При изучении в петрографических шлифах гидротермально измененных осадков из скважины 1038В встречены как свежие биотиты, так и в разной степени замещенные хлоритом.

Образование хлорита происходит при температуре выше 200°С согласно работе [14], в которой изучены гидротермальные осадки на холме Бент. В работах [15, 16], в которых изучена температура образования хлорита в гидротермально измененных осадках из скважины ODP 858B, пробуренной на гидротермальном поле в Срединной Долине хребта Хуан де Фука с высоким температурным градиентом (10°С/м), установлено образование хлорита при температуре 270–330°С. Предположительно

замещение биотита хлоритом в осадках из скважины 1038В произошло также в этом интервале температур.





Образование смектита. Согласно данным, приведенным в работе[14], в которой изучены гидротермально измененные осадки, формирование смектита происходит при смешении гидротермального флюида с морской водой при температуре ~200°С. Предположительно в осадках из скважины 1038В формирование смектита произошло при остывании гидротермального флюида до температуры 200°С и ниже и его смешении с морской водой, просачивающейся в Центральный Холм. Наиболее интенсивное ее проникновение в осадочный разрез произошло в самой нижней части разреза из скважины 1038В, судя по большому содержанию в

глинистой фракции смектита, а также в осадках из самой верхней части осадочного разреза, которые контактируют с придонной морской водой.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-00064, <u>https://rscf.ru/project/23-27-00064/</u>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davis E.E., Mottl M.J., Fisher A.T., et al. Proc. ODP. Init. Repts., 139: College Station, TX (Ocean Drilling Program). 1992. 1026 p.

2. Fouquet Y., Zierenberg R.A., Miller D.J., et al. 1998. Proc. ODP, Init. Repts., 169: College Station. TX (Ocean Drilling Program). 592 p.

3. Curray J.R., Moore D.G. et al. Init. Repts. DSDP. 64. Pt. 1. Washington: U.S. Govt. Printing Office. 1982. 507 p.

4. Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Сагалевич А.М., Гурвич Е.Г. Гидротермальный рудогенез океанского дна. М.: Научный Мир, 2006. 527 с. 5. Davis E.E., Becker K. Thermal and tectonic structure of Escanaba Trough: New heat flow measurements and seismic-reflection profiles // Geologic, hydrothermal, and Biologic Studies at Escanaba Trough, Offshore Northern California / Morton J.L., Zierenberg R.A., Reiss C.A. (Eds.). U.S. Geol. Surv. Bull. 2022. P. 45–64.

6. Morton J.L., Fox Ch.G. Structural setting and interaction of volcanism and sedimentation at Escanaba Trough: Geophysical Results // Geologic, hydrothermal, and Biologic Studies at Escanaba Trough, Offshore Northern California / Morton J.L., Zierenberg R.A., Reiss C.A. (Eds.). U.S. Geol. Surv. Bull. 2022. P. 21–43.

7. Zierenberg R.A., Morton J.L., Koski R.A., Ross S.L. Geologic Setting of massive Sulfide Mineralization in Escanaba Trough // Geologic, hydrothermal, and Biologic Studies at Escanaba Trough, Offshore Northern California / Morton J.L., Zierenberg R.A., Reiss C.A. (Eds.). U.S. Geol. Surv. Bull. 2022. P. 171–197.

8. Denlinger R.P., Holmes M.L. A Thermal and mechanical model for sediment hills and associated sulfide deposits along Escanaba Trough // Geologic, hydrothermal, and Biologic Studies at Escanaba Trough, Offshore Northern California / Morton J.L., Zierenberg R.A., Reiss C.A. (Eds.). U.S. Geol. Surv. Bull. 2022. P. 65–75.

9. Ross S.L., Zierenberg R.A. Volcanic geomorphology of SESCA and NESCA sites, Escanaba Trough // Geologic, hydrothermal, and Biologic Studies at Escanaba Trough, Offshore Northern California / Morton J.L., Zierenberg R.A., Reiss C.A. (Eds.). U.S. Geol. Surv. Bull. 2022. P. 143–152.

10. Drits V.A., Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A. Sequential structural transformation of illite-smectite-vermiculite during diagenesis of Upper Jurassic shales from North Sea and Denmark // Clay Miner. 1997. V. 32. P. 351–371.

11. Drits V.A., Sakharov B.A., Salyn A.L., Lindgreen H. Determination of the

content and distribution of fixed ammonium in illite_smectite using a modified X-ray diffraction technique: Application to oil source rocks of western Greenland // Amer. Mineral. 2005. V. 90. P. 71–84.

12. Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A.L., Drits V.A. Determination of llitesmectite structures using multispecimen X-ray diffraction profile filling // Clay Miner. 1999. V. 47. P. 555–566.

13. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: слюды, хлориты. М.: Наука, 1991. 176 с.

14. Zierenberg R.A., Shanks W.C. III. Sediment alteration associated with massive sulfide formation in Escanaba Trough, Gorda Ridge; the importance of sea-water mixing and magnesium metasomatism // Geologic, Hydrothermal, and Biologic Studies at Escanaba Trough, Offshore Northern California / Morton J.L., Zierenberg R.A., Reiss C.A. (Eds.). U.S. Geol. Surv. Bull. 2022. P. 250–278.

15. Buatier M.D., Karpoff A.M., Boni M. et al. Mineralogical and petrographic

records of sediment-fluid interaction in the sedimentary sequence at Middle Valley, Juan de Fuca Ridge, Leg 139 // Proc. ODP, Sci. Results, 139: College Station, TX (Ocean Drilling Program) / Mottl M.J., Davis E.E., Fisher A.T., Slack J.F. (Eds.). 1994. P. 133–154.

16. Сахаров Б.А., Курносов В.Б. Особенности образования глинистых минералов в осадках из центра гидротермальной системы, скважина 858В, хребет Хуан де Фука // Литология и полез. ископаемые. 2022. № 2. С. 181–204.

Clay minerals in Pleistocene sediments from Hole ODP 1038B (Central Hill in the Escanaba Trough, Gorda Ridge) were studied. Throughout the section, authigenic biotite formed at temperatures of 600–700°C is formed; its replacement by chlorite occurred at temperatures of 270–330°C; smectite was formed at temperatures below 200°C at hydrothermal fluid mixed with sea water.

Лучшева Л.Н., Курносов В.Б., Коновалов Ю.И.

(Геологический институт РАН, г. Москва, e-mail: <u>lluch@mail.ru</u>)

Особенности миграции и накопления ртути в осадках и силлах впадины Гуаймас Калифорнийского залива Luchsheva L.N., Kurnosov V.B., Konovalov Y.I.

(Geological Institute RAS, Moscow)

Features of migration and accumulation of mercury in sediments and sills of the Guaymas depression of the Gulf of California

Ключевые слова: концентрации и термоформы ртути, осадочная толща, базальтовые силлы, геохимические барьеры, гидротермальные руды, нефть, впадина Гуаймас

Выявлена высокая изменчивость концентраций и содержания термоформ ртути в осадочной толще, обусловленная геохимическими процессами в зоне современного колчеданного рудообразования впадины Гуаймас. Установлена индикаторная роль ртути, связанная с изменением уровней содержания ее концентраций и термоформ в различных геологических процессах.

Впадина Гуаймас расположена в Калифорнийском заливе и является сегментом активной рифтовой зоны планетарного масштаба. В ее пределах вулканогенно-седиментогенные гидротермы В центрах медленного спрединга перекрыты мощной осадочной толщей. Для этих гидротерм характерны самые высокие из известных концентрации Cs, Sr, As, Se и очень высокие концентрации Li, Rb, Be. С гидротермами связано формирование нефтяных углеводородов (УВ) в мощной осадочной толще впадины [1]. Также известно, что к активным разломам мантийного заложения в пределах континентальных и океанических блоков земной коры обычно приурочены геохимические аномалии, связанные с ртутью. При этом аномалии ртути в планетарном масштабе связаны с месторождениями различного вещественного состава [2].

Уникальность впадины Гуаймас состоит в том, что в ней сформирована осадочная толща мощностью около 1 км, в которой созданы благоприятные условия для процессов активного рудо- и нефтегазообразования [3]. Для изучения геохимических процессов, протекающих в этой осадочной толще, могут быть весьма информативными данные по ртути в комплексе с другими химическими элементами, полученными при анализе кернов скважин DSDP, пробуренных в одном из наиболее термодинамически активных участков впадины Гуаймас (скважина 477 и продлившая ее скважина 477А) [4].

Определение концентраций ртути в осадках проведено методом атомноабсорбционной спектрофотометрии на ртутном анализаторе PA-915+ (фирма «Люмэкс», СПб). Термоформы ртути определены с использованием оригинальной установки, состоящей из ртутного анализатора PA-915+, терморегулятора ТРМ-251, регистратора AC-4 (фирма OBEH) и термодатчика ТПХА (К) – К11.Н.0,5х1 (фирма НПК РЭЛСИБ).

Для получения информации о причинах выявленных нами особенностей распределения концентраций ртути и ее термоформ в осадках керна вся выборка концентраций ртути и других элементов, полученных для кернов скв. 477 и 477А была разбита на четыре сегмента, соответствующих интервалам осадочной толщи с разными геохимическими обстановками и температурой (рисунок).

<u>Сегмент 1</u> (0.1–31.25 м) соответствует верхней части осадочной толщи с геохимически неизмененными осадками и характеризуется относительно невысоким уровнем среднего содержания ртути (224 нг/г).

<u>Сегмент 2</u> (49.34–106.42 м) включает толщу базальтового силла вместе с прилегающими к нему измененными осадками, на которые внедрение силла оказало наибольшее термическое воздействие Среднее содержание ртути в этом сегменте составляет 416 нг/г.

<u>Сегмент 3</u> сложен осадками, лежащими непосредственно под силлом. В верхней части осадков этого сегмента зафиксировано значительное количество ртути в элементной форме. В нижней части осадочной толщи сегмента происходит восходящая инфильтрационная миграция ртути через сформированные там геохимические барьеры (сульфатный, кислородный, щелочной и кислый) с наибольшим накоплением ртути (1520 нг/г) на кислом барьере. В осадках сегмента 3 среднее содержание ртути составило 540 нг/г.

<u>Сегмент 4</u> приурочен к нижней высокотемпературной зоне и сложен термически измененными осадками, в которых были зафиксированы аномально высокие концентрации ртути (до 1280–1440 нг/г). Миграция ртути с аномальными концентрациями в сегменте 4 происходила в сближенных, почти горизонтальных слоях, которые чередовались со слоями с резко пониженными концентрациями ртути (~500 нг/г). Такое распределение концентраций возможно, если ртуть перемещается по трещинам окварцованных аргиллитизированных пород. По нашему мнению в осадках данной высокотемпературной зоны аномально высокое содержание ртути возможно при ее нахождении в составе битумов.

Для оценки тенденций изменения скоростей вертикальной миграции ртути во всех четырех изученных нами сегментах построены тренды изменения уровней ее концентраций (рисунок). Самая высокая скорость миграции ртути к поверхности дна наблюдается в верхней части осадочной толщи (сегмент 1), где ртуть быстро испаряется. В пределах базальтового силла (сегмент 2) происходит ярко выраженное накопление ртути в верхней его части. Это может происходить из-за окремнения и снижения степени проницаемости для ртути измененных осадков, прилегающих к верхней поверхности силла.



Рисунок. Распределение концентраций ртути в разрезе скважин 477 и 477А. Интервалы: 0–55 м – неизмененные и малоизмененные осадки, 56–105 м – базальтовый силл. Гидротермальные зоны: 106–190 м – низкотемпературные зоны I-III (скв. 477), 190–270 м - высокотемпературная зона IV (скв. 477А). Условные обозначения: *1 – диатомовый ил, 2 – базальт, 3 – ил с алевритом, 4 – песчаный алевролит, 5 – песчаник с*

Известно, что при внедрении высокотемпературного базальтового силла в рыхлые осадки характер контакта изменяется из-за превращения осадков в малопроницаемый кварц-полевошпат-биотитовый алевролит с кремнистым цементом [5]. В слоях, обогащенных диатомовыми водорослями, цементация осадков происходит за счет осаждения кремнезема, которая может привести к закупорке и торможению восходящих гидротермальных флюидов [6]. В застойной зоне под силлом (сегмент 3) наблюдается самая низкая скорость миграции ртути, которая в 11 раз меньше ее скорости в верхней части осадочной толщи. В нижней высокотемпературной зоне (сегмент 4) скорость миграции ртути была в 6 раз меньше чем в верхней части осадочной толщи, однако почти в 2 раза больше, чем в застойной зоне под силлом (сегмент 3).

В заключение следует отметить, что рудные постройки на дне впадины Гуаймас состоят, главным образом, из пирротина и обеднены металлами по сравнению с рудными постройками из рифтовых зон океана, не перекрытых осадочными отложениями. Это объясняется потерей металлов в результате миграции гидротермальных растворов и взаимодействия их с осадками. Однако эти рудные постройки содержат специфические наборы макрои микроэлементов, РЗЭ, а также нафтеновые углеводороды. Эти рудные постройки могут служить поисковым признаком скрытых полиметаллических рудных залежей [7].

В результате гидротермального взаимодействия во впадине Гуаймас происходит изменение, как базальтовых пород, так и осадочных отложений, которые обеспечивают среду для термического образования нефтяных УВ в этом районе. Наличие нефти в отложениях бассейна Гуаймас является одной из главных особенностей гидротермальных процессов в этой области. Образцы гидротермальных построек на морском дне содержат большое количество легких нефтяных УВ, а в илах и аргиллитах обнаружены битумы, содержащие тяжелые небиоразлагаемые остатки [8].

Ртуть, как известно, формирует контрастные ореолы рассеяния не только над собственно ртутными месторождениями, но и над газовыми и нефтегазовыми месторождениями [2]. Поэтому уровень содержания ртути в поверхностных донных отложениях водоемов является важной экологической характеристикой. Как оказалось, для залива Гуаймас (Мексика), уровень содержания ртути в донных осадках варьирует от 300 до 2300 нг/г.

Коэффициент обогащения осадков ртутью свидетельствуют о том, что поверхностные отложения этого залива в умеренной и сильной степени загрязнены ртутью. Однако, на основании допустимых уровней содержания ртути в макроводорослях (58–134 нг/г) и моллюсках (63–230 нг/г) из этого залива органами санитарно-эпидемиологического надзора Мексики было

признано, что, согласно показателю максимального потребления ртути человеком в неделю, рекомендованному ВОЗ, употребление моллюсков из этого залива возможно без риска для здоровья [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлов А.Н. Общая теория развития литосферы. СПб.: РГГМУ, 2006. 116 с. http://elib.rshu.ru/files_books/pdf/img-504191143.pdf.

2. Озерова Н.А. Ртуть и эндогенное рудообразование. М.: Наука, 1986. 232 с.

3. Курносов В.Б., Коновалов Ю.И. Гидротермальные изменения химического состава гранулометрических фракций осадков впадины Гуаймас Калифорнийского залива // Литология и полезные ископаемые. 2016. № 6. С. 501–529.

4. Блинова Е.В. Гидротермальные преобразования осадочного чехла в рифтовой впадине Гуаймас, Калифорнийский залив: Автореф... дис. канд. геолого-минералогических наук. Москва: ГИН РАН, 2015. 25 с.

5. Гептнер А.Р., Горькова Н.В., Коновалов Ю.И., Курносов В.Б., Михеев В.В. Вторичная калиевая минерализация в базальтах силлов, внедрившихся в глубоководные осадки Калифорнийского залива // Фунд. проблемы изучения вулкан.-осад., терригенных и карбонат. комплексов. Матер. литолог. совещания. М.: ГЕОС, 2020. С. 32–37.

6. Gieskes J.M., Simoneit B.R.T., Brown T. et al. Hydrothermal fluids and petroleum in surface sediments of Guaymas Basin, Gulf of California: a case study // Canad. Mineralogist. 1988. 26. Pt. 3. P. 589–602.

7. Леин А.Ю., Дара О.М., Богданова О.Ю., Новиков Г.В., Ульянова Н.В., Лисицын А.П. Источники микро- и редкоземельных элементов в гидротермальных постройках приконтинентальных рифтов с осадочным покровом (на примере впадины Гуаймас, Южный трог) // Океанология. 2018. Т. 58. № 2. С. 269–284.

8. Gieskes J.M., Simoneit B.R.T. Hydrothermal fluids and petroleum in surface sediments of Guaymas Basin, Gulf of California: a case study // Canad. Mineralogist. 1988. V. 26. P. 589–602.

9. Green-Ruiz C., Ruelas-Inzunza J., Páez-Osuna F. Mercury in surface sediments and benthic organisms from Guaymas Bay,east coast of the Gulf of California // Environ.Geochem.Health. 2005. V. 27(4). 321-9. DOI: 10.1007/s10653-004-5741-x).

High variability of mercury concentrations and its thermoforms was revealed during migration through thick sedimentary strata and basaltic sills in the Guaymas Basin with high heat flow.

Люткевич А.Д.¹, Габлина И.Ф.¹, Наркевский Е.В.², Добрецова И.Г.², Киселев А.А.¹, Горькова Н.В.¹

(¹ГИН РАН, г. Москва, e-mail: nastya.lyutkevich@mail.ru; ²АО ПМГРЭ, г. Санкт-Петербург)

Минералы-индикаторы гидротермальной деятельности в поверхностном слое донных осадков гидротермального узла Победа (17°44.9′–17°07.6′с.ш. САХ) Lyutkevich A.D.¹, Gablina I.F.¹, Narkevsky E.V.²,

Dobretsova I.G.², Kiselev A.N.¹, Gor'kova N.V.¹

(¹GIN RAS, Moscow; ²SV PMGE, St.Petersburg)

Mineral indicators of hydrothermal activity in the surface layer of bottom sediments in the Pobeda hydrothermal cluster (17°44.9′–17°07.6′N MAR)

Ключевые слова: Срединно-Атлантический хребет, гидротермальный узел Победа, карбонатные металлоносные и рудоносные донные осадки, минеральный состав, сульфиды меди и железа, гидроксиды железа

Работа посвящена изучению минерального состава поверхностного горизонта рудоносных осадков гидротермального узла Победа, открытого в рейсе № 37 НИС «Профессор Логачёв» (АО ПМГРЭ), и его изменений при удалении от источников.

Гидротермальный узел Победа открыт в рейсе № 37 НИС «Профессор Логачев» (ПМГРЭ) в 2014–2015 гг. во время работ в Российском Разведочном Районе в северной приэкваториальной зоне Срединно-Атлантического Хребта. Узел расположен в пределах 17°07.45′–17°08.7′ с.ш. САХ на восточном борту рифтовой долины, в интервале глубин 1950– 3100 м. Он приурочен к габбро-перидотитовому комплексу и состоит из рудных полей Победа-1, Победа-2 и рудопроявления Победа-3. В строении узла участвуют современные карбонатные, рудоносные и металлоносные осадки, установлены признаки современной гидротермальной активности. Отбор осадков с борта судна производился с помощью коробчатого пробоотборника и телевизионного грейфера [1].

Сопоставление возраста осадков, определенного радиоуглеродным методом [2], и этапов гидротермальной активности [3, 4] свидетельствует о совпадении времени формирования поверхностного горизонта с поздним этапом гидротермальной деятельности, продолжающейся до настоящего времени.

В работе изучен минеральный состав поверхностного горизонта металлоносных и рудоносных осадков гидротермального узла Победа, и характер распределения в нем рудных минералов в зависимости от расположения относительно активных гидротермальных источников. В зонах активной современной гидротермальной деятельности расположены ст. 37L244g, 37L245g (поле Победа-2) и ст. 37L075k (поле Победа-1). В некотором удалении от установленного активного источника поля Победа-1 (1.5 км) расположены станции 37L246g и 37L184k (рудопроявление Победа-3).

Из отобранного материала верхних горизонтов колонок осадков приготовлено 10 прозрачно-полированных шлифов: из колонки 37L245g - 2 шлифа (образец 245-1, интервал 0–3 см); из колонки 37L244g – шлифы 244-1 (интервал 0–2 см) и 244-2 (интервал 2–5 см); из колонок 37L075k – 075-1 (интервал 0–2 см), 37L246g – 246-1 (интервал 0–2 см) и 246-2 (интервал 2–5 см), 37L184k – 184-1 (интервал 0–5 см) и 184-2 (интервал 2–10 см). Минеральный состав осадков изучен на оптическом микроскопе Axiolab фирмы Zeiss, и сканирующем электронном микроскопе "TESCAN VEGA 3" ("TESCAN", Чехия) (аналитики Н.В. Горькова и А.А. Киселев, ГИН РАН).

Минералы-индикаторы представлены сульфидами меди и железа (изокубанитом, халькопиритом, пиритом), гидроксидами железа, атакамитом, баритом. Кроме того, присутствует эдафогенный материал в виде обломков оталькованных пород, иногда с включениями сульфидов (рис. 1).

Как показали исследования, большая часть гидроксидно-железистых зерен, установленных шлихоминералогическим анализом в поверхностном горизонте, содержит реликтовые включения сульфидных минералов. Средний размер сульфидных зерен составляет 82.5 мкм. Большая часть зерен во всех колонках: от 15 мкм до 160 мкм. В колонках 37L245g и 37L075k найдены несколько более крупных зерен: от 225 мкм до 314 мкм, а в колонке 37L245g – силикатные обломки размером около 1500 мкм с вкраплениями сульфидов (рис. 1а). В образцах 244-2 и 245-1 обнаружен новообразованный атакамит в ассоциации с гидроксидами железа (рис. 1б).

В поверхностном горизонте осадков, вскрытых на самых близких к активному гидротермальному источнику станциях 37L244g и 37L245g (поле Победа-2), широким распространением пользуются обломки измененных (оталькованных) пород с включениями изокубанита, халькопирита, пирита в различной степени замещенными гидроксидами железа. В одном из таких обломков установлена фаза Cu_{3.57-4.22}Fe_{1.71-2.19}S_{4.99-5.31} с ламелями халькопирита Cu_{0.98-1.29}Fe_{0.78-0.99}S_{1.92-2} (рис. 1а).



Рисунок 1. Минералы-индикаторы гидротермальной деятельности в поверхностном горизонте узла Победа. Фотографии в отраженных электронах. а, б, г – напыление углеродом, в – напыление золотом. Номера рядом с точками соответствуют номерам анализов. а – не идентифицированная фаза (светлое), состава Cu_{3.59–4.15}Fe_{1.78–2.2}S_{5.08–5.31}, в силикатном обломке (тальке?) (обведен белым пунктиром, черное – следы туши) в образце 245-1 (0–3 см); б – формы выделения гидроксидов железа (Fe hydr) с реликтами изокубанита (Isc), и атакамита (Atc) в образце 244-1 (0–2 см); в – псевдоморфозы гидроксидов железа (Fe hydr) по изокубаниту (Isc) в образце 075-1 (0–2 см); г – кристалл барита (Ba) в биогенном осадке в образце 075-1 (0–2 см).

В колонке 37L075k поля Победа-1 процесс замещения сульфидов проявлен сильнее, обычно сульфиды наблюдаются в виде реликтовых включений (рис. 1в) и тонкой вкрапленности в гидроксидах железа. Состав поверхностного слоя осадков станций 37L246g и 37L184k, расположенных в

100 м друг от друга в пределах рудопроявления Победа-3, различается. В осадках ст. 37L246g присутствуют те же рудные минералы, что и в описанных выше колонках – пирит, сульфиды Си и Fe при преобладании гидроксидов Fe. В поверхностном слое колонки 37L184k рудные минералы практически полностью представлены гидроксидами железа, в которых иногда присутствуют реликты силикатных минералов, мелкие реликтовые включении пирита, или в химическом составе отмечается примесь Si, Al, Mg, Ca, свидетельствующая о замещении ими силикатных минералов. Эти признаки указывают на большее удаление ст. 37L184k, чем ст. 37L246g, от гидротермального источника. На основании гидрофизических данных сделано предположение о нахождении гидротермального источника вблизи (≈300м) станции 37L246g, ниже (≈70м) по склону. Предположение о наличии гидротермального источника было также высказано в работе [5].

Среди гидроксидов железа поверхностного горизонта поле Победа выделяются следующие структурно-морфологические типы: 1) тонко рассеянная вкрапленность в основной массе осадка в смеси с глинистым и эдафогенным материалом; 2) структуры замещения сульфидных и силикатных минералов – OT каемок замещения ЛО образования псевдоморфоз по ним; 3) каймы обрастания вокруг сульфидов и барита; 4) обособленные мономинеральные выделения, сформированные в плюме (?) и/или представляющие собой фрагменты железистых корок. С удалением от гидротермальных источников преобладающими становятся структуры псевдоморфного замещения и тонко рассеянная вкрапленность.

Сравнение сульфидов меди и железа по соотношению Cu/Fe (ат. %) показывает разницу в их составах в зависимости от расположения колонок. В теоретическом составе изокубанита соотношение Cu/Fe = 0.5; в изокубаните верхнего горизонта колонки 37L245g соотношение Cu/Fe = 0.48; колонки 37L244g = 0.54; колонки 37L075k Cu/Fe = 0.41; колонки 37L246g, где изокубанит сильно изменен, = 0.37. Составы халькопирита из верхнего горизонта разных колонок тоже различаются по соотношению Cu/Fe (ат. %): в теоретическом составе соотношение Cu/Fe = 1; в колонке 37L245g = 0.99; в ламелях неидентифицированной фазы из колонки 37L245g = 1.28; в колонке 37L075k = 0.8. В халькопирите руд Победа (наши неопубликованные данные) соотношение Cu/Fe составляет 0.9. Изменение состава изокубанита и халькопирита в верхних горизонтах колонок, вероятно, объясняется окислением меди до 2+ и ее выносом. При этом в осадках в процессе гальмиролиза образуется атакамит, характерный главным образом для нижних частей поверхностного горизонта, подвергавшихся более длительному воздействию окислительной среды.

Работа выполнена в рамках темы госзадания № 1021061710231-1-1.5.6 (ГИН РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бельтенев В.Е., Рождественская И.И., Самсонов И.К. и др. Поисковые работы на площади Российского разведочного района в Атлантическом океане с оценкой прогнозных ресурсов ГПС категории Р2 и Р3 в блоках 31–45 // Отчет 37-го рейса НИС "Профессор Логачев". М.: АО ПМГРЭ, 2016.

2. Бич А.С., Петров А.Ю. Изучение металлоносных осадков для реконструкции процессов гидротермального рудообразования (на примере рудного узла "Победа", САХ) // Металлогения древних и современных океанов. Миасс: ИМин УрО РАН, 2018. С. 89–93.

3. Габлина И.Ф., Добрецова И.Г., <u>Лайба А.А.</u> и др. Особенности сульфидных руд гидротермального узла Победа (17°07′-17°08′ с.ш. Срединно-Атлантического хребта) // Литология и полез. ископаемые. 2018. № 6. С. 475-500.

4. Kuznetsov V., Cherkashov G., Kuksa K. et al. Chronology of seafloor massive sulfides formation within the Pobeda hydrothermal cluster (Mid-Atlantic Ridge) // Geochronometria. 2020. V. 47. P. 63–70.

5. Kuksa K., Bich A., Cherkashov G. et al. Mass-wasting processes input in proximal metalliferous sediments: A case study of the Pobeda hydrothermal fields // Marine Geology. 2021. V. 438. 106517.

The work is devoted to the study of ore minerals (isocubanite, chalcopyrite, pyrite), newly formed iron hydroxides and atacamite, as well as barite and edaphogenic material, of the surface horizon of ore-bearing sediments of the Pobeda hydrothermal cluster, discovered during 37 voyage of the R/V "Professor Logachev" (SV PMGE).

Мелекесцева И.Ю.

(Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, e-mail: melekestseva-irina@yandex.ru)

Гидротермальный сульфидный узел Семенов (13°30' с.ш., CAX): «свой среди чужих, чужой среди своих» Melekestseva I.Yu.

(South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass) The Semenov hydrothermal sulfide cluster (13°30' N, MAR): "friend to foes, foe to friends"

Ключевые слова: гидротермальное сульфидное поле, Семенов, сульфиды, внутриокеанический коровый комплекс, ультрамафиты, габброиды

Проанализированы минералого-геохимические особенности руд сульфидных полей гидротермального узла Семенов (13°30' с.ш., САХ). Несмотря на пространственную приуроченность гидротермальных полей к структуре внутриокеанического корового комплекса с мантийными породами, генетическая связь рудообразования с ультрамафитами не прослеживается на большинстве изученных объектов. Некоторые особенности руд отражают магматический вклад, а также могут быть связаны как с вовлечением в рециклинговый процесс базальтов типа EMORB, так и кислых пород из глубоких частей внутриокеанического корового комплекса.

В настоящее время известно два типа гидротермальных сульфидных полей, приуроченных к медленным и ультрамедленно-спрединговым хребтам: поля, ассоциирующие с базальтами (ТАГ, Брокен Спур, Снейк Пит, Краснов и др.) и ультрамафитами (Логачев, Рейнбоу, Ашадзе и др.) [1]. Выходы ультрамафитов маркируют присутствие внутриокеанических коровых комплексов (ВОК), которые выводят на морское дно породы габбро-перидотитового комплекса по долгоживущим разломам типа детачмент [2]. Их сложное геологическое строение приводит к тому, гидротермальные поля, связанные с выходами ВОК, могут отличаться друг от друга в пределах одного ВОК, а также от сульфидных полей других ВОК, что показано в настоящей работе на примере гидротермального узла Семенов.

Гидротермальный сульфидный узел Семенов (13°30′ с.ш.) в Срединно-Атлантическом хребте (САХ) открыт в 2007 г. в 30-м рейсе НИС «Профессор Логачев» [3]. Узел находится между разломами Зеленого мыса и Марафон в западном борту рифтовой долины на глубинах от 2400 до 2950 м и приурочен к выходу ВОК, вытянутому по широте примерно на 10 км при ширине около 4.5 км [3, 4]. Узел состоит из пяти субширотно расположенных гидротермальных полей [3, 5]. С поверхности ВОК драгированы серпентинизированные и оталькованные перидотиты и редкие габброиды, однако все гидротермальные поля обнаруживают вещественные признаки базальтового субстрата [6]. В тектонической зоне контроля гидротермальных полей Семенов-1, -2, -5 и -3 обнаружены плагиограниты, диориты и тоналиты, которые рассматриваются как вероятные продукты плавления базитового материала глубинных частичного в частях гидротермальных систем. Основные и ультраосновные породы драгированы на полях Семенов-1, -2 и -5, тогда как на полях Семенов-3 и -4 были подняты только базальты [3, 5]. Руды гидротермальных полей Семенов-1, -3. -4 и -5 обладают сходным минералогическим составом, характеризующимся доминированием дисульфидов Fe.

Руды поля Семенов-1 отличаются марказит-пиритовым составом и высоким содержанием барита (до 20 об %) и опала [7]. Редко в дисульфидах встречаются включения сфалерита, халькопирита, изокубанита, Fe пирротина, галенита. Сульфидные агрегаты часто покрыты коркой опала с включениями гематита и замещаются оксигидроксидами Fe и ярозитом. Руды содержат высокие концентрации Fe (до 43.54%), Ba (до 3.48%), Sr (до 623 г/т), SiO₂ (до 47.38%) и низкие – Си (до 0.56%), Zn (до 0.11%), Pb (до 0.02%), Со (до 0.0048%), Ni (до 0.0083%), Ад (до 70.8 г/т). Содержания Аu составляют 0.53-4.76 г/т (среднее 1.78 г/т). По данным ЛА-ИСП-МС, содержания Со и Ni (типоморфных элементов ультрамафитов) в разных генерациях дисульфидов Fe, в среднем, составляет 0.01–14 г/т Со и 0.01– 1.32 г/т Ni.

Руды поля Семенов-3 представлены пиритовыми брекчиями, минеральный состав которых подобен рудам поля Семенов-1 [8]. Главные минералы руд – пирит, марказит, кварц и барит, второстепенные – халькопирит, гематит, редкие – борнит, сфалерит, пирротин, ковеллин, ярозит, фаза HgS. Руды поля Семенов-3 характеризуются высокими содержаниями Fe (до 44.34%), SiO₂ (до 37.60%) и Ba (до 4.12%) и низкими – Cu (до 0.21%), Zn (до 0.15%) и остальных элементов. По данным ЛА-ИСП-MC, содержания элементов-примесей, в том числе Со и Ni, в дисульфидах – низкое и только в обломках крупнокристаллического пирита содержания Со и Ni достигают 1145 и 375 г/т, соответственно.

Руды поля Семенов-4 представлены массивными и прожилкововкрапленными пиритовыми разностями в гидротермально измененных базальтах [9]. Главный минерал руд – пирит, второстепенный – кварц, редкие – халькопирит, марказит, сфалерит, пирротин, гематит и ковеллин. Содержания Сu, Zn, Au и Ag в массивных/прожилково-вкрапленных рудах низкие: Cu 0.16–1.26/0.04–0.45%; Zn 0.06–0.18/0.025–0.033%; Au 0.13– 0.86/0.13–0.19 г/т; Ag 3.7–18.7/2.2–3.5 г/т.

Руды поля Семенов-5 представлены массивными марказит-пиритовыми и прожилково-вкрапленными халькопирит-пиритовыми рудами в гидротермально-измененных ультрамафитах [10]. Главный минерал – пирит, второстепенные – халькопирит, кварц, редкие – марказит, сфалерит, пирротин, изокубанит, вторичные сульфиды Си, хромит, рутил, барит,

гематит. гетит. лепидокрокит. Руды характеризуются высокими содержаниями Fe (до 44.50%), варьирующими содержаниями Cu (0.11-0.19%). 16.6%). низкими содержаниями Zn (до повышенными содержаниями Со (859-1600 г/т) и Ni (958-1610 г/т) в прожилкововкрапленных рудах и умеренными и низкими (9.3-509 и 4.0-45 г/т, соответственно) – в массивных. Химический состав пирита из прожилкововкрапленных и массивных руд в ультрамафитах поля Семенов-5 отличается от такового из других полей гидротермального узла повышенными содержаниями Со (до 2.97 мас. %) и Ni (до 2.01 мас. %). Эти элементы также установлены в халькопирите (в среднем, 0.24 и 0.43 мас. %, соответственно). Пирит из массивных марказит-пиритовых руд не содержит Сои Ni

Руды поля Семенов-2 отличаются от руд других полей узла и представлены медно-цинковыми разностями с высокими содержаниями Cu (до 19.33%), Zn (до 18.32%), Au (до 188 г/т), Ag (до 1788 г/т), Cd (до 1347 г/т), SiO₂ (до 29.62%), повышенными – Te (до 34.7 г/т) и низкими – Co (до 0.011%) и Ni (до 0.003 г/т) [11]. Главные минералы – халькопирит, изокубанит, вюртцит и опал, второстепенные – сфалерит, марказит, пирит и сульфиды Cu, редкие – галенит, пирротин, самородное золото, барит, арагонит. Отличительной особенностью руд поля Семенов-2 является присутствие акцессорных минералов Te (мелонит, теллуровисмутит, гессит, алтаит, калаверит, Te-содержащая блеклая руда), Se (клаусталит, науманнит), Sb (ауростибит) и Co (кобальтин) [12].

Низкие содержания Со и Ni в рудах и минералах полей Семенов-1. -2. -3 и -4 по сравнению, например, с таковыми в рудах «типичных ультрамафитовых» полей Логачев, Ашадзе Рейнбоу [1] или свидетельствуют об отсутствии генетической связи рудообразования с ультрамафитами. В то же время, очевидна генетическая связь с вмещающими породами прожилково-вкрапленных и массивных сульфидов в измененных перидотитах поля Семенов-5. Высокие содержания Ba, Sr и SiO₂ в рудах полей Семенов-1, -2, -3 и -4 типичны для руд гидротермальных полей Лаки Страйк и Менез Гвен, связанных с Азорской горячей точкой и базальтами типа E-MORB [13]. Высокие содержания Cu, Zn и Au в рудах поля Семенов-2 сходны с таковыми на других полях, ассоциирующих с ультрамафитами [1], однако последние характеризуются пониженными содержаниями SiO₂. В то же время, повышенные содержания Те и присутствие теллуридов в рудах поля Семенов-2 могут указывать на вовлечение в рудообразование кислых пород из глубинной части ВОК. Так, например, на колчеданных месторождениях Урала высокие содержания Те (30 г/т) и теллуриды более типичны для месторождений, формирующихся на кислом основании [14].

Несмотря на пространственную приуроченность гидротермальных полей узла Семенов к структуре ВОК с мантийными породами, генетическая связь

рудообразования с ультрамафитами не прослеживается на большинстве изученных объектов. Это отличается от гидротермальных полей, связанных с подобными структурами в других частях САХ (например, Логачев, Рейнбоу, Ашазде), где связь с ультрамафитами выражена в сильно восстановительных условиях рудообразования соответствующих И минералого-геохимических особенностях руд: в частности, присутствии обильного пирротина [1]. Содержания и геохимические отношения химических элементов (главных и элементов-примесей) И рудные минеральные ассоциации гидротермальных полей vзла Семенов подчеркивают главный вклад основных, а возможно, и кислых пород из глубинных горизонтов ВОК. Вовлечение кислых дифференциатов в рециклинговую ячейку также предполагается для гидроетрмальной системы в Юго-Западном Индийском хребте [15]. Некоторые Джордан особенности (например, отрицательный изотопный состав S сульфидов некоторых полей, присутствие CO₂ и SO₂ во флюидных включениях [7, 11]) также отражают магматический вклад в рудообразование.

Таким образом, гидротермальные сульфидные поля, расположенные на структурах ВОК, могут быть генетически связаны с базальтами, а не с мантийными породами. В рециклинговую систему могут быть вовлечены базальты типа E-MORB и кислые породы. Некоторые минералогогеохимические особенности руд полей в структурах ВОК отражают магматический вклад в рудообразование.

Автор признателен сотрудникам АО «Полярная морская геологоразведочная экспедиция» за возможность участия в рейсе № 30 НИС «Профессор Логачев» и отбора образцов для исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fouquet Y., Cambon P., Etoubleau J. et al. Geodiversity of hydrothermal processes along the Mid-Atlantic Ridge and ultramafic-hosted mineralization: A new type of oceanic Cu-Zn-Co-Au volcanogenic massive sulfide deposits // Diversity of hydrothermal systems on slow spreading ocean ridges / Rona P.A., Devey C.W., Dyment J., Murton B.J. (Eds.) AGU Geophys. Monograph. 2010. P. 321–368.

2. Escartín J., Smith D.K., Cann J. et al. Central role of detachment faults in accretion of slow-spreading oceanic lithosphere // Nature. 2008. V. 455. № 9. P. 790–795.

3. Beltenev V., Ivanov V., Rozhdestvenskaya I. et al. A new hydrothermal field at 13°30' N on the Mid-Atlantic Ridge // InterRidge News. 2007. V. 16. P. 9–10.

4. MacLeod C.J., Searle R.C., Murton B.J. et al. Life cycle of oceanic core complexes // Earth and Planetary Science Letters. 2009. V. 287. P. 333–344.

5. Beltenev V., Ivanov V., Rozhdestvenskaya I. et al. New data about hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge between $11^{\circ}-14^{\circ}$ N: 32^{nd} cruise of

R/V Professor Logatchev // InterRidge News. 2009. V. 18. P. 14-18.

6. Перцев А.Н., Бортников Н.С., Власов Е.А. и др. Современные колчеданные залежи рудного района Семенов (Срединно-Атлантический хребет, 13°31′ с.ш.): характеристика ассоциирующих пород внутреннего океанического комплекса и их гидротермальных изменений // Геология рудных месторождений. 2012. Т. 54. № 5. С. 400–415.

7. Melekestseva I.Yu., Tret'yakov G.A., Nimis P. et al. Barite-rich massive sulfides from the Semenov-1 hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 13°30.87' N): Evidence for phase separation and magmatic input // Marine Geology. 2014. V. 349. P. 37–54.

8. Melekestseva I., Maslennikov V., Safina N. et al. Sulfide breccias from the Semenov-3 hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge: authigenic mineral formation and trace element pattern // Minerals. 2018. V. 8(8). 321.

9. Мелекесцева И.Ю., Котляров В.А., Иванов В.Н. и др. Руды нового гидротермального сульфидного узла Семенов (13°31′ с.ш.), Срединно-Атлантический хребет // Литосфера. 2010. № 2. С. 47–61.

10. Firstova A., Cherkashov G., Stepanova T. et al. New data for the internal structure of ultramafic-hosted seafloor massive sulfides (SMS) deposits: case study of the Semenov-5 hydrothermal field (13°31' N, MAR) // Minerals. 2022. V. 12. 1593.

11. Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Tret'yakov G.A. et al. Gold- and silver-rich massive sulfides from the Semenov-2 hydrothermal field, 13°31.13' N, Mid-Atlantic Ridge: A case of magmatic contribution? // Economic Geology. 2017. V. 112. P. 741–773.

12. Firstova A., Stepanova T., Sukhanova A. et al. Au and Te minerals in seafloor massive sulphides from Semyenov-2 hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge // Minerals. 2019. V. 9. 294.

13. Fouquet Y., Charlou J.-L., Costa I. et al. A detailed study of the Lucky Strike hydrothermal site and discovery of a new hydrothermal site: Menez Gwen; preliminary results of the DIVA1 Cruise (5-29 May, 1994) // InterRidge News. 1994. V. 3(2). P. 14–17.

14. Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R. et al. Tellurium-bearing minerals in zoned sulfide chimneys from Cu-Zn massive sulfide deposits of the Urals, Russia // Mineralogy and Petrology. 2013. V. 107. P. 67–99.

15. Nayak B., Halbach P., Pracejus B., Münch U. Massive sulfides of Mount Jourdanne along the super-slow spreading Southwest Indian Ridge and their genesis // Ore Geology Reviewsio 2014. V. 63. P. 115–128.

The mineralogical-geochemical peculiarities of massive sulfides from hydrothermal sulfide fields of the Semenov cluster (13°30' N, MAR) are analyzed. In spite of spatial association of hydrothermal fields with an oceanic core complex, no genetic link between mantle rocks and massive sulfides is observed at most studied objects. Some peculiarities reflect the magnatic contribution or could also be related to the involvement of E-MORBs and felsic rocks from deep parts of the oceanic core complex to the recycling process.

Михайлик П.Е., Вишневская И.А.

(Дальневосточный геологический институт, ДВО РАН, , Россия, г. Владивосток, e-mail: <u>mikhailik@fegi.ru</u>)

Влияние талых вод на формирование изотопного состава Sr и Nd отдельных минеральных фаз гидрогенных железомарганцевых корок Mikhailik P.E., Vishnevskaya I.A. (Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok)

Influence of melt waters on formation of Sr-Nd isotopes composition of hydrogenetic ferromanganese crusts mineral fractions

Ключевые слова: железомарганцевые корки, минеральные фазы, изотопы Sr и Nd, комплексы РЗЭ, северная Пацифика

Понижение значения ϵ_{Nd} в железистой фазе, по-видимому, связано с присутствием в морской воде фосфатных комплексов РЗЭ, увеличение которых является следствием поступления талых вод в океан в эпохи потепления, которые имеют более отрицательное значение ϵ_{Nd} по сравнению с глубинными водами северной Пацифики.

Гидрогенные железомарганцевые (Fe-Mn) корки в период роста, который охватывает миллионы лет, сорбируют элементы из морской воды, являясь регистраторами условий их формирования. В их строении выделяются четыре минеральные фазы: І – легкорастворимая биогенная, II – марганцевые оксиды, III – железистые гидроксиды и IV – остаточная алюмосиликатная [4]. По мере роста каждая из фаз в зависимости от условий её образования концентрируют различные элементы, сохраняя показатели среды формирования.

Поведение изотопов Sr и Nd в валовых пробах корок уже хорошо изучено, однако, минеральные фазы в этом ключе исследованы крайне скудно. Последние исследования показывают, что для типичных гидрогенных корок, характерно равнозначное (50/50) распределении РЗЭ между марганцевой и железистой фазами [5]. Сохраняется ли баланс в распределение величины ε_{Nd} , а также отношения ${}^{87}Sr/{}^{86}Sr$ между минеральными фазами в гидрогенных железомарганцевых корках в данный момент не известно.

Материалом для исследования послужили образцы Fe-Mn корок, драгированные со склонов гайотов Ханзей и Детройт (Императорский хребет), а также разломных зон Рат и Стайлмейт (НИС «Zonne», 249-й рейс, 2016 г).

По морфологии, минеральному составу, концентрации Mn, Fe, Co, Ni, Cu и других химических элементов, а также составу РЗЭ Fe-Mn корки гайотов

Детройт, Ханзей и разломных зон Стейлмейт и Рат были отнесены к гидрогенному типу [1]. Валовый изотопный состав стронция изученных образцов находится в интервале от 0.707973 до 0.709141. При этом содержание стронция изменяется почти в три раза от 659 до 1707 ррт. Изотопный состав неодима варьирует в интервале от -2.3 до -4.4 с основным интервалом значений -3.3 - -3.2, что соответствует современному значению глубинной воды северной Пацифики [7].

Разложение проб Fe-Mn корок на минеральные фазы осуществлялось методом последовательного селективного выщелачивания. Изучение изотопного состава Sr и Nd в минеральных фазах ЖМО выполнено на базе чистых комнат ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН (Екатеринбург). Изотопный состав Sr изучался на MC-ICPMS Neptune Plus, измерение изотопных отношений Nd проводилось на TIMS TritonPlus (ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН, Екатеринбург). Подробности методик описаны в [1].

Значения ϵ_{Nd} и отношения ${}^{87}Sr/{}^{86}Sr$ в минеральных фазах приведены на рисунке.

Хемогенные фазы Fe-Mn (I, II, III) корок должны формироваться в изотопном равновесии со средой седиментации. Это прослеживается в изотопном составе неодима марганцевой и железистой фаз проб DR23-5, DR59-11/2, DR65-6/2, DR70-9/1, которые имеют близкую величину ε_{Nd} с учетом погрешности (рисунок).

Формирование интервала опробования нижнего слоя образца с гайота Ханзей (DR70-9/2) происходило около 6 млн лет назад [1], когда ε_{Nd} тихоокеанских вод составляло -4.1 – -4.4. Такое значение было установлено в минеральных фазах этой пробы (рисунок), что указывает на гидрогенный источник, вещества для этой корки.

В пробах из поверхностных слоев образцов с гайота Детройт (DR65-6/1) и РЗ Стейлмейт (DR59-11/1) значение ε_{Nd} в железистой фазе ниже на 1.2-1.7 единиц эпсилон, чем в марганцевой, что указывает на нарушение изотопного равновесия.

Талые воды ледников, образующиеся в теплые периоды, несут взвесь с более отрицательным ε_{Nd} , чем воды холодных периодов. Кроме того, эти воды богаты углеродом и фосфат-ионом (PO₄)³⁻ [6]. Установлено, что фосфор тяготеет к оксигидроксидам железа [4]. Таким образом, положительно заряженные оксигидроксиды железа (фаза III) сорбируют фосфатные комплексы P3Э в виде LnPO₄⁰, где изотопный состав неодима отличается более низким значением относительно окружающей морской воды. Марганцевые оксиды, которые имеют отрицательный поверхностный заряд (фаза II), захватывают монокарбонатную форму неодима, которая имеет положительный заряд (NdCO₃⁺), без учета фосфатного комплекса.



Рисунок. Изотопный состав Sr и Nd в минеральных фазах Fe-Mn корок северной Пацифики а – обр. DR65-6/1; b – обр. DR65-6/2; с – обр. DR70-9/1; d – обр. DR70-9/2; е – обр. DR59-11/1; f – обр. DR59-11/2; g – обр. DR23-5; h – соотношение изотопов неодима и стронция в алюмосиликатной фазе всех проб.

Поставка терригенного материала в район формирования корок осуществляется в основном через Камчатский пролив, на южной

оконечности которого между цепочкой подводных гор северного звена Императорского хребта и Алеутской дуги формируется осадочное тело «Мейджи Дрифт» (Meiji Drift), в течение последних 40 млн лет. Основным источником терригенного вещества здесь являются породы, поступающие в бассейн Берингова моря [8]), с широким диапазоном вариации отношения 87 Sr/ 86 Sr (0.703–0.709) и ε_{Nd} , (–10.1 до +9) [2, 3]. На основании изучения тонкой фракции осадков «Мейджи Дрифт» (СКВ. 884, ОDP) показано, что в периоды оледенения разрушаются породы с возрастом 40–60 млн. лет с величиной ε_{Nd} – 1 – +2, а в межледниковые - более молодые (2–15 млн. лет), где значение ε_{Nd} = +5 – +9 [8]. Поэтому повышение величины ε_{Nd} в остаточной фракции Fe-Mn корок северной Пацифики может служить признаком увеличения концентрации продуктов разрушения молодых пород островных дуг в периоды потепления.

Отношение ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr хемогенных фаз (I, II, III) близко друг к другу (0.70913±0.00010) и современной океанической воде (0.70917). Это подтверждает предположение о том, что между морской водой и Fe-Mn коркой происходит обмен и усреднение изотопного состава стронция. Поэтому данные, полученные по Fe-Mn коркам, нельзя использовать в рамках Sr-изотопной стратиграфии и определения времени формирования корки.

Авторы благодарны М.В. Портнягину и Д.П. Савельеву за переданные для изучения железомарганцевые корки, которые были драгированы в ходе экспедиции НИС «Sonne» So249 по проекту "БЕРИНГ", проводимой при финансовой поддержке Министерства образования и науки ФРГ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00079, <u>https://rscf.ru/project/22-27-00079/</u>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлик П.Е., Вишневская И.А., Михайлик Е.В., Рашидов В.А., Савельев Д.П., Солошенко Н.Г. Изотопный состав Sr и Nd гидрогенных железомарганцевых корок Северной Пацифики // Изв. ТПУ. Инж. георес. 2023. 334 (2). С. 7–21.

2. Horikawa K., Asahara Y., Yamamoto K., Okazaki Y. Intermediate water formation in the Bering Sea during glacial periods: Evidence from neodymium isotope ratios // Geol. 2010. V. 38 (5). P. 435–438.

3. Jang K., Huh Y., Han Y. Diagenetic overprint on authigenic Nd isotope records: A case study of the Bering Slope // Earth Planet. Sci. Lett. 2018. V. 498. P. 247–256.

4. Koschinsky A., Hein J.R. Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: Solid phase associations and seawater speciation // Mar. Geol. 2003. V. 198. Iss. 3–4. P. 331–351. https://doi.org/10.1016/S0025-3227(03)00122-1
5. Prakash S.L., Ray D., Nagender Nath B., Satyanarayanan M., Kamesh Raju K.A., Kurian J. P., Dileep Kumar M., Srinivas Rao A. Anomalous phase association of REE in ferromanganese crusts from Indian mid-oceanic ridges: Evidence for large scale dispersion of hydrothermal iron // Chem. Geol. 2020. V. 549. 119679.

6. Ruttenberg K.C. The global phosphorus cycle // Treatise on geochemistry. 2003. V. 8. 682.

7. Tachikawa K., Arsouze T., Bayon G. et al. The large-scale evolution of neodymium isotopic composition in the global modern and Holocene ocean revealed from seawater and archive data // Chem. Geol. 2017. V. 457. P. 131–148.

8. VanLaningham S., Pisias N.G., Duncan R.A., Clift P.D. Glacial–interglacial sediment transport to the Meiji Drift, northwest Pacific Ocean: Evidence for timing of Beringian outwashing // Earth Planet. Sci. Lett. 2009. V. 277. P. 64–72.

The decreased ε_{Nd} value in the ferrous fraction seems to be related to the presence of rear earth elements REE phosphate complexes in seawater. The increase of those complexes is a consequence of the melt waters entering the ocean during the warming periods.

Новиков Г.В., Богданова О.Ю.

(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: <u>gvnovikov@yandex.ru</u>)

Океанские железомарганцевые отложения – руды и сорбенты ионов металлов различной химической природы Novikov G.V., Bogdanova O.Yu.

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

Oceanic ferromanganese deposits – ores and sorbents of metal ions of various chemical nature

Ключевые слова: железомарганцевые конкреции и корки, минералы марганца и железа, катионы тяжелых, редкоземельных металлов, сорбция, обменная емкость.

Океанские железомарганцевые конкреции и корки являются перспективной рудой на марганец, кобальт, медь, никель и железо. Суммарные запасы собственно железомарганцевых руд оцениваются в сотни миллиардов тонн при содержании основных металлов в сотни миллионов тонн. Вместе с тем, в результате многолетних систематических исследований установлено, что железомарганцевые конкреции и корки обладают сорбционными свойствами по отношению к катионам щелочных, щелочно-земельных, тяжелых, редких и редкоземельных металлов. В настоящее время нами выделено восемь сорбционных типов железомарганцевых отложений, из которых пять марганцевые и три железистые. К первым относятся вернадитовый, бузеритовый, бузерит-бернессит-асболановый, бернесситовый и тодорокитовый, ко вторым – гетитовый, ферригидритовый и гематитовый. Сорбционные процессы на всех типах железомарганцевых отложений протекают одинаковым образом. Установлен единый состав обменного комплекса конкреций и корок, состоящий из основных и второстепенных (условно) катионов металлов. К первым относятся главные катионы океанской воды – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , а также Mn^{2+} (в случае Мп-минералов), ко вторым – катионы Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Co²⁺. Обменная емкость марганцевых сорбционных типов значительно превосходит емкость железистых типов – 0.74–3.57 и 0.01–0.98 мг-экв/г соответственно. Использование ионообменных свойств рудных минералов железомарганцевых отложений будет способствовать как повышению качества исходного рудного сырья, так и его комплексного применения.

К началу XXI века стало совершенно очевидно, что среди минеральных богатств Мирового океана основными практически значимыми типами твердых полезных ископаемых являются железомарганцевые отложения (ЖМО) – конкреции и корки, не имеющие аналогов на континентах, и залегающие на глубинах 1100–5500 м.

Железомарганцевые конкреции (ЖМК) распространены во всех океанах и локализованы в абиссальных котловинах на поверхности различных типов донных осадков. Наибольшую ценность имеют конкреции Тихого океана в пределах рудного поля Кларион-Клиппертон. Именно в центральной части этого поля за Российской Федерацией закреплен участок площадью 75 тыс. км² для изучения и освоения месторождения железомарганцевых конкреций. Основными экономически ценными и стратегически важными металлами в них являются Mn, Ni, Cu, Co и Fe. Среднее содержание этих элементов в рудах составляет (мас. %): Mn – 28.5; Fe – 6.5; Ni – 1.4; Cu – 1.15; Co – 0.25. Попутными считаются Mo, Zn, Pb, Cd и другие редкие металлы, содержание которых составляет от $n10^{-3}$ и меньше мас. %. Минеральный состав конкреций довольно сложный, но основными минералами являются минералы марганца – вернадит, бузерит-I, асболанбузерит, бернессит, тодорокит, и железа – гетит, Mn-фероксигит, гематит (редко).

Кобальтоносные железомарганцевые корки (КМК) распространены на многих подводных возвышенностях Мирового океана, но наибольшее значение имеют корки Тихого океана как по запасам, так и по содержанию в них металлов. Корки покрывают выходы разных типов коренных пород подводных гор и залегают на глубинах 1500–3500 м. Они рассматриваются как руда, прежде всего, на Со, Мп и Ni, содержание которых составляет соответственно (мас. %): Co - 0.60; Ni - 0. 45; Mn - 19.5. Попутными в корках считаются Cu, Pb, Zn, Mo, а также Pt, Y, Ce и La. В отличие от конкреций минеральный состав корок представлен, главным образом, вернадитом и фероксигитом, которые находятся в тонком срастании между собой, в значительном количестве присутствует также гетит. В настоящее время в северо-западной части Магеллановых гор Тихого океана за нашей страной закреплен Российский Разведочный Район (4 гайота) для проведения геолого-разведочных работ на КМК. Суммарные запасы собственно железомарганцевых руд оцениваются в сотни миллиардов тонн при содержании основных металлов в сотни миллионов тонн.

Железомарганцевые конкреции и корки кроме того, что являются рудой, обладают сорбционными свойствами по отношению к катионам металлов различной химической природы. В настоящее время нами выделено восемь сорбционных типов железомарганцевых отложений, из которых пять марганцевые и три железистые. К первым относятся вернадитовый, бузеритовый, бузерит-бернессит-асболановый, бернесситовый и тодорокитовый, ко вторым – гетитовый, ферригидритовый и гематитовый. Среди них первостепенное значение имеют вернадитовый и бузеритбернессит-асболановый типы, что связано с огромными запасами конкреций и корок в Мировом океане. Сорбционные процессы на всех типах ЖМО протекают одинаковым образом.

Высокие сорбционные показатели ЖМК и КМК объясняются сильно развитой капиллярно-пористой структурой, наличием в ней трех разновидностей пор – микро-, мезо- и макропор, а также высокой удельной поверхностью – 64.6–71.8 м²/г для тодорокитового типа и 290–340 м²/г для вернадитового типа.

Для всех сорбционных типов ЖМО установлен единый состав

обменного комплекса, состоящий из основных и второстепенных (условно) катионов металлов. К первым относятся главные катионы океанской воды – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , а также Mn^{2+} (в случае Мп-минералов), ко вторым – катионы Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} .

Обменная емкость (поглотительная способность) марганцевых сорбционных типов ЖМО значительно превосходит емкость железистых типов – 0.01–0.98 и 0.74–3.57 мг-экв/г соответственно и возрастает в следующем порядке:

гематит $< \phi$ ерригидрит < гетит < тодорокит < тодорокит, асболанбузерит, бернессит < бузерит-I, бернессит, асболан-бузерит < Fe-вернадит, Mn-фероксигит $< \phi$ бернессит (вернадит) $\sim \phi$ бузерит-I (бернессит),

то есть она возрастает от минералов с хорошо упорядоченной координационной (гематит) или туннельной (тодорокит) структурами к минералам, как правило, с плохо упорядоченной слоистой структурой (вернадит, бузерит-I).

Ряды возрастания обменной емкости сорбционных типов ЖМО ко всему спектру изученных металлов выглядят следующим образом:

для бузерит-бернессит-асболанового, бернесситового, бузеритового типов:

 $\begin{array}{l} (La^{3+} < Cr^{6+}) < (Li^+ < W^{6+}) < (Cs,\,K,\,Na) < (Cr^{3+},\,Mg,\,Sr) < (Y^{3+} < Ni < Cd < Zn < Ag < Mn^{2+}) < (Ba < Pb < Co \approx Ce^{3+} < Cu < Mo^{6+} \); \end{array}$

для вернадитового типа:

 $(Cr^{6+} < Li^+ < W^{6+}) < (Cs, K, Na) < (Cr^{3+}, Mg, Sr) < (< Ni < Cd < Zn < Ag < Mn^{2+}) < (P3M^{3+*} < Ba < Eu^{3+} < Pb < Co < Cu < Mo^{6+} < Ce^{3+}),$

где $P3M^{3+}$ – Dy, Gd, Lu, Sm, Nd, Y, La;

для тодорокитового типа:

 $Mo^{6+} < Cd < Pb < Ni < Zn < Co < K, Na < Cu < Mn^{2+};$ для железистых сорбционных типов:

Co < Mn < Ni < Cd < Zn < Pb < K, Na < Cu.

После сорбционных процессов содержание основных и попутных элементов в ЖМК и КМК различного минерального состава (кроме тодорокитового типа) может быть повышено до (мас. %): Ni – 4.90–6.0; Co – 6.3–9.7; Cu – 7.55–10.4; Zn – 5.35–5.85; Cd – 9.05–11.85; Mo – 4.10–8.35; Pb – 22.3–34.5, то есть содержание данных металлов возрастает от нескольких раз (4–10 для Ni, Cu и Co) до тысяч раз (для Cd).

На вернадитовом и бузерит-бернессит-асболановом типах ЖМО изучена сорбция катионов тяжелых металлов из модельных растворов трех различных типов океанской воды – океанской (водная толща), придонной и поровой. Вернадитовые конкреции и корки полностью (100%) поглощают катионы Co^{2+} и Pb²⁺ из всех трех типов океанской воды за 1 час; бузерит-бернессит-асболановые конкреции – за 3 часа. Такая же высокая скорость поглощения характерна и для катионов Cd^{2+} , которые полностью поглощаются бузеритовыми и вернадитовыми конкрециями из поровой

воды за 1 час. Полное поглощение катионов Cd^{2+} , Mn^{2+} и Cu^{2+} из океанской воды наблюдается через 2–3, 4–5 и 8–10 суток соответственно, для катионов Ni^{2+} и Zn^{2+} это время составляет от 22 до 26 суток. Из придонной воды 100%-е извлечение катионов Cd^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} наступает через 12, 26, 32 и 58 суток соответственно, извлечение катионов Zn^{2+} за два месяца проведения эксперимента составило не более 17%. Из поровой воды бузеритовые и вернадитовые конкреции полностью поглощают катионы Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} в течение 1, 2 и 3 суток соответственно. В то же время, в абсолютных величинах сорбции марганцевые минералы ЖМК и КМК в первую очередь поглощают катионы Cu^{2+} и Ni^{2+} .

Бузерит-бернессит-асболановый и вернадитовый сорбционные типы ЖМО были опробованы также для очистки сточных вод гальванического и травильного производств от катионов тяжелых металлов. Установлено, что эффективность поглощения катионов тяжелых металлов данными сорбентами наблюдается в рабочем диапазоне pH растворов, равном 2–13.5. В этом же интервале pH растворов рудные минералы конкреций и корок проявляют химическую устойчивость, что позволяет использовать их как сорбенты многоразового действия.

Железомарганцевые корки в качестве сорбентов были опробованы для извлечения катионов редкоземельных металлов – La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} и Lu^{3+} – из модельных растворов шламовых вод хвостохранилищ Кавалеровского и Дальнегорского районов Дальнего Востока. Результаты экспериментов установили, что процессы поглощения характеризуются групповой сорбцией всех катионов РЗМ, причем на фоне сопоставимых концентраций с катионами Со, Си и Ni, высокой скоростью извлечения из разбавленных растворов в интервале 6 часов–1 сутки, из концентрированных растворов – 3-6 часов, степень извлечения катионов РЗМ из указанных растворов во всех экспериментах составила 95-100 %. Кроме того, одновременно с катионами РЗМ поглощаются и катионы тяжелых металлов.

Использование ионообменных свойств рудных минералов ЖМО для очистки сбросных растворов промышленных предприятий от катионов тяжелых и редкоземельных металлов будет способствовать, с одной стороны, улучшению экологической обстановки на объектах техногенного загрязнения водных ресурсов, в том числе дезактивации слабоактивных вод атомных станций (от Cs и Sr), с другой, возвращению в технологический процесс экономически ценных металлов (Co, Ni, Cu, P3M и других), то есть будет способствовать как повышению качества исходного рудного сырья, так и его комплексного применения.

Oceanic ferromanganese nodules and crusts are promising ore for manganese, cobalt, copper, nickel and iron. The total reserves of the ferromanganese ores themselves are estimated at hundreds of billions of tons with a base metal content of hundreds of millions of tons. At the same time, as a result of many years of systematic research, it has been

established that ferromanganese nodules and crusts have sorption properties with respect to cations of alkaline, alkaline-earth, heavy, rare and rare-earth metals. Currently, we have identified eight sorption types of ferromanganese deposits, of which five are manganese and three are ferruginous. The first include vernadite, buzerite, buzerite-bernessite-asbolan, bernessite and todorokite, the second – goethite, ferrihydrite and hematite. Sorption processes on all types of ferromanganese deposits proceed in the same way. A single composition of the exchange complex of nodules and crusts has been established, consisting of the main and secondary (conditionally) metal cations. The first include the main cations of ocean water – Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, as well as Mn²⁺ (in the case of Mn minerals), the second - the cations Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Co²⁺. The exchange capacity of manganese sorption types significantly exceeds the capacity of ferrous types – 0.74–3.57 and 0.01–0.98 mg-eq/g, respectively. The use of ion-exchange properties of ore minerals of ferromanganese deposits will contribute both to improving the quality of the initial ore raw materials and its complex application.

Новиков Г.В.¹, Богданова О.Ю.¹, Румянцева А.О.²

(¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: <u>gvnovikov@yandex.ru</u>; ² Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва)

Кобальтоносные марганцевые корки Магеллановых гор Тихого океана – эффективные сорбенты катионов редкоземельных металлов

Novikov G.V.¹, Bogdanova O.Yu.¹, Rumayntseva A.O.²

(¹Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow, ²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow)

Cobalt-rich ferromanganese crusts of the Magellanic mountains of the Pacific ocean – effective sorbents of rare earth metal cations

Ключевые слова: кобальтоносные марганцевые корки, гайоты Говорова, Коцебу, минералы марганца и железа, катионы редкоземельных, цветных металлов.

Приведены результаты экспериментальных исследований сорбционных свойств железомарганцевых корок гайотов Говорова и Коцебу относительно катионов редкоземельных металлов (РЗМ). Установлено, что корки являются природным высокоселективным сорбентом катионов РЗМ. Сорбция катионов РЗМ протекает на рудных минералах – Fe-вернадите, вернадите, Мп-фероксигите, гетите. Корки характеризуются высокой обменной емкостью – 1.75–3.57 мг-экв/г, которая возрастает в ряду: Lu < Gd < Dy < La, Sm < Nd < Y < Eu) << Ce. Поглощение катионов РЗМ протекает по ионообменному эквивалентному механизму, в случае с катионами Ce³⁺ – по сверхэквивалентному механизму относительно катионов обменного комплекса рудных минералов – Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, которые вносят 95–98% в суммарную емкость минералов.

Кобальтоносные железомарганцевые корки (корки) Мирового океана – уникальные природные отложения. Они являются не только новым рудным типом минерального сырья (на марганец, медь, никель, кобальт, железо), но и обладают ярко выраженными сорбционными свойствами относительно различных по своей химической природе ионов металлов. В результате экспериментальных исследований установлены основные ионообменные характеристики рудных минералов корок. Обменная емкость КМК по катионам тяжелых и редких металлов (Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺) составляет 1.35–3.44 мг-экв/г, что значительно превосходит емкость известных ионообменников природных силикатов, алюмосиликатов, сульфидов, карбонатов и других. Систематического сорбционных свойств относительно изучения корок катионов редкоземельных металлов (РЗМ) не проводилось.

В настоящей работе изучение сорбционных свойств корок проведено на 4 образцах гайота Говорова и 3 образцах гайота Коцебу Магеллановых гор Тихого океана. Корки сформированы преимущественно тонкодисперсными рудными агрегатами, состоящими из гидратированного диоксида марганца и гидроксидами железа в различных минеральных фазах, и тесно ассоциирующими с породообразующими фазами, количество которых не превышало 10–15%.

На первом этапе исследований корки дробились, измельчались и расситовывались по классам крупности. Во всех экспериментах использовался класс крупности корок размерностью 0.5–0.25 мм. Условия сорбционных экспериментов были следующими: статический режим, время получения катионных форм корок 12–14 сут., соотношение фаз ж:т = 100, температура растворов 22±1°C.

В результате исследований установлено, что *основными рудными* минералами корок обоих гайотов являются плохо окристаллизованные, плохо структурно упорядоченные Fe-вернадит, Mn-фероксигит, а также достаточно структурно упорядоченный вернадит, находящийся, в основном, в нижних слоях (I-1 и I-2) корок. В достаточных количествах отмечается гетит. В виде примеси (не более 3%) присутствуют асболан-бузерит, бузерит-I и бернессит

Результаты анализа химического состава КМК обоих гайотов свидетельствуют о достаточно высокой стабильности содержаний как по каждому отдельному катиону металла в каждом из образцов корок, так и между ними. Содержание Fe в коркак гайота Говорова и Коцебу составляло соответственно 10.83–14.45 и 10.18–11.31 мас. %. Содержание суммарного Mn (II + IV) в этих же образцах составляло соответственно 9.40–22.16 и 17.71–20.25 мас. %. Марганцевый модуль, Mn/Fe, в корках обоих гайотов изменяется от 0.89 до 1.85 – типичном интервале значений для гидрогенных железомарганцевых корок.

Содержание катионов рудных *цветных* металлов – Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} – находится в достаточно узком интервале значений (мас. %) – 0.34–0.53; 0.26–0.60 и 0.078–0.15 соответственно. Наиболее стабильны в корках содержания катионов *тяжелых* металлов – Zn^{2+} , Mo^{6+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} и Pb^{2+} , что позволяет считать их практически постоянными величинами. Содержание (г/т) катионов *редкоземельных* металлов в корках различное: максимальное у катионов Се – 746–1227 г/т, в меньшем количестве у катионов La и Y – 220–273 и 140–254 г/т соответственно, минимальное у катионов Lu – 2.9–3.5 г/т. Содержание остальных катионов РЗМ составляет от первых г/т до нескольких десятков г/т.

Сорбция катионов редкоземельных металлов из концентрированных растворов их солей. Взаимодействие растворов солей редкоземельных металлов с рудными минералами железомарганцевых корок гайотов Говорова и Коцебу приводит к их интенсивному поглощению: содержание всех катионов РЗМ возрастает на несколько порядков. Наиболее значимые результаты наблюдаются для катионов Eu^{3+} и Lu^{3+} , содержание которых возрастает от первых г/т до сотен тысяч г/т. Одновременно сорбция всех катионов РЗМ сопровождается интенсивным извлечением из каждого образца корок гайотов Говорова и Коцебу катионов Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, которые и составляют обменный комплекс их рудных минералов. Вклад данных катионов металлов в емкость рудных минералов составляет ~ 97.5–99.0%. Наибольшая доля в емкости (в мг-экв/г) рудных минералов принадлежит катионам Na⁺ и Ca²⁺. Из катионов цветных (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺) металлов, входящих в рудные минералы корок, в растворы солей

редкоземельных металлов переходят катионы Mn^{2+} и Ni^{2+} , особенно при сорбции катионов Ce^{3+} , однако их суммарная доля в емкости рудных минералов не превышает 1.0–2.5%. Из полученных данных следует, что наибольшей реакционной способностью в рудных минералах корок обладают катионы щелочных и щелочно-земельных металлов, наименьшей – катионы цветных металлов:

 $Co^{2+} < Cu^{2+} < Ni^{2+} \approx Mn^{2+} < K^+ < Mg^{2+} < Na^+ \approx Ca^{2+}.$

обменной емкости рудных минералов Значения по каждому сорбированному катиону редкоземельного металла достаточно стабильны и близки между собой как в корках каждого гайота, так и между гайотами и составляют 1.78–3.57 мг-экв/г для гайота Говорова и 1.75–3.28 мг-экв/г для гайота Коцебу. Следовательно, поглотительная способность корок не зависит от географического расположения гайотов, а определяется физикохимическими и кристаллохимическими свойствами слагающих их рудных минералов. В тоже время нельзя исключать и того факта, что на ионообменные свойства рудных минералов может оказывать влияние присутствие в корках нерудного материала, содержащегося в различных количествах. Подтверждением высказанного тезиса является образец корки гайота Коцебу, обменная емкость которого по катионам La³⁺, Sm³⁺ и Lu³⁺ несколько меньше (на 0.2-0.3 мг-экв/г) по сравнению с остальными образцами железомарганцевых корок.

По значениям обменной емкости рудных минералов корок каждого из гайотов составлены следующие ряды ее возрастания:

гайот Говорова: (Dy < Gd < Lu < Sm < Nd < Y, La < Eu) << Ce;

гайот Коцебу: (Lu < Gd < Dy < La, Sm < Nd < Y < Eu) << Ce.

Из представленных рядов видно, что по значениям обменной емкости рудных минералов катионы РЗМ разделяются на две группы (условно), первая из которых состоит из катионов Dy^{3+} , $Lu^{3+} - Eu^{3+}$, вторая – из катионов Ce^{3+} . В этих рядах устойчивое положение занимают Dy^{3+} , Gd^{3+} Lu^{3+} (минимальная емкость рудных минералов обоих гайотов), Eu^{3+} и Ce^{3+} (максимальная емкость рудных минералов обоих гайотов). Остальные катионы РЗМ меняются местами из-за близких величин обменной емкости рудных минералов, что не имеет принципиального значения. Кроме того, необходимо отметить отсутствие какой-либо разницы в поглотительной способности рудных минералов между легкими (La^{3+} , Nd^{3+}) и тяжелыми (Dy^{3+} , Lu^{3+}) катионами редкоземельных металлов.

Из результатов обменных реакций следует, что между катионами металлов рудных минералов корок и катионами РЗМ растворов (кроме катионов Ce^{3+}) наблюдается эквивалентный обмен. Исключение составляют катионы Ce^{3+} , механизм обмена которых сверхэквивалентный. Кроме того, высокие значения обменной емкости свидетельствуют о том, что катионы РЗМ сорбируются не только поверхностью (на начальном этапе поглощения), но и во всем объеме рудных минералов корок.

Сорбция катионов редкоземельных металлов из многокомпонентных солевых растворов. Для решения данной задачи были приготовлены модельные растворы разного состава: из шламовых и рудничных вод двух предприятий Дальнего Востока и океанской воды.

Модельный раствор шламовых вод хвостохранилищ Кавалеровского

района (Дальний Восток). Состав данного раствора содержал легкие, средние и тяжелые катионы редкоземельных металлов – La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺ и Lu³⁺, концентрации которых находились в интервале 0.23 (Lu³⁺)–28.1(Ce³⁺) мкг/л. В этом же растворе содержались катионы Co²⁺, Ni²⁺ и Cu²⁺ в концентрациях 20.4, 10.1 и 44.0 мкг/л соответственно и катионы Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ в количествах 5.0, 1.0, 50.0 и 5.0 мг/л соответственно.

Сорбция катионов редкоземельных металлов на корках гайотов Говорова и Коцебу характеризуется как общими тенденциями, так и своими особенностями. К первым относятся два аспекта. Во-первых, с первых же минут взаимодействия корок обоих гайотов с модельными растворами шахтных вод осуществляется групповая сорбция всех катионов редкоземельных и цветных металлов на рудных минералах. Во-вторых, результаты сорбции катионов редкоземельных металлов свидетельствуют о высоком их извлечении из раствора – от > 80 до 100% – в интервале времени от 1 (3) до 6 ч взаимодействия фаз.

К особенностям сорбции катионов РЗМ рудными минералами корок обоих гайотов относятся кинетические факторы, а также характер поглощения катионов Gd³⁺, Dy³⁺ и Sm³⁺. Максимальное извлечение катионов РЗМ из раствора отмечается за первые 30 минут сорбции, затем (60 минут) в большей или меньшей степени происходит уменьшение их извлечения, а затем вновь резко возрастает уже до предельных (> 95%) значений извлечения. В интервале времени 3 ч - 1 сут. извлечение стабилизируется и достигает своих максимальных значений (более 90%). Такой характер сорбции катионов РЗМ вытекает из анализа двух параметров – рН и концентраций катионов металлов в растворе. Контроль значений pH растворов в течение всего времени экспериментов показал, что разница их значений после соответствующего времени сорбции (15, 30) минут и т.д.) на каждой из корок отличалась не более чем на 0.05-0.1 ед. При этом установлено, что после 30 минут сорбции катионов РЗМ рН раствора увеличился на 1.0 относительного исходной величины – с 6.25 до 7.25, после 60 мин он снизился до 6.65 и в конце эксперимента (1 сут.) составил 6.85. Вместе с тем, повышению рН раствора до 7.25 соответствует максимальное выщелачивание катионов обменного комплекса из рудных минералов корок, что подтверждается увеличением их концентраций в растворе. Из этого следует еще один важный вывод – селективность рудных минералов корок значительно больше к катионам редкоземельных металлов, чем к катионам Na⁺, K⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺ раствора, концентрации которых на 2-3 порядка выше и которые, тем не менее, не являются конкурирующими по отношению к катионам РЗМ. Кроме того, при наличии в растворе катионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} с сопоставимыми концентрациями по отношению к катионам РЗМ сорбшия последних на рудных минерадах корок протекает также интенсивно.

Модельный раствор шламовых вод хвостохранилищ Дальнегорского района (Дальний Восток). Данный раствор характеризуется увеличением концентраций по La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺ в среднем в 20 раз, по Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺ и Lu³⁺ на 3 порядка по сравнению с аналогичным раствором шламовых вод хвостохранилища Кавалеровского района, а также наличием в его

составе значимых концентраций катионов Pr^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , $Yb^{3+} - 0.12$ (Er^{3+})-1.10 (Tb^{3+} , Yb^{3+}) мкг/л.

Процесс сорбции катионов P3M из данного раствора рудными минералами корок обоих гайотов протекает одинаковым образом и характеризуется, аналогично рассмотренному выше, групповой сорбцией. Однако, отличием сорбции от предыдущего варианта являются высокие скорости поглощения катионов P3M, приводящие к практически полному их извлечению (99n-100%) уже за первые 15 мин взаимодействия фаз и остающиеся, в целом, такими же высокими на протяжении всего времени эксперимента.

Исключение из всех изученных катионов P3M составляют Pr³⁺, Ho³⁺ и Er³⁺, которые сорбируются несколько по-иному в двух корках гайота Говорова и гайота Коцебу. При этом отмечается общая тенденция – после 1 суток сорбции извлечение данных катионов металлов снижается по сравнению с 6-ю часами, в наибольшей степени это характерно для Er³⁺.

Анализ pH раствора за соответствующее время сорбции свидетельствует, что, как и в предыдущем случае, максимальное его значение (7.15) наблюдается за 30 мин взаимодействия фаз. Однако увеличение pH раствора на 0.62 ед., в отличие от предыдущего эксперимента, не сказывается на извлечении катионов P3M из такого концентрированного раствора.

<u>Сорбция катионов РЗМ из океанской воды</u>. Приготовленный модельный раствор океанской воды имитировал ее состав на глубине ~ 2200 м при сохранении соотношения между катионами РЗМ. Концентрация катионов La^{3+} , Ce^{3+} и Y^{3+} в таком растворе составляло 3.50, 3.30 и 14.22 мкг/л соответственно. Эксперименты проведены на двух образцах гайотов Говорова и одном образце гайота Коцебу.

С первых же минут взаимодействия фаз и в течение всего времени эксперимента осуществляется групповая сорбция катионов РЗМ рудными минералами корок всех трех образцов. За первые 30 мин. сорбции наблюдается резкое уменьшение концентраций катионов La^{3+} , Y^{3+} и Ce^{3+} в растворе – степень извлечения первых двух катионов металлов составляет 93.4–96.0%, катионов Ce^{3+} – 87.7–89.5%. При дальнейшем взаимодействии фаз скорость сорбции всех катионов РЗМ уменьшается, но в интервале от 3 до 6 ч достигается максимальное их поглощение – степень извлечения составляет 97.3–99.3%. Сорбция катионов РЗМ рудными минералами всех корок после 1 и 3 сут. остается практически на том же высоком уровне, что и за 6 ч.

Таким образом. результаты проведенных экспериментальных исследований свидетельствуют 0 возможном использовании кобальтоносных железомарганцевых корок гайотов Говорова и Коцебу Магеллановых гор в качестве сорбента катионов редкоземельных металлов для извлечения их из растворов сложного солевого состава. Важным итогом проведенных экспериментов является два фактора. Первый – рудные минералы корок проявляют высокую селективность К катионам редкоземельных металлов. Второй - установлено отсутствие влияния фоновых компонентов различных растворов – катионов основных щелочных и щелочно-земельных металлов, а также катионов цветных металлов на процесс сорбции катионов редкоземельных металлов.

The results of experimental studies of the sorption properties of ferromanganese crusts of Govorov and Kotzebue guyots with respect to rare earth metal cations (REM) are presented. It is established that the crusts are a natural highly selective sorbent of REM cations. The sorption of REM cations occurs on ore minerals – Fe-vernadite, vernadite, Mn-feroxigite, goethite. The crusts are characterized by a high exchange capacity – 1.75–3.57 mg-eq/g, which increases in the series: Lu < Gd < Dy < La, Sm < Nd < Y < Eu) << Ce. Absorption of REM cations proceeds by an ion-exchange equivalent mechanism, in the case of Ce³⁺ cations – by a superequivalent mechanism with respect to the cations of the exchange complex of ore minerals – Na+, K+, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, which contribute 95–98% to the total capacity of minerals.

Рейхард Л.Е.¹, Новигатский А.Н.¹, Козина Н.В.¹, Филиппов А.С.¹, Беляев Н.А.¹, Гордеев В.В.¹, Политова Н.В.¹, Рейхард А.Г.², Коченкова А.И.¹, Марданян И.Ю.¹

(¹Институт океанологии имени П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: <u>mollusc@mail.ru</u>; ²Московский педагогический государственный университет, г. Москва)

Железо-марганцевые конкреции Арктики: строение, состав, биоминерализация

Reykhard L.Ye.¹, Novigatsky A.N.¹, Kozina N.V.¹, Filippov A.S.¹, Belyaev N.A.¹, Gordeev V.V.¹, Politova N.V.¹, Reikhard A.G.², Kochenkova A.I.¹, Mardanyan I.Yu.¹

(¹Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow; ²Moscow Pedagogical State University, Moscow)

Arctic ferromanganese nodules: structure, composition, biomineralization

Ключевые слова: железо-марганцевые конкреции, Арктика, Белое море, Баренцево море, Карское море, море Лаптевых, структурно-вещественные микрозоны, рудогенез, биоминерализация.

Детально изучены железо-марганцевые конкреции (ЖМК) из поверхностных донных отложений разных районов Арктики, включая приполюсной район Северного Ледовитого океана (СЛО), Белое море, Баренцево море, Карское море и море Лаптевых. Установлены морфометрические и текстурно-структурные характеристики ЖМК, определен их вещественный состав. В некоторых морфотипах ЖМК выявлена приуроченность максимальных содержаний рудных и нерудных элементов к определенным структурно-вещественным микрозонам. В строении конкреций обнаружены многочисленные проявления биоминерализации.

Как известно, железо-марганцевые конкреции (ЖМК) морского и океанического генезиса относятся к перспективному виду возобновляемого полиметаллического минерального сырья, в составе которого, кроме высоких концентраций Fe и Mn, могут содержаться Cu, Ni, Cr, Co, Zn, Mo, Ti, V, P3Э и другие элементы, необходимые для эффективного функционирования многих сфер экономики и развития высоких технологий [1–9]. Более того, ЖМК – это уникальные полиминеральные образования, изучение которых дает возможность получить обширный массив данных для уточнения фундаментальных знаний о палеособытиях и современных процессах в Мировом океане, включая процессы рудогенеза [1, 5].

ЖМК Арктики со времени их обнаружения являются объектом постоянного научного и экономического интереса [1, 5, 7–9]. Однако, в силу сложности проведения научно-исследовательских и поисково-разведочных

работ в суровых арктических условиях, до сих пор многие важные вопросы, касающиеся арктического железо-марганцевого конкрециеобразования (от генетических моделей до оценок практического применения) остаются нерешенными [1, 5].

Генетическая информация об условиях и механизмах формирования ЖМК документируется в процессе их зарождения и роста в таких характеристиках, как морфометрические параметры, структура, текстура, минеральный и химический состав [5, 7]. Эти же характеристики могут быть определяющими при установлении соответствия типов ЖМК требованиям к технологическим процессам добычи и извлечения ценных элементов [5, 7]. Опыт авторов и многочисленных предшественников, исследовавших железо-марганцевое конкрециеобразование, показывает, что концентрации химических элементов в тонкодисперсном веществе ЖМК распределены крайне неравномерно; характер и закономерности этого распределения можно определить, как правило, только на микро- и ультрамикроуровне [1, 3, 5–7].

Целью данного исследования явилось мультидисциплинарное изучение генетических характеристик арктических ЖМК с использованием комплекса традиционных и инновационных методов для последующего анализа особенностей распределения концентраций химических элементов в веществе морфотипов ЖМК из разных районов Арктики. Особое внимание уделялось изучению проявлений биоминерализации и выяснению роли биоминеральных компонентов в процессах конкрециеобразования.

Основой исследования послужил массив данных по изучению ЖМК и вмещающих их донных отложений из разных районов Арктики, полученный сотрудниками ИО РАН в период с 2007 г. по 2023 г. Опробование производилось в приполюсном районе Северного Ледовитого океана в 2007 г. во время Российской полярной экспедиции «Арктика-2007»; в Белом море – в рейсах НИС «Эколог» в 2012 г. и 2014 г. Отбор проб проводился также в рейсах НИС «Академик Мстислав Келдыш»: в Баренцевом море в 67-м рейсе в 2016 г.; в Карском море – в 59-м рейсе в 2011 г. и в 63-м рейсе в 2015 г.; в море Лаптевых – в 63-м рейсе в 2015 г.

Комплекс аналитических исследований ЖМК и вмещающих отложений включал: 1) макроанализ литологических характеристик; 2) микроанализ минерального состава и структурно-текстурных признаков с применением комплексных поэтапных микроскопических исследований [6], сочетающих методы оптической микроскопии (ОМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС), инфракрасной-Фурье микроскопии; 3) определение минерального состава методами атомной абсорбции, кулонометрического титрования, фотометрии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

85

Анализ полученных данных показал, что морфотипы ЖМК co специфическим набором генетических характеристик тяготеют к определенным районам Арктики [5]. Так, в приполюсном районе СЛО в верхнем слое (0-30 см) алеврито-пелитовых донных отложений методом ОМ были обнаружены многочисленные микроЖМК субсферической формы диаметром до 5 мкм, преимущественно гетитового состава. В верхнем слое пелитовых донных осадков южной и юго-восточной частей Белого моря проявления железо-марганцевого конкрециеобразования в виде многочисленных субсферических микроЖМК диаметром до 1 мм были визуализированы и изучены в ходе поэтапных микроскопических исследований. По данным точечного ЭДС-анализа содержание Fe в микроконкрециях достигает 26.12%, a Mn – 2.88%.

Установлено, что характерной чертой железо-марганцевой минерализации в Баренцевом море является широкое распространение ЖМК трубкообразной формы длиной до 1-3 см. Особенность состава трубок ИЗ центральной части моря – значительное количество микровключений зерен хромита, образующих микропрослои с высоким точечным содержанием Fe (до 70.59%) и Cr (до 12.07%) [5]. Кроме того, в трубок обнаружены зоны скопления микроглобулярных вешестве биоморфных образований, содержащих Fe (до 37.0%) и P (до 6.39%).

что литолого-фациальные и гидрологические условия Выявлено. способствовали интенсивному железо-марганцевому Карского моря рудогенезу и образованию различных морфотипов ЖМК [1, 5]. Для карского железо-марганцевого конкрециеобразования характерно широкое распространение ЖМК с ядрами в виде галек различного петрографического состава и хорошо выраженной концентрическислоистой рудной оболочкой. Среди них были описаны и изучены сферические ЖМК диаметром до 1 см, эллипсоидальные ЖМК размером до 2х9х11 см и желвакоподобные ЖМК размером до 3х6х8см. Важной особенностью строения карских ЖМК является большое количество включений биоминеральных микрокомпонентов в виде панцирей диатомей, раковин фораминифер, остатков мшанковых построек и литотамниевых водорослей, а также зон агрегирования биоморфных (бактериоморфных) образований кокковидной и палочковидной формы с высоким содержанием железа (до 61.6%) и фосфора (до 6.0%) [1, 5, 7].

Определено, что ЖМК центральной части моря Лаптевых характеризуются крупными размерами, разнообразной формой и массивной текстурой. Это ЖМК трубкообразной (до 14 см в длину), уплощенной призматической (до 1х6х9 см) и эллипсоидальной (размером до 8х10 см) формы [1, 5]. В тонковолокнистом железо-марганцевом веществе трубок зафиксирован титан (до 0.71%). В уплощенно-призматических ЖМК обнаружены зоны скоплений биоморфных образований в виде пустотелых микроглобулярных сфер диаметром до 11 мкм, а также палочек, нитей и

пленок, содержащих железо (до 48.06%), фосфор (до 2.29%) и ванадий (до 0.39%).

Анализ полученных данных показал, что рудные части изученных макроЖМК шельфовых морей Арктики (Баренцева, Карского и Лаптевых) в вещественно-генетическом плане представляют собой сложные поликомпонентные полиструктурные агрегаты аутигенных минералов, в которых методом РД были идентифицированы 7Å и 10Å манганиты и гетит. В составе рудных частей могут присутствовать глинистых частицы, обломочные зерна кварца, полевых шпатов, амфиболов, пироксенов, Ti- и Cr-содержащих минералов [1, 5, 7].

Методом СЭМ+ЭДС во внутреннем строении конкреций было установлено многообразие структурно-вещественных Fe-Mn микрозон (от аморфных до хорошо раскристаллизованных) [1, 5, 7]. Результаты комплексных поэтапных микроскопических исследований показали, что в веществе изученных ЖМК максимально высокие концентрации таких элементов, как Mn, Fe, P, Ca, C, V содержатся в определенных типах структурно-вещественных микрозон. Эти микрозоны часто образованы аутигенными минералами класса окислов и гидроокислов Mn и Fe в результате физико-химических и биохимических реакций в процессе внутриконкреционных диагенетических преобразований, включающих биоминерализацию [5, 7].

Результаты сравнительного анализа данных, полученных в ходе комплексных исследований ЖМК из разных районов Арктики, будут использованы для усовершенствования морфогенетической классификации морских и океанических ЖМК, а также для определения целесообразности добычи и применения данного вида минерального сырья. Проведенная детализация состава и распределения биоминеральных компонентов в арктических строении ЖМК подтверждает значительное влияние биоминерализации разных типов на процессы железо-марганцевого конкрециеобразования.

Авторы выражают искреннюю благодарность Шевченко В.П., Кравчишиной М.Д., Писареву С.В., Золотых Е.О., Ковалеву М.А., Боеву А.Г., Мамочкиной А.И., Воробьевой М.А., Макаровой Е.А. за помощь и содействие на разных этапах исследований. Обобщение данных выполнено в рамках государственного задания ИО РАН (тема FMWE-2021-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рейхард Л.Е., Козина Н.В., Новигатский А.Н., Мамочкина А.И., Политова Н.В, Рязанцев К.М. Новые данные о строении и составе железомарганцевых конкреций из донных отложений шельфовых морей Российской Арктики // Геология морей и океанов: Материалы XXIV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Т. III. М.: ИО РАН, 2022. С.

114-118.

2. Меро Дж. Минеральные богатства океана. М.: Прогресс, 1969. 440 с.

3. Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т. Микроструктуры железомарганцевых конкреций: Атлас микрофотографий. М.: Наука, 1989. 288 с.

4. Hein J.R., Koschinsky A. Deep-Ocean Ferromanganese Crusts and Nodules // Treatise on Geochemistry, second ed. Elsevier Inc, 2013. P. 273–291.

5. Рейхард Л.Е., Новигатский А.Н., Козина Н.В., Филиппов А.С., Стародымова Д.П., Гордеев В.В., Беляев Н.А., Политова Н.В., Коченкова А.И., Рейхард А.Г., Марданян И.Ю. Генетические характеристики и особенности распределения максимальных содержаний рудных и нерудных элементов в железо-марганцевых конкрециях из разных районов Арктики // Экзолит-2023. Новаторская литология Фролова: общее и частное. Годичное собрание (научные чтения), посвященные 100-летию со дня рождения В.Т. Фролова / Под ред. Ю.В. Ростовцевой. Москва, 2023. С. 157–161.

6. Рейхард Л.Е., Козина Н.В., Боев А.Г., Дара О.М., Рейхард А.Г. Микрокомпоненты в макромасштабах: особенности изучения гетерогенных процессов в морях и океанах микроскопическими методами // Современные методы и средства океанологических исследований (МСОИ-2021). Материалы XVII международной научно-технической конференции. Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, 2021. С. 250–254.

7. Рейхард Л.Е., Новигатский А.Н., Козина Н.В. Особенности распределения некоторых структурномаксимальных содержаний элементов в микрозонах железо-марганцевых вещественных конкреций морей Российской Арктики // Сб. тезисов XXIX Российской конференции по электронной микроскопии «Современные методы электронной, зондовой микроскопии и комплементарных методов в исследованиях наноструктур и наноматериалов», г Москва, 29 - 31августа 2022 ФНИЦ г. «Кристаллография и фотоника» РАН, 2022. С. 466-468.

8. Богданов Ю.А., Горшков А.И., Гурвич Е.Г., Богданова О.А., Дубинина Г.И., Иванов Г.В., Исаева А.Б., Муравьев К.Г. Железо-марганцевые конкреции Карского моря // Океанология. 1994. Т. 34. №5. С. 789–800.

9. Каминский В.Д., Супруненко О.И., Черных А.А. Минерально-сырьевые ресурсы арктической континентальной окраины России и перспективы их освоения // Арктика: экология и экономика. 2014. № 3 (15). С. 52–61.

Ferromanganese nodules (FMNs) from surface bottom sediments of Arctic regions, including the polar region of the Arctic Ocean, the White, Barents, Kara and Laptev seas, were studied in detail. The morphometric parameters, textural and structural characteristics and composition of FMNs were determined. It was found that in some FMN morphotypes, the maximum concentrations of ore and non-metallic elements are confined to certain structural-matter microzones. Numerous manifestations of biomineralization in the nodules were discovered.

Савенко В.С., Савенко А.В.

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru)

О вулканогенной гипотезе происхождения осадочного флюорита Savenko V.S., Savenko A.V. (Moscow M.V. Lomonosov State University, Moscow)

On the volcanogenic hypothesis of the sedimentary fluorite genesis

Ключевые слова: морская вода, вулканизм, CaF2, растворимость, генезис

Критически рассмотрены имеющиеся данные о влиянии вулканизма на содержание фтора в водах морей и океанов. Показано, что в современном океане вулканизм может приводить лишь к локальному увеличению концентрации фтора в морской воде, недостаточному для спонтанного осаждения флюорита. В неглубоких эпиконтинентальных морях прошлых геологических эпох вулканогенное повышение концентрации фтора могло быть более существенным, но, по-видимому, также далеким от состояния насыщения по CaF₂.

Образование подавляющего большинства минералов фтора происходит при повышенных температурах и давлениях в магматических, вулканических, метаморфических и пневматолито-гидротермальных процессах. В условиях низких температур и давлений – в зоне гипергенеза – образуется небольшое число минералов фтора, среди которых наиболее распространены апатит Ca₁₀(PO₄,CO₃)₆(F,OH)₂ и флюорит CaF₂ при ничтожном вкладе других соединений. Если генезису осадочного апатита, являющегося одним из основных источников фосфатного сырья, посвящена обширная литература, то соответствующая информация по флюориту весьма ограничена и касается преимущественно связи проявлений этого минерала с литологофациальными условиями формирования разных типов осадочных пород при том, что наибольшая неопределенность в проблеме генезиса флюорита сопряжена с установлением источника фтора.

В 1915 г. А.П. Карпинский [1] связал присутствие флюоритовой минерализации в отложениях московского яруса среднего карбона с активизацией в это время тектоно-магматической деятельности на противоположных берегах Московского моря (Урал, Донбасс). По его мнению, образование флюорита было вызвано поступлением значительных количеств фтора в составе вулканических эманаций и гидротермальных растворов. Впоследствии идея вулканогенного генезиса осадочного флюорита была поддержана многими исследователями и до сих пор представляет собой одну из наиболее распространенных гипотез.

Гипотеза А.П. Карпинского предполагает, что вклад вулканических

эманаций и гидротерм способен приводить к увеличению содержания фтора в морской воде, достаточному для осаждения флюорита. В морской воде нормальной солености содержание фтора составляет 1.3 мг/л, тогда как в равновесии с CaF_2 его концентрация значительно превышает эту величину и в зависимости от температуры находится на уровне 7–15 мг/л в случае кристаллической фазы и 23–30 мг/л для свежеосажденного осадка (табл. 1). Это однозначно указывает на невозможность самопроизвольного осаждения флюорита из нормальной морской воды и необходимость участия мощного источника фтора, способного многократно увеличивать его содержание в водной среде.

Таблица 1. Концентрация фтора в морской воде с соленостью 35‰ в равновесии с CaF₂

Температ ура, °С	Равновесная концентрация фтора [F ⁻] _{sat} , мг/л	Степень насыщения по CaF_2 $\Omega_{CaF_2} = ([F^-]/[F^-]_{sat})^2$	Ссылка
0	7.0	0.034	[2]
15	12.0	0.012	«
20	13.5*-15.1***,	0.0074-0.0093	[3]
	23.4–29.4***	0.0020-0.0031	_

Примечания: ^{*} фторид кальция, реактив "х.ч."; ^{**} природный гидротермальный флюорит; ^{***} свежеосажденный фторид кальция.

Немногочисленные данные о содержании фтора в подводных гидротермах срединно-океанических хребтов свидетельствуют о приблизительно таком же и даже более низком содержании фтора по сравнению с морской водой [4, 5]. Эти наблюдения согласуются с экспериментами по нагреванию морской воды, показавшими снижение концентрации фтора при 150–250°С в результате его изоморфного вхождения в карбонат магния и гидроксил-сульфат магния ($2F^- \rightarrow CO_3^{2-}$, $F^- \rightarrow OH^-$), которые осаждаются в этих условиях, тогда как дальнейшее повышение температуры до 300°С вызывает увеличение концентрации фтора до исходного содержания в нормальной морской воде [6].

Ссылки на то, что флюоритсодержащие осадочные породы формировались в мелководных эпиконтинентальных морях, в которых из-за относительно небольших объемов водной толщи вулканические процессы могли создавать концентрации фтора, на порядок превышающие его содержание в морской воде, следует признать несостоятельными по следующей причине. Благодаря разбавляющему действию атмосферных осадков содержание фтора в поступающих в океан водах поверхностного и подземного стока областей современного островодужного вулканизма, как правило, не больше, чем в морской воде (табл. 2). Только в некоторых, достаточно редких случаях, когда истоки расположены вблизи береговой линии, степень разбавления вулканогенных компонентов остается незначительной вплоть до устьев [13, 14]. Но и тогда, как, например, при впадении небольшой вулканической речки Юрьева (о. Парамушир, Курилы), содержание фтора в которой изменяется от 0.5 до 48.2 мг/л при среднем значении 14.8 мг/л [15], в прибрежных водах могут возникать лишь небольшие и локальные фторидные гидрохимические аномалии. Этот вывод подтверждается обычными концентрациями фтора в водах Охотского моря около Курильских островов и практически таким же содержанием в морской воде в непосредственной близости от действующих подводных вулканов (табл. 3).

Таблица	2.	Концентрация	фтора	В	поверхностных	водах	областей
вулканической активности							

Объект	Концентра м	ация фтора, г/л	Минерали	Ссыл
	средняя	диапазон	зация, 17л	ка
Р. Кузьминка, п-ов Камчатка, <i>n</i> =	0.56	0.22-0.90	0.17-0.64	[7]
11				
Р. Камчатка, п-ов Камчатка	0.18	_	_	[8]
Ручьи, о. Матуа, Курилы, <i>n</i> = 4	0.11	0.06-0.21	0.09-0.25	[9]
Реки Японии	0.15	_	_	[10]
Озера Никарагуа, <i>n</i> = 3	0.53	0.30-0.80	0.12-2.90	[11]
Водотоки Кроноцкого	0.22	0.04-1.02	0.06-2.19	[12]
заповедника (Узон-Гейзерная				
гидротермальная система), <i>n</i> = 10				

Таблица 3. Концентрация фтора и отношение F/Cl в морских водах областей островодужного вулканизма (по данным [16])

Объект	Концентрация фтора, мг/л		Отношение $F/Cl \times 10^5$	
	средняя	диапазон	среднее	диапазон
Подводный вулкан Эсмеральда,	1.47	1.24-1.82	7.55	6.5–9.0
Марианская островная дуга				
Подводный вулкан у о. Кертис,	1.38	1.31-1.57	6.99	6.7-8.0
островная дуга Кермадек				
Бухта Кратерная, о. Янкич,	1.29	1.03-1.56	7.02	5.6-8.5
Курильская островная дуга				
Поверхностные воды	-	1.26-1.28	6.80	-
Охотского моря около				
Курильских островов				

Источником сверхфоновых концентраций фтора в морской воде могут быть не только вулканические эманации и гидротермальные растворы. В частности, повышенное содержание фтора наблюдалось в прибрежных морских водах о. Хеймаей, контактирующих с расплавленной лавой [17]. Из 32 проб морской воды в 26 концентрация фтора находилась в интервале от 1.3 до 2.0 мг/л, в пяти – от 2.0 до 3.0 мг/л и в одной пробе составила 4.8 мг/л. Предположение о том, что вулканизм способен приводить к возникновению фторидных гидрохимических аномалий только локального масштаба, подтверждается экспериментами по выщелачиванию фтора из свежей пемзы вулкана Килауеа (Гавайи), согласно которым из 1 кг пемзы в морскую воду переходит всего лишь 1.58 мг фтора (в дистиллированную воду переходит еще меньше – 0.67 мг) [18].

Таким образом, вулканизм может быть причиной лишь небольшого повышения содержания фтора как в водах современных морей и океанов, так и в морских бассейнах прошлых геологических эпох. Необходимое для образования флюорита десятикратное увеличение концентрации фтора в эпиконтинентальных морях, простирающихся на тысячи километров, вулканизм обеспечить не способен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпинский А.П. О происхождении накоплений плавикового шпата в отложениях московского яруса каменноугольной системы и о некоторых других геологических явлениях // Изв. Императорской Академии наук. VI сер. 1915. Т. 9. Вып. 15. С. 1539–1558.

2. Казаков А.В., Соколова Е.И. Условия образования флюорита в осадочных породах (флюоритовая система) // Тр. Института геологических наук. Вып. 114. (№ 40). Геол. сер. М., 1950. С. 22–64.

3. Савенко В.С. Об особенностях геохимии фтора в иловых водах осадков высокопродуктивных районов океана // Геохимия. 1983. № 12. С. 1791–1795.

4. Edmond J.M., Measures C., McDuff R.E., Chan L.H., Collier R., Grant B., Gordon L.I., Corliss J.B. Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: The Galapagos data // Earth and Planet. Sci. Lett. 1979. V. 46. № 1. P. 1–18.

5. Von Damm K.L., Edmond J.M., Grant B., Measures C.I., Walden B., Weiss R.F. Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21°N, East Pacific Rise // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1985. V. 49. № 11. P. 2197–2220.

6. Seyfried W.E., Ding K. The hydrothermal chemistry of fluoride in seawater // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. № 6. P. 1063–1071.

7. Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Будников В.А. Активность вулкана Эбеко в 1987–1991 гг.; характер извержений, особенности их продуктов, опасность для г. Северо-Курильск // Вулканология и сейсмология. 1992. № 5–6. С. 21–33.

8. Коновалов Г.С., Коренева В.И. Вынос микроэлементов речным стоком с территории СССР в моря в современный период // Гидрохимич. материалы. 1979. Т. 75. С. 11–21.

9. Савенко А.В., Савенко В.С., Иванов А.Н. Фтор в водных объектах о. Матуа (Центральные Курилы) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2019. № 4. C. 81–87.

10. Сугавара К. Миграция элементов в гидросфере и атмосфере // Химия земной коры. Т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1964. С. 469–478.

11. Menyailov I.A., Nikitina L.P., Shapar V.N., Pilipenko V.P. Temperature increase and chemical change of fumarolic gases at Momotombo Volcano, Nicaragua, in 1982–1985: Are these indicators of a possible eruption? // J. Geophys. Res. 1986. V. 91. № B12. P. 12199–12214.

12. Чудаева В.А., Карпов Г.А., Эдмундс У.М., Шанд П. Водотоки Кроноцкого заповедника: особенности химического состава // Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия. Томск: Изд-во НТЛ, 2000. С. 285–289.

13. Зеленов К.К. Вулканы как источники рудообразующих компонентов осадочных толщ. М.: Наука, 1972. 214 с.

14. Никитина Л.П. Миграция металлов с активных вулканов в бассейны седиментации. М.: Наука, 1978. 80 с.

15. Фазлуллин С.М. Геохимическая система р. Юрьева (Курильские о-ва): условия поступления и выноса химических элементов в бассейн реки // Вулканология и сейсмология. 1999. № 1. С. 54–67.

16. Фазлуллин С.М., Гавриленко Г.М. Фтор как индикатор подводной вулканической активности и методы определения его в морской воде // Вулканология и сейсмология. 1989. № 5. С. 70–76.

17. Olafsson J. Volcanic influence on seawater at Heimaey // Nature. 1975. V. 255. № 5504. P. 138–141.

18. Wilkniss P.E., Warner T.B., Carr R.A. Some aspects of the geochemistry of F and Mn in coastal waters and fresh springs on the southeast coast of Hawaii // Marine Geol. 1971. № 11. P. M39–M46.

The available data on the influence of volcanism on the fluorine content in the waters of the seas and oceans were critically reviewed. It was shown that volcanism in the modern ocean can only lead to a local increase of the fluorine concentration in seawater, which is insufficient for spontaneous precipitation of fluorite. In shallow epicontinental seas of past geological epochs, the volcanogenic increase of fluorine concentration could be more significant, but, apparently, also far from saturation by CaF_2 .

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В МОРЯХ И ОКЕАНАХ

BIOGEOCHEMICAL PROCESSES IN THE SEAS AND OCEANS

Белкина Н.А., Морозова И.В.

(Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, г. Петрозаводск, e-mail: <u>bel110863@mail.ru</u>)

Особенности распределения метана в воде и донных отложениях Онежского озера Belkina N.A., Morozova I.V.

(Institute on Northern Water Problems of Karelian RC RAS, Petrozavodsk)

Features of methane distribution in the water and bottom sediments of Lake Onego

Ключевые слова: метан, вода, донные отложения, Онежское озеро

В Онежском озере изучалось содержание метана в воде и донных отложениях. Выявлена значительная гетерогенность распределения и большой диапазон колебаний концентраций парникового газа, которые обусловлены морфологией и геологическим строением котловины, влиянием речного стока и антропогенной нагрузки.

Влияние парниковых газов на климат Земли является актуальной проблемой современности. Вклад континентальных водоемов, функционирующих в условиях умеренного гумидного климата, в общую эмиссию метана в атмосферу до настоящего времени остается малоизучен в силу разнообразия озер и ландшафтов водосборных бассейнов.

В ходе различных исследований на Онежском озере проводилось распределения метана изучение В воде И донных отложениях Петрозаводской губы [1–3]. Исследования водной толщи и донных отложений в других районах озера были проведены в 2021 (июнь, август, сентябрь) и 2022 (июнь, сентябрь) гг. Положение станций показано на рисунке. Пробы донных отложений отбирались стратометром фирмы «Limnos», вода – батометром, надосадочные воды сифонировались из пробоотборника донных отложений. Образцы воды и грунта фиксировались «in situ» в виалах серной кислотой. Для переноса донных отложений в виалу (предварительно заполненную раствором серной кислоты) использовали шприц (объем аликвоты 1 мл).

Определение содержания метана проводили методом парофазного анализа, согласно аттестованным методикам [4, 5]. В донных отложениях определяли гранулометрический состав, pH, Eh, ППП₅₅₀, содержание С_{орг}, N_{орг}, Р_{мин}, Р_{общ}, зольность [6].

Концентрация метана в воде Онежского озера варьировала в пределах от 0 до 0.8 (среднее значение 0.4) мг/л. наиболее высокие содержания наблюдаются в заливах, имеющих более высокий трофический статус (мезотрофный) на берегах которых располагаются крупные промышленные центры Карелии: в Кондопожской губе в районе сброса сточных вод Кондопожским ЦБК (ст. КЗ) и в Петрозаводской губе (ст. GAS1).



Рисунок. Схема расположения станций.

Распределение метана по глубине водоема имеет о следующие

особенности. Самые низкие концентрации закономерно фиксируются в эпилимнионе (от 0 до 0.005 мг/л), причем наименьшие значения характерны для центральных глубоководных районов, более высокие (на порядок) – в заливах. Содержание метана в придонных водах несколько выше (от 0 до 0.1 мг/л). Наиболее высокие концентрации фиксировались в вершинной части Кондопожской губы, минимальные – в глубоководных центральных районах. Максимум содержания метана по вертикальному профилю обычно наблюдали в надосадочной воде (от 0.0001 в Повенецком заливе на ст. W5 до 0.8 мгл в Кондопожской губе на ст. K3), что указывает на донные отложения как на источник метана в Онежском озере.

Концентрация метана в донных отложениях Онежского озера, также как в воде изменялась в очень широких пределах (для поверхностного слоя осадка от 0.08 на ст. С1 до 1200 на ст. КЗ со средним значением 25 мкг/г сухого осадка). Аномально высокие концентрации метана в донных отложениях вершинной части Кондопожской губы, можно объяснить поступлением на дно большого количества отходов ЦБК. Содержание органических веществ в осадках этого района достигает 90% [7], а его качественный состав, по-видимому, является лучшим субстратом для метаногенов из всех исследованных донных осадков Онежского озера. Распределение метана по глубине залегания в донных отложениях для всех изученных кернов имеет один и тот же характер: увеличивается с глубиной на всю вскрытую мощность осадка (до 40 см, пробоотборник «Limnos»). Изучение вертикального распределения метана в длинных кернах (гравитационная трубка позволяет отобрать колонку длиной 3 м) показало максимум его содержания в осадках, формировавшихся в голоцене, и снижение концентраций газа при переходе к ленточным глинам.

В целом по распределению метана в воде Онежского озера выделяются: (1)центральные открытые глубоководные районы с низкими концентрациями; (2) крупные заливы (Повенецкий и Заонежский заливы, Лижемская и Великая губы) с более высоким содержанием газа; (3) Кондопожская губа, где концентрации метана максимальны и (4) Петрозаводская губа, где на разных глубинах периодически фиксировались высокие концентрации, что наблюдали и другие исследователи [2]. Описанная гетерогенность пространственного распределения метана в воде Онежского озера совпадает с его распределением в донных отложениях. Неравномерность распределения метана в воде Петрозаводской губы, повидимому, объясняется наличием покмарков, которые были выявлены в геофизических исследованиях [3]. В кернах газонасыщенных отложений присутствовало большое количество пор, имевших форму линз. Изотопный состав метана однозначно подтвердил его биогенное происхождение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания ИВПС КарНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garkusha D.N., Fedorov Yu.A. Features of the distribution of methane content in the initiative areas of the Petrozavodsk Bay of Onego Lake // Water Resources, 2015. V. 42. N 3. P. 331–339.

 Thomas C., Frossard V., Perga M.-E., Tofield-Pasche N., Hofmann H., Dubois N., Belkina N., Zobkova M., Robert S., Lyautey E. Lateral variations and vertical structure of the microbial methane cycle in the sediment of Lake Onego (Russia) // Inland Waters, 2019. V. 9. I. 2: Life under Ice in Lake Onego (Russia)
An Interdisciplinary Winter Limnology Study. P. 205–226. doi:10.1080/20442041.2018.1500227

3. Subetto D., Rybalko A., Strakhovenko V., Belkina N., Tokarev M., Potakhin M., Aleshin M., Belyaev P., Dubois N., Kuznetzov V., Korost D., Loktev A., Shalaeva N., Kiskina A., Kostromina N., Kublitskiy Y., Orlov A. Structure of Late Pleistocene and Holocene Sediments in the Petrozavodsk Bay, Lake Onego (NW Russia) // Minerals. 2020. V. 10. P. 964. doi:10.3390/min10110964

4. РД 52.24.512-2012. Объемная концентрация метана в водах. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара. Ростов-на-Дону: Гидрохим. ин-т, 2012. 23 с.

5. РД 52.24.511-2013. Массовая доля метана в донных отложениях. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара. Ростов-на-Дону: Гидрохим. ин-т, 2013. 19 с.

6. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М.: МГУ, 1982. 490 с.

7. Белкина Н.А. Ретроспективная оценка донных отложений Кондопожской губы Онежского озера // Водные ресурсы. 2005. Т. 32. № 6. С. 689–699.

Methane content in water and bottom sediments was studied in Lake Onega. Significant heterogeneity of distribution and a wide range of fluctuations of greenhouse gas concentrations were revealed, which are caused by morphology and geological structure of the basin, influence of river runoff and anthropogenic load.

Бережная Е.Д., Дубинин А.В.

(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: evgeniya.berezhnaya@gmail.com)

Основные черты цикла элементов группы платины в океане Berezhnava E.D., Dubinin A.V.

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

The specific features of the cycle of platinum group elements in the ocean

Ключевые слова: элементы группы платины, морская вода, осадки, железомарганцевые корки

Кратко рассмотрены особенности геохимии элементов группы платины в океане с использованием литературных и собственных данных. Описываются основные источники поступления ЭПГ в океан, их поведение в зоне смешения река-море, распределение в морской воде. Рассмотрены процессы накопления ЭПГ в осадках, гидротермальных и железомарганцевых отложениях океана.

Элементы платиновой группы (ЭПГ – Ru, Rh, Pt, Pd, Ir, Os) широко промышленности, электронике применяются в И каталитических антропогенное поступление в окружающую среду конверторах. Иx достигает 86-98% от общего потока [1]. В связи с этим важно понимать процессы трансформации ЭПГ в зоне река-море и знать потоки платиноидов в океан и в донные отложения, чтобы оценить возможное влияние антропогенного поступления. В океане платиноиды накапливаются в железомарганцевых отложениях и в осадках наряду с другими редкими элементами, формируя их ресурсный потенциал.

ЭПГ остаются наименее изученной группой элементов в океане, что связано с аналитическими сложностями. Концентрации платиноидов в морской воде весьма низкие и составляют от десятков (Ir, Os) до сотен (Pd, Pt, Rh) фемтомолей/кг. Для них характерен консервативный (Os, Ir, Pt) и сорбционный (Pd) тип распределения. В водной среде платиноиды фракционируют в результате проявления разных степеней окисления и особенностей комплексообразования.

По существующим оценкам, основным экзогенным источником элементов группы платины в океане является взвешенный и растворенный речной сток. В отсутствии антропогенного влияния в реках наблюдаются субпикомолярные содержания растворенной платины. Концентрации растворенной платины в незагрязненных реках ниже, чем в конечном члене зоны смешения река—море – морской воде. При увеличении солености происходит ремобилизация платины, сорбированной на взвешенных частицах. Минимум концентрации платины наблюдается при пониженной

солености в зоне максимальной мутности. Концентрации растворенной платины в загрязненных реках могут быть на порядок выше. Содержания платины во взвешенном веществе составляют 1-9 пмоль/г, что близко к содержаниям платины в земной коре (4.1 пмоль/г). В прибрежной зоне концентрации платины увеличиваются с глубиной, что свидетельствует о том, что осадки могут быть источником растворенной платины в воде. В речной воде Ir находится в трехвалентном состоянии. Было показано, что 75% Іг удаляется из воды при повышении солености в зоне смешения рекаморе за счет коагуляции железомарганцевых оксигидроксидов и органического вещества. При низкой солености в зоне смешения растворенный Pd, в определенной степени удаляется из раствора.



Накопление платиноидов в осадках океана подчиняется циркумконтинентальной зональности. Средние содержания Pt и Pd растут в

ряду терригенные осадки> гемипелагические глины> пелагические глины (рисунок). С увеличением пелагичности осадков растет отношение платины к палладию, содержания иридия и рутения. Это связано с ростом содержания оксигидроксидов Fe-Mn в осадке, которые накапливают платиноиды с переменной степенью окисления (Pt, Ir, Ru), и снижением доли органического и терригенного вещества. Распределение платины в пелагических глинах и турбидитах указывает на то, что платина может накапливаться в осадках как в оксигидроксидной компоненте, так и в осадках обогашенных органическим веществом. Гидротермальные сульфиды обогащены платиноидами относительно их содержания в земной коре и базальтах срединно-океанических хребтов. Как правило, наиболее высокие содержания наблюдаются для палладия, платины и родия, которые могут сильно варьировать.

Основные факторы, ЭПГ влияющие на содержания в железомарганцевых образованиях – скорость формирования отложений и источники вешества. Содержания платиноидов последовательно уменьшаются в ряду гидрогенные корки> гидрогенные (седиментационные) конкреции > диагенетические конкреции > гидротермальные корки. Содержания платиноидов в железомарганцевых корках растут в ряду Os<Pd<Ir<Ru<Rh<Pt. Основной источник поступления платиноидов в окисленные осадки и железомарганцевые образования – сорбция и соосаждение из морской воды. Известны находки частиц самородной платины, интерметаллидов платиновых металлов и тектитов в составе слоев железомарганцевых образований, однако основная масса платины находится в окисленном виде в рудной фазе [7].

Работа выполнена в рамках госзадания FMWE-2021-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sen I.S., Peucker-Ehrenbrink B. Anthropogenic disturbance of element cycles at the Earth's surface //Environmental science & technology. 2012. V. 46. №16. P. 8601–8609.

2. McDonough W.F., Sun S.S. The composition of the Earth // Chemical geology. 1995. V. 120. № 3-4. P. 223-253.

3. Koschinsky A. et al. Platinum enrichment and phase associations in marine ferromanganese crusts and nodules based on a multi-method approach // Chemical Geology. 2020. V. 539. P. 119426.

4. Sharma M. Platinum Group Elements and Their Isotopes in the Ocean // Encyclopedia of Ocean Sciences (Third Edition) / Cochran J.K., Bokuniewicz H.J., Yager P.L. (Eds.). Oxford: Academic Press, 2019. P. 174–180.

5. Crocket J.H. Platinum-group element geochemistry of mafic and ultramafic rocks // The geology, geochemistry, mineralogy, and mineral beneficiation of platinum-group elements. CIM Special. 2002. V. 54. P. 177–210.

6. Ravizza G. E., Hole W. Platinum group elements and their isotopes in the

ocean // Elements of Physical Oceanography: A Derivative of the Encyclopedia of Ocean Sciences. 2001. P. 494–503.

7. Бережная Е.Д., Дубинин А.В., Михайлик Е.В. Элементы группы платины в железомарганцевых корках Атлантического океана: формы и источники вещества // Океанология. 2021. Т. 61. № 3. С. 444–458.

The paper briefly describes the sources of PGEs supply to the ocean, PGEs behavior in the river-sea mixing zone, and their distribution in seawater. The processes of PGE accumulation in sediments, hydrothermal and hydrogenous ferromanganese deposits of the ocean are considered.

Будько Д.Ф.¹, Демина Л.Л.¹, Краснова Е.Д.², Стародымова Д.П.¹

(¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: <u>budko@ocean.ru;</u> ²Биологический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва)

Тяжелые металлы в осадках меромиктических озер побережья Белого моря, как возможные индикаторы изменчивости окружающей среды

Budko D.F.¹, Demina L.L.¹, Krasnova E.D.², Starodymova D.P.¹ (¹Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow; ² Biological Faculty, Lomonosov Moscow State University, Moscow)

Heavy metals in sediments of meromictic lakes of the White Sea coast as possible tracers of environmental changes

Ключевые слова: тяжелые металлы, формы нахождения, донные осадки, эуксинные условия, Белое море

Представлены результаты исследования 7 форм нахождения металлов в осадках меромиктических водоемов, находящихся на разной степени отделения от Белого моря. Обогащение озерных осадков более поздней стадии отделения от моря Cu, Mo, Cd и U связано с увеличением доли окси-гидроксидов Fe-Mn и сильно связанной с органическим веществом форм этих металлов.

Постледниковое поднятие побережья Кандалакшского залива Белого моря приводит к отделению морских бухт от моря и формированию реликтовых соленых озер [1]. Процесс изоляции водоемов от моря сопровождается изменением температуры, солености, биологической продуктивности, окислительно-восстановительных условий водной среды [2]. Поверхностные воды подвергаются опреснению, тогда как в придонных вода. Плотностная разница водах сохраняется морская между поверхностными и придонными слоями водной толщи предотвращает их перемешивание, что приводит к формированию меромиктической структуры, т.е. постоянной стратификации, которая может сохраняться в течение нескольких лет, столетий и даже тысячелетий [1]. При таких условиях поступление кислорода к придонным водам ограничено, где начинается процесс сульфатредукции, в результате которого в среде накапливается сероводород.

Постепенная изоляция водоемов от моря отражается на свойствах донных отложений, которые являются природным самописцем процессов, происходящих во всей экосистеме [3]. Показательными индикаторами смены условий осадконакопления считаются тяжелые металлы, которые связываются с различными подвижными и инертными компонентами матрицы осадка (карбонаты, Fe и Mn окси-гидроксиды, органическое вещество, сульфиды, глинистые и обломочные минералы). Цель данной работы – оценить влияние смены условий среды при отделении меромиктических озер от Белого моря на поведение тяжелых металлов в донных отложениях.

В работе изучалось семь водоемов, расположенных вдоль Карельского берега Белого моря и характеризующихся различными стадиями отделения от моря [2]. Рассматривались ковшовые морские бухты (I стадия отделения), где подводный порог может мешать перемешиванию придонных вод и способствовать формированию эуксинных условий (кут Кислой губы (без придонной аноксии), бухта Лобаниха (периодическое возникновение придонной аноксии), и бухта Биофильтров (постоянное наличие аноксии придонных вод)); полуизолированные лагуны с морским порогом выше уровня малой воды (II стадия) (лагуна на Зеленом мысе, оз. Большие Хрусломены); изолированные озера с морским порогом выше уровня полной воды (III стадия) (оз. Кисло-Сладкое, Трехцветное).

Отбор проб поверхностного слоя (0-5 см) донного осадка на исследуемых водоемах осуществлялся с помощью дночерпателя Экмана в сентябре 2020 г. Всего было отобрано 22 пробы. Осадок замораживался (-18°С) и подвергался лиофильной сушке в лабораторных условиях. гранулометрический состав (водно-сетевой Определялся метод). органический углерод и общая сера (CHNS-O анализатор EuroEA300 валовый состав и формы нахождения металлов. (Италия)), Для исследования форм металлов применялась методика последовательной химической экстракции [4]. Извлекалось семь форм нахождения, различающихся по геохимической подвижности в донных отложениях: ионообменная, карбонаты, Fe-Mn окси-гидроксиды, слабо связанная с органическим веществом (OB), сильно связанная с OB, сульфиды, остаточная (металлы, замкнутые в кристаллической решетке глинистых и обломочных минералов). Определение V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Pb и U в полученных вытяжках выполнялось методом ИСП-МС на спектрометре Agilent 7500a (США), тогда как Fe методом ААС на спектрометре Кортек Квант-2А (Россия).

Исследуемые осадки характеризуются сильной вариативностью гранулометрического состава, зависящего от глубины станции. Осадки морских бухт (I стадия отделения) представлены мелким песком (доля песчаной фракции 60–70%). На мелководных станциях меромиктических озер чаще всего встречается мелкий заиленный песок с пониженной долей песчаной фракции. В глубоководных частях исследуемых озер наблюдаются илистые осадки (доля пелитовой фракции более 93%) с запахом H₂S. Как правило, осадки характеризуются отрицательными значениями Eh. При этом анаэробные условия (Eh < 0) также фиксируются в придонных слоях водной толщи оз. Трехцветного (ст. Т-2, Т-3), оз. Кисло-Сладкого (ст. КС-6), оз. Большие Хрусломены (ст. БХ-3), лагуны Зеленого

мыса (ст. ЗМ-5), и бух. Лобаниха (ст. БЛ-4) (далее анаэробные станции). Осадки анаэробных станций представлены повышенной долей C_{opr} (6.7–22.7%) и $S_{oбщ}$ (0.4–2.3%). В осадках морских бухт значение C_{opr} снижается до десятых долей процента, а $S_{oбщ}$ до значения ниже предела обнаружения (0.01%).

Несмотря на высокое содержание органических компонентов. большинство металлов (кроме Cu, Mo, Cd и U) в исследуемых осадках демонстрирует преобладание остаточной (литогенной) формы. При этом содержание литогенного материала является основным фактором. влияющим на распределение V, Cr, Mn, Fe и Co в исследуемых осадках, что подтверждается значимой корреляционной связью между валовым содержанием этих металлов и их остаточной формой, а также валовым содержанием Al (r= 0.54–0.86, при p<0.01). Наибольшая доля остаточной формы характерна для Mn и Cr, которая в среднем превышает 60% от суммы их форм. Это дает возможность выделить Mn и Cr, как наиболее показательные индикаторы литогенного вещества среди исследуемых металлов в меромиктических озерах, отделяющихся от Белого моря.

оказывает второстепенное Сульфилная фракция влияние на большинство исследуемых металлов. В случае V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu и Zn доля формы сульфидов в среднем составляет около четверти от их общего содержания, тогда как для Fe доля сульфидной формы повышается в среднем до 31.5% от суммы форм металла. Для Мо, Cd, Pb и, в некоторой степени, U доля сульфидной фракции играет незначительную роль. Никель выделяется значимой корреляцией между валовым содержанием и сульфидной формой этого металла, что может свидетельствовать о наибольшем влиянии сульфидов на вариативность Ni в осадках исследуемых водоемов (r=0.7, при p<0.01).

Вызывает интерес обнаружение взаимосвязи между распределением металлов в форме сульфидов и форме Fe-Mn окси-гидроксидов (r> 0.6, при p<0.01). С одной стороны, эти минеральные образования формируются при различных условиях - окси-гидроксиды в окисленной среде, сульфиды в анаэробной. Однако в нашем исследовании накопление обеих фаз металлов происходит в глубоководной анаэробной части меромиктических озер. Возможно, что это связано с активным формированием окси-гидроксидов Fe и Mn на редокс границе водной толщи, где восстановленные формы Fe(II) и Mn(II) из анаэробной части взаимодействуют с кислородом из верхней аэробной части водной толщи и выпадают в твердой фазе Fe(III) и Mn(IV). В результате чего формируется постоянный поток Fe-Mn оксигидроксидов к донным отложениям и, вероятно, что медленная кинетика восстановления окси-гидроксидов способствует их частичному сохранению в поверхностном слое донных отложений даже в условиях восстановленной среды. Это подтверждается исследованием [5], согласно которому, в поверхностных осадках оз. Трехцветного реакционноспособное Fe на 75%

представлено окисленной формой Fe(III), тогда как вглубь колонки донного осадка Fe(III) снижается до минимального значения (8.4% от суммы реакционноспособного Fe) при резком увеличении Fe в пирите. В данном исследовании установлено, что доля формы окси-гидроксидов для Fe изменяется от 17.9 до 51.1% от суммы форм в осадках из анаэробных станций. В случае Mn, по-видимому, из-за более быстрой кинетики восстановления окси-гидроксидов в анаэробной среде по сравнению с Fe, форма окси-гидроксидов Mn выделяется только на трех анаэробных станциях (T-2, T-3 и БХ-3). Обнаружено, что нахождение в форме окси-гидроксидов является основным фактором накопления Cd и Pb в исследуемых осадках.

Осаждение Cu, Mo, и U в осадках меромиктических озер побережья Белого моря находится под контролем органического вещества. Валовое содержание этих металлов показало значимую связь с сильно связанной с ОВ формой нахождения (r= 0.69-0.9, при p<0.01). При этом Cu можно выделить, как наиболее показательный индикатор OB, благодаря наибольшей доли органически связанных форм нахождения этого металла. Около 5–10% общей Cu и 32–65% Cu находится в слабо связанной и сильно связанной с OB формах, соответственно. В целом, около 80% общей Cu находится в ассоциации с органо-сульфидной фракцией осадка (сумма форм, связанных с OB и сульфидами).

Для Мо обнаружено значительное разнообразие форм нахождения и сильная пространственная вариативность содержания этого металла в исследуемых осадках. На 5 из 22 станций преобладающей формой Мо является сильная связь с ОВ. В среднем, доля это формы составляет 35% от суммы форм Мо. Помимо ОВ, адсобционные процессы играют важную роль в поведении Мо в исследуемых осадках. В среднем, 28.1% общего Мо приходится на ионообменную фракцию, которая преобладает среди других форм Мо на 7 из 22 станций. На некоторых анаэробных станциях значительную долю Мо составляет форма окси-гидроксидов Fe-Mn (32-38% от суммы форм). С фракцией сульфидов связано в среднем 6.3% общего Мо в осадках.

Уран показывает наиболее разнообразное распределение форм нахождения среди исследуемых металлов. Все семь геохимических фракций оказывают значимое влияние на осаждение этого металла в осадках меромиктических озер. Примерно на половине станций (13 из 22) преобладающей формой U является сильно связанная с OB фракция (в среднем, 23% от суммы форм U). В осадках водоемов I стадии отделения, наиболее высокая доля U включается в остаточную форму. На некоторых станциях выделяется повышенная доля (в среднем около 25% от суммы форм) U в форме окси-гидроксидов Fe-Mn. Также в среднем 17.7 и 16.1% U содержится в виде форм сульфидов и карбонатов, соответственно. Ионообменная формы U в целом незначительна (3.4% от суммы форм, в среднем), однако повышается до 12.6% в осадках анаэробных станций.

Различия в содержании геохимических параметров В осадках меромиктических водоемов в зависимости от стадии их отделения от моря устанавливались с помощью критерия Краскелла-Уоллиса. Значимые различия между тремя стадиями отделения водоемов установлены для содержания в осадках Соор, Sofu, а также валового содержания Cu, Mo, Cd и U. Содержание данных параметров достоверно выше в осадках водоемов III стадии отделения по отношению к II и I стадиям. Геохимически подвижные формы металлов, как правило, показывают достоверный рост в осадках оз. Трехцветного (III стадия отделения). Особенно, это выражается в распределении форм окси-гидроксидов, сильной связи с ОВ и сульфидов. Доля металлов в остаточной форме нахождения, наоборот, достоверно выше в осадках морских бухт, находящихся на I стадии отделения от моря.

Таким образом, разнообразная связанность металлов с различными геохимическими фракциями и их вариативность в озерах с различной степенью изоляции от моря дают возможность использовать их в качестве индикаторов изменчивости окружающей среды.

Авторы выражают искреннюю благодарность руководству и сотрудникам Беломорской биологической станции им. Н.А. Перцова за предоставление возможности в проведении полевых работ. Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-77-00097). Сбор полевого материала проходил при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-17-00234-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краснова Е.Д. Экология меромиктических озер России. 1. Прибрежные морские водоемы // Водные ресурсы. 2021. Т. 48. № 3. С. 322–333.

2. Краснова Е.Д., Мардашова М.В. Как морской залив превращается в море // Природа. 2020. Т. 1. № 1253. С. 16–27.

3. Lisitzin A.P. Oceanic Sedimentation: Lithology and Geochemistry. American Geophysical Union, Washington D.C. 1996, 411 p.

4. Campanella L., D'Orazio D., Petronio B.M., Pietrantonio E. Proposal for a metal speciation study in sediments // Analytica Chimica Acta. 1995. V. 309 (199.5). P. 387–393.

5. Лосюк Г.Н., Кокрятская Н.М., Вахрамеева Е.А., Алиев Р.А. Соединения восстановленной серы в донных осадках водоемов на разных стадиях отделения от Кандалакшского залива Белого моря (меромиктическое озеро Трехцветное) // Океанология. 2023. Т. 64. № 5. С. 1–12.

The distribution of 7 metal forms in sediments of meromictic lakes of different stages of separation from the White Sea is presented. Enrichment of Cu, Mo, Cd and U in lake sediments of the later stage of separation is associated with an increase in the proportion of Fe-Mn oxyhydroxides and is strongly bound to organic forms of these metals.
Виноградова Е.Л.

(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, e-mail: vinogradova@ocean.ru)

Формирование и перенос плюмов метана над Евразийским склоном Северного Ледовитого океана Vinogradova E.

(Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Science)

Genesis and transport of methane plumes over the Eurasian Arctic continental margin

Ключевые слова: растворенный метан, Евразийский склон Северного Ледовитого океана

Представлены разномасштабные плюмы растворенного метана в промежуточных водах Евразийских окраин Северного Ледовитого океана (СЛО) в сезон, максимально свободной ото льда воды. Показано, что сезонные трансформации вод способствуют выделению метана в придонные воды, и играют ключевую роль в механизмах переноса газа на шельф-брейке и континентальном склоне.

шельфы Сибирские содержат огромные запасы метана И рассматриваются как потенциальный источник этого парникового газа для атмосферы. Таяние подводной мерзлоты, выступающей в качестве физического барьера для восходящего газа [1], является причиной мощных факельных выбросов газа и усиленных диффузных просачиваний [2], обуславливающих гетерогенность в распределении повышенных концентраций растворенного в морской воде метана (СН₄) на внешнем шельфе моря Лаптевых и континентальном Евразийском склоне. Прямая эмиссия СН₄ в атмосферу ограничена мелководными участками шельфа и периода безледья, длительность которого в 2010-2020 гг. ограничивалась ~65 днями [3]. В глубоких водах пузырьки растворяются, а CH₄ большей бактериально окисляется в водной толше. частью не достигая поверхностных вод [4]. Осенью и зимой шельфовый СН₄ вмерзает в лед в процессе его формирования и выносится в глубинные районы СЛО системой ветрового дрейфа морского льда. Последующие процессы таяния и намерзания льда определяют насыщение поверхностных вод СН₄, обуславливая разнонаправленный атмосферой обмен ИМ c И подстилающими водами [5–7]. Но, просачивания CH₄ на внешних шельфах являются и причиной формирования CH₄ плюмов в промежуточных водах, ограниченных стратификацией, способных переносить СН₄ латерально в направлении основных течений.

Исследования базируются на данных полученных в рейсе НИС "Академик Трешников" в августе-сентябре 2018 г. в рамках проекта NABOS Il (Nansen and Amundsen Basins Observational System II) в море Лаптевых и Восточносибирское море (рис. 1).



Рисунок 1. Станции отбора проб (синие точки, разрезы 1, 3, 4). LSS и ESS отражают шельфы морей Лаптевых и Восточносибирского. Красные стрелки показывают направление распространения поверхностных и галоклинных вод.

Свободные ото льда поверхностные арктические воды (на рис. 2 – PML) внешнего шельфа и склона моря Лаптевых отличались как недосыщением CH₄ (60%), так и пересыщением, относительно содержаний равновесных с атмосферным до 385% (рис. 1).

Обособленные плюмы СН₄ были локализованы в подповерхностных споях PML ограничены развитой стратификацией. Детальное И исследование этих плюмов выявило их различное происхождение. Плюмы мористого сектора разреза (глубоководный склон) были сформированы в результате ледовой разгрузки шельфового метана процессе сезонного таяния льда. Тогда как, некоторым плюмам над внешним шельфом были присущи черты (распределение концентраций, изотопный состав углерода метана, корреляции с хлорофиллом-а и фосфатами) характерные для микробиального генезиса метана in citu, возможного в арктических водах [8]. В тоже время, в поверхностных водах шельфовых станший прослеживался и СН₄, внесенный Ленскими водами [9], фракция которых достигала здесь 12% [10], оставшийся после потерь вследствие окисления и обмена с атмосферой во время его переноса. Плюм с максимальным пересыщенем СН₄ был зафиксирован в холодных промежуточных водах (на глубинах 50-250 м) шельфового происхождения над шельф брейком. С севера плюм подпирался Атлантическими водами. Ядро плюма было зарегистрировано в мутных водах (R_{sq}=0.719), зафиксировано здесь промежуточного нефелоидного слоя вызванного изопикническим вторжением отделившегося придонного нефелоидного слоя, переносящего шельфа. взвешенные частицы с окраины Слой характеризовался усиленными нисходящим потоком и скоростями турбулентной диссипации [11]. Интенсивная турбулентность и, вызванное ею, взмучивание рыхлых осадков способствовали выделению CH₄ со дна, а придонные течения обеспечили быстрый перенос его по изопикнам. Видимое снижение концентрации CH₄ наряду с обеднением изотопного состава тяжелым ¹³С относительно соседней шельфовой станции, свидетельствующие об

окислении CH₄ в плюме, может указывать на наличие связи между этими станциями. Описанные события были инициированы нестационарной подветренной волной [11]. В отличие от диффузного выделения CH₄ из осадков или струйного выделения пузырьков метана из просачиваний, они случайны, локальны и происходят относительно редко, почти исключительно в безледный сезон, с сильной межгодовой изменчивостью, вероятно, зависящей от ледовитости моря.



Рисунок 2. Профили температуры (Т), солености (S), мутности, концентрации CH₄ (CH₄) и изотопного состава углерода CH₄ (δ¹³C/¹²C) в верхних 350 м разреза 1 (море Лаптевых). Профили начинаются с южных станций. Голубыми линиями ограничены полярные арктические воды (PML), воды холодного галоклина (CHL), воды нижнего галоклина (LHW), и воды Атлантики (AW). (b): Распределение Т, S, CH₄ (красные кружки), δ¹³C/¹²C (черные крестики), фосфатов (синие кружки), и флуоресценции (черные треугольники) на шельфовых станциях. Красные лини отражают насыщение вод CH₄ относительно содержаний, равновесных с атмосферными. (с): Профили CH₄, δ¹³C/¹²C в поверхностных водах над континентальным склоном. (d): Профили флуоресценции и нитратов над шель-брейком и континентальным склоном.

Чтобы разделить процессы разбавления и окисления CH_4 в плюме, и понять, что шельфовый CH_4 плюма не является источником атмосферного метана, а остается частью углеродного баланса в океане, использовалась модель Рэлея, с допущением, что CH_4 в плюм не вносится и $\delta^{13}C/^{12}C$ не зависит от смешения [12]. Интенсивность окисления CH_4 рассчитывалась путем отслеживания CH_4 и $\delta^{13}C/^{12}C$ (рис. 3), согласно:

 $\delta^{13}C/^{12}C = 1000 \cdot (1/a - 1) \cdot \ln f + (\delta^{13}C/^{12}C)_0$

где f – доля оставшегося CH₄ (соответственно, 1 – f – бактериально окисленный CH₄),

а – кинетический коэффициент изотопного фракционирования, $(\delta^{13}C/{}^{12}C)_0$ – исходный изотопный состав плюма (–63.72‰).



Рисунок 3. Окисление и растворение CH₄ в плюме над шельф-брейком в море Лаптевых. Расчетная кривая окисления с а = 1.008 соответствующая данным станций плюма (St 57 и 58 - черные пустые кружки, соответственно; 59 – кресты; St 60 - треугольники) показывает латеральное уменьшение концентрации CH₄ вследствие окисления.

В покрытых льдом поверхностных водах Восточносибирского моря плюмы были представлены шельфовым СН₄ ледовой разгрузки в завершившийся период сезонного таяния льда, обуславливающим пресыщение до %. Наблюдаемая стратификация И начавшееся формирование льда ограничивали потенциальный поток CH₄ в атмосферу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shakhova N., Semiletov I., Chuvilin E. Understanding the Permafrost–Hydrate System and Associated Methane Releases in the East Siberian Arctic Shelf // Geoscience. 2019. V. 9. 251. doi:10.3390/geosciences9060251.

2. Chuvilin E., Bukhanov B., Yurchenko A. et al. In-situ temperatures and thermal properties of the East Siberian Arctic shelf sediments: Key input for understanding the dynamics of subsea permafrost // Marine and Petroleum Geology. 2022. V. 138. 105550. doi:10.1016/j.marpetgeo.2022.105550.

3. Cavalieri D.J., Parkinson C.L., Gloersen P., Zwally H.J. Sea Ice Concentrations from Nimbus-7 SMMR and DMSP SSM/I-SSMIS Passive Microwave Data. NASA National Snow and Ice Data Center Distributed Active Archive Center: Boulder, CO, USA. https://nsidc.org/data/nsidc-0051/versions/1.

4. Reeburgh W. Oceanic methane biogeochemistry // Am. Chem. Soc. 2007. V. 107(2). P. 486–513. doi:10.1021/cr050362v.

5. Damm E., Rudels B., Schauer U. et al. Methane excess in Arctic surface watertriggered by sea ice formation and melting // Scientific Reports. 2015. V. 5. P. 16179. doi:10.1038/srep16179.

6. Damm E., Bauch D., Krumpen et al. The Transpolar Drift conveys methane

from the Siberian Shelf to the central Arctic Ocean // Scientific Reports. 2018. V. 8. P. 4515. doi:/10.1038/s41598-018-22801-z.

7. Vinogradova E., Damm E., Pnyushkov A.V. et al. Shelf-Sourced Methane in Surface Seawater at the Eurasian Continental Slope (Arctic Ocean) // Frontiers in Environ. Sci. 2022. V. 10. 811375. doi:10.3389/fenvs.2022.811375.

8. Damm E., Helmke E., Thoms S. et al. Methane production in aerobic oligotrophic surface water in the central Arctic Ocean // Biogeosciences. 2010. V. 7. P. 1099–1108. doi:10.5194/bg-7-1099-2010.

9. Tarasenko A., Supply A., Kusse-Tiuz N. et al. Properties of surface water masses in the Laptev and the East Siberian seas in summer 2018 from in situ and satellite data // Ocean Science. 2021. V. 17. P. 221–247. doi:10.5194/os-17-221-2021.

10. Bussmann I., Hackbusch S., Schaal P., Wichels A. Methane distribution and oxidation around the Lena Delta in summer 2013 // Biogeosciences. 2017. V. 14. P. 4985–5002. doi:10.5194/bg-14-4985-2017.

 Schulz K., Buttner S., Rogge A. et al. Turbulent mixing and the formation of an intermediate nepheloid layer above the Siberian continental shelf break // Geophys. Res. Lett. 2021. V. 48. e2021GL092988. doi:10.1029/2021GL092988.
Damm E., Mackensena A., Buderusa G. et al. Pathways of methane in seawater: Plume spreading in an Arctic shelf environment (SW-Spitsbergen) // Cont. Shelf Res. 2005. V. 25. P. 1453–1472. doi:10.1016/j.csr.2005.03.003.

Multiscale plumes of dissolved methane in the intermediate waters of the Eurasian margins of the Arctic Ocean (AGO) during the season of maximum ice-free water are presented. It is shown that seasonal water transformations contribute to the release of methane into bottom waters, and play a key role in pathways of gas transport on the shelf break and Arctic continental slope.

Гарькуша Д.Н.¹, Федоров Ю.А.¹, Тамбиева Н.С.²

(¹Институт Наук о Земле ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, e-mail: <u>gardim1@yandex.ru</u>; ²Гидрохимический институт, г. Ростов-на-Дону)

Уровни содержания и особенности распределения метана и сероводорода в донных отложениях водотоков юга Европейской части России

Gar'kusha D.N.¹, Fedorov Yu.A.¹, Tambieva N.S.²

(¹Institute of Earth Sciences of the Southern Federal University, Rostov-on-Don; ²Hydrochemical Institute, Rostov-on-Don)

Content levels and distribution features of methane and hydrogen sulfide in bottom sediments of watercourses in the south of the European part of Russia

Ключевые слова: водотоки, донные отложения, окислительно-восстановительные условия, кислотно-щелочная обстановка, метан, сероводород, распределение

В статье рассматриваются результаты экспедиционных исследований, направленных на изучение закономерностей сопряженного распределения концентраций метана и сероводорода в донных отложениях водотоков юга европейской части России.

Исследования проведены в период с 2008 по 2023 гг. на 30 водотоках, относящихся в основном к бассейну Азовского моря, за исключением 5 водотоков, расположенных в пределах водосбора Каспийского моря (р. Волга) и бессточных областей крупных соляных озер Прикаспийской низменности – Эльтон и Баскунчак (рис. 1).



Рисунок 1. Схема расположения станций.

В ходе исследований в прибрежной зоне (глубины до 0.7 м) водотоков на 44 станциях, помимо метана (CH₄) и общего содержания сульфидной серы (далее, суммарного сероводорода – Σ H₂S), в различных горизонтах 56 колонок донных отложений (длиной до 55 см) определены значения Eh и pH, влажность и плотность. Пробы донных отложений отбирали с помощью полипропиленовой трубки с остро заточенными краями и поршнем для выдавливания керна. Отбор, транспортировка, хранение проб и последующее определение CH₄ и Σ H₂S проводили согласно аттестованным методикам (PД 52.24.511-2013, PД 52.24.512-2012, PД 52.24.525-2011).

Для характеристики сопряженного распределения CH_4 и ΣH_2S в донных отложениях использован коэффициент «метанизации» (K_{CH4}), представляющий собой процентное содержание CH_4 от суммы концентраций (в мг/г) восстановленных газов – ΣH_2S и CH_4 [1, 2].

Донные отложения исследованных участков водотоков представлены преимущественно темно-серыми до черного илисто-песчаными отложениями, для которых характерны восстановительные условия (Eh от – 350.0 до +4.0 мВ, в среднем –159.7 мВ; количество определений n = 179) и нейтральная (44% проб) или слабощелочная (48% проб) среда (pH от 6.01 до 8.21, в среднем 7.39; количество определений n = 172). В отдельных горизонтах отложений водотоков Тузлов, Большая Крепкая, Горькая речка и Улан-Благ наблюдаются слабокислые значения pH. Влажность донных отложений варьируется в пределах 15.3–68.1%, плотность – 1.23–2.77 г/см³.

Концентрации CH₄ и Σ H₂S в донных отложениях изученных водотоков изменяются в пределах от <0.01 до 51.0 мкг/г влажного осадка (медиана – 1.35 мкг/г, среднее значение – 4.58 мкг/г; n = 257) и от <0.001 до 4.50 мг/г влажного осадка (медиана – 0.813 мг/г, среднее значение – 1.111 мг/г; n = 257) соответственно. В целом, в отложениях исследованных водотоков наблюдаются достаточно высокие концентрации данных газов, свидетельствующие об интенсивных процессах анаэробного распада органического вещества и активно протекающих процессах метаногенеза и сульфатредукции [1–3].

В отложениях водотоков наиболее встречаемыми являются диапазоны концентраций CH_4 1.01–10.0 мкг/г и 0.11–1.00 мкг/г, на которые соответственно приходится 40 и 28% отобранных проб. Для ΣH_2S наиболее частыми (86%) являются концентрации выше 0.10 мг/г, с преобладанием диапазона концентраций от 0.101 до 1.00 мг/г (47%). Наиболее высокие концентрации CH_4 (медианы – от 2.12 до 21.0 мкг/г) зафиксированы в порядке убывания в водотоках Черкасская, Глубокая, Горькая речка, Западный Маныч, Кундрючья, Дон, Аксай, Мертвый Донец, Темерник, Сал, Ерик и Грушевка (рис. 2). Наиболее высокие концентрации ΣH_2S (медианы – от 1.20 до 3.22 мг/г) наблюдаются в ручье балки Пещерная, реках Кундрючья, Большая Крепкая, Аюта, Сморогда, Глубокая, Западный

Маныч, Калитва, Черкасская, Кадамовка, Темерник и Грушевка. Минимальные концентрации как CH₄ (медиана – менее 0.15 мкг/г), так и ΣH₂S (медиана – менее 0.10 мг/г) зафиксированы в песчано-алевритовых и песчано-гравийно-алевритовых отложениях рек Мокрая Чубурка и ручья в пос. Синегорский.



Распределение метана по вертикальному профилю большинства колонок (43 из 56) донных отложений исследованных водотоков, характеризуется увеличением его концентраций от поверхностного 0–2 см горизонта к более

нижним слоям, в которых фиксируется максимальный пик концентраций CH₄. При этом нередко максимальные его концентрации отмечаются уже в 2–5 см слое (12 из 43 колонок), чаще – на глубине 5–20 см от поверхности дна (25 колонок), в редких случаях в более глубоких слоях (3 колонки), после чего концентрации метана снижаются, в том числе и до минимальных значений. Последнее связывается нами с уменьшением лабильности органического вещества вниз по разрезу донных отложений [1, 3, 4]. Иногда наблюдаются два пика повышенных концентраций (4 колонки).

В некоторых колонках (13 из 56) максимальные концентрации метана установлены в поверхностном 0–2 см горизонте донных отложений. Для большинства таких колонок, как правило, характерно, либо значительное преобладание тонкозернистых фракций в поверхностном слое, по сравнению с нижними более опесчаненными горизонтами, и/или наличие в поверхностном слое полуразложившихся остатков водных растений.

Подобное распределение по вертикали изученных отложений характерно И для концентраций Σ H₂S. Некоторым отличием OT распределения СН₄ является более частая фиксация максимальных пиков концентраций ΣH₂S в менее глубоких горизонтах отложений – в 0-2 и 2-5 см слоях (33 из 56 колонок), что установлено и для исследованных нами [1] водохранилищ и прудов бассейна Азовского моря.

На примере рек Дон, Мертвый Донец и Темерник, где на одних и тех же станциях (станции №№ 10, 11, 12) проведены сезонные наблюдения за распределением концентраций CH_4 и ΣH_2S по колонке донных отложений, видно, что в зависимости от месяца отбора проб расположение максимальных и минимальных концентраций данных газов по глубине меняется. Это отмечается и в донных отложениях других рек (реки Грушевка, Аюта, ручей Улан-Благ), где исследования проводились на одной и той же станции в разное время (станции №№ 23, 24, 43).

Процентное содержание СН₄ от суммы изученных восстановленных газов (коэффициент метанизации K_{CH4}) варьируется в диапазоне 0.002-33.114% (медиана – 0.219%, среднее значение – 1.285%). В большинстве (в 77%) отобранных проб донных отложений содержание СН₄ не превышает 1% от суммы концентраций CH_4 и ΣH_2S , что свидетельствует о существенном доминировании при разложении органических веществ процесса сульфатредукции над процессом метаногенеза. При этом CH₄ максимальные значения процентного содержания (>10%) зафиксированы в верхнем 0-5 см слое песчано-алевритовых илов ручья Горькая речка (ст. 42) и в нижних частях 3-х колонок алевритовых и песчано-алевритовых илов, отобранных в р. Дон в районе станицы Старочеркасская (ст. 2) и в зонах впадения пр. Аксай (ст. 3) и р. Малый Койсуг (ст. 9). Для данных участков р. Дон характерно хроническое загрязнение органическими веществами [4].

Анализ корреляционных зависимостей между исследуемыми

гидрохимическими показателями в донных отложениях водотоков (зависимости построены для всего массива данных) выявил наличие умеренных (по шкале Чеддока) значимых связей концентраций метана с влажностью (коэффициент корреляции r = 0.30; коэффициент значимости P < 0.01) и плотностью (r = -0.34; P < 0.01) отложений; концентраций ΣH_2S со значениями Eh (r = -0.37; P < 0.01) и плотностью (r = -0.33; P < 0.01) и плотностью (r = -0.34; P < 0.01) и лотностью (r = -0.34; P < 0.01); значений коэффициента метанизации K_{CH4} с концентрациями CH₄ (r = 0.48; P < 0.01) и значениями Eh (r = -0.35; P < 0.01).

В целом между концентрациями CH_4 и $\sum H_2S$ для всего массива данных корреляционная связь отсутствует, хотя отдельно для многих водотоков наблюдаются значимые прямые связи между данными восстановленными газами, что указывает на синхронность процессов генерации этих газов в некоторых горизонтах донных отложений и согласуется с нашими исследованиями, проведенными в устьевых областях рек Дон [4] и Северной Двины [5], а также Рыбинском водохранилище [3].

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 22-27-00671, https://rscf.ru/project/22-27-00671/ в ЮФУ. Отбор проб донных отложений в притоках озера Баскунчак и определение гидрохимических показателей выполнено за счет гранта РНФ № 23-27-00330, https://rscf.ru/project/23-27-00330/ в ЮФУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А. Метан и сероводород в донных отложениях водохранилищ и прудов бассейна Азовского моря // Известия Вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2022. № 3. С. 37–53. 2. Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А., Трубник Р.Г., Доценко Н.В. Метан и сероводород в донных отложениях лиманов Азово-Черноморского бассейна // Антропогенная трансформация природной среды. 2022. Т. 8. № 1. С. 6–20.

3. Федоров Ю.А., Тамбиева Н.С., Гарькуша Д.Н., Хорошевская В.О. Метан в водных экосистемах. 2-е изд., перераб. и доп. Ростов-на-Дону – Москва: ЗАО «Ростиздат», 2007. 330 с.

4. Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А. Метан в устьевой области реки Дон. Ростов-на-Дону – Москва: ЗАО «Ростиздат», 2010. 181 с.

5. Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А. Метан в воде и донных отложениях устьевой области Северной Двины в зимний период // Океанология. 2014. Т. 54. № 2. С. 178–188.

The article discusses the results of expedition studies aimed at studying the patterns of conjugate distribution of methane and hydrogen sulfide concentrations in bottom sediments of watercourses in the south of the European part of Russia.

Гордеев В.В.¹, Покровский О.С.^{2,3}, Филиппов А.С.¹, Жулидов А.В.⁴, Гуртовая Т.Ю.⁴, Косменко Л.С.⁵

(¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: <u>gord_vv@mail.ru</u>; ²Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск; ³Геонауки и Внешняя среда, Тулуза, Франция; ⁴Южно-Российский Центр по подготовке и управлению международных проектов, г. Ростовна-Дону;⁵ Гидрохимический институт Федеральной Службы по гидрометеорологии и мониторингу внешней среды, Министерство природных ресурсов и внешней среды, г. Ростов-на-Дону)

Концентрации и потоки растворенных макро и микроэлементов в водах крупнейших рек Российской Арктики Оби, Енисея, Лены и Колымы Gordeev V.V.¹, Pokrovsky O.S.^{2, 3}, Filippov A.S.¹, Zhulidov A.V.⁴, Gurtovaya T.Yu.⁴, Kosmenko L.S.⁵

(¹Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences; ²BIO-GEO-CLIM. Laboratory, Tomsk State University, Tomsk; ³Geosciences and Environment Toulouse, France; ⁴South Russian Center on Preparation and Implementation of International Projects, Rostov on Don; ⁵Hydrochemical institute of Federal Service for Hydrometeorology and Environment Monitoring, Ministry of Natural Resources and Environment, Rostov-on-Don)

Concentrations and fluxes of dissolved major and trace elements in waters of the largest rivers of the Russian Arctic Ob', Yenisey, Lena and Kolyma

Ключевые слова: Российская Арктика, реки, макро и микроэлементы, концентрации, потоки элементов, взаимосвязи микроэлементов

Определена большая группа растворенных макро- и микроэлементов в крупнейших реках Российской Арктики. Использование одних и тех же методов отбора, обработки и анализа проб позволяет прямо сопоставлять эти реки между собой по уровню концентраций элементов и их удельных стоков без влияния методических различий. Все реки показали отсутствие сколь-нибудь заметных загрязнений вод тяжелыми металлами. По уровню стоков реки составляют ряд (в порядке снижения стоков) – Лена–Енисей–Обь–Колыма.

За последние 15–20 лет в научной литературе появилось довольно много крупных работ по геохимии вод отдельных арктических рек, в которых применение новейших аналитической аппаратуры типа ИСП МС позволило выполнить определения большого числа химических элементов (до 50-ти и более) [1–6]. В то же время, среди них не было работ, в которых в одно и то же время такие определения выполнялись бы по одним и тем же протоколам пробоотбора, подготовки и анализа многих элементов в нескольких крупных реках, что позволило бы провести обоснованное сопоставление геохимических особенностей этих рек без всегда присутствующих методических различий.

В 2002 г. был инициирован международный проект ПАРТНЕРС (Pan-Arctic River Transport of Nutrients, Organic Matter and Suspended Sediments), который после 2006 г. был преобразован и получил название Arctic GRO, продолжающийся по настоящее время. В 2004–2006 гг. была отобрана 61 проба воды 4-х рек Российской Арктики – Оби, Енисея, Лены и Колымы, которые и послужили основой данной работы. Пробы отбирались в районе Салехарда (Обь), Дудинки (Енисей), Жиганска (Лена), Черского (Колыма). B период открытой воды пробы отбирались самплером D-96. оборудованным тефлоновым соплом и тефлоновым мешком-приемником, что позволяло получить интегрированную по глубине и взвешенную по потоку пробу. Образцы воды отбирались в 5-ти примерно равноудаленных очках по сечению реки, которые сливались в единую пробу в 14 л. тефлоновый мешок. Зимой в середине реки пробуривали прорубь. Нефильтрованные пробы переливали в 0.5 л тефлоновые флаконы и сразу замораживали. В сумках-холодильниках их перевозили самолетом в Москву и помещали в ИО РАН в морозильник при –18°С. Всего было получено по 7 проб в 2004 и 2005 гг. и по 2 пробы в 2006 г. После получения последних проб в начале 2007 г. пробы размораживались при комнатной температуре в течение 4-х дней и фильтровались в чистой комнате через ядерные фильтры Ньюклепор с размером пор 0.45 мкм под вакуумом. Первые 30-40 мл фильтрата отбрасывали, фильтрат заливали в 50 мл флаконы и подкисляли азотной кислотой до pH=2. Эти флаконы перевозились самолетом в г. Тулузу (Франция), где выполнялись определения макро и микроэлементов в чистой лаборатории на приборе ICP MS Agilent 7500се с применением In и Re в качестве внутренних стандартов. Контроль качества осуществлялся применением стандарта речной воды SLRS-5 (Canada). Ранее было показано, что процедуры замораживания-таяния и нескольких переливаний фильтрата образцы воды даже с высоким содержанием органики и Fe оставались стабильными [7–8]. Данные по концентрациям в пробах взвеси, рН, Сорг и щелочности, которые были полезны при интерпретации микроэлементного состава, были получены из архивных данных проекта ПАРТНЕРС.

Сумма концентраций Ca, Mg, Na, K по состоянию на 2005 г. почти не отличается от аналогичной суммы по многолетним данным Госкомгидромета СССР и позже России – для Оби и Колымы менее чем на 10%, для Лены – на 11% и только для Енисея – на 19%. Эти результаты подтверждают, что архивные данные Гидрометслужбы для рек Российской Арктики весьма надежны и отличаются высоким уровнем качества. Рассматриваемые реки весьма сходны по уровню минерализации вод (107-123 мг/л, только у Колымы 54.2 мг/л), а по удельным стокам катионов, Соог, щелочности реки выстраиваются в ряд (в порядке понижения) – Лена, Енисей, Обь и Колыма.

Представление об уровне концентраций дают четыре рисунка, на которых показаны отношения между концентрациями в реках Арктики и средними для мирового речного стока. Почти нет элементов, для которых это отношение значительно превышало бы значение 3.0 (только в воде Лены и Енисея два металла превышают мировой уровень в 3–5 раз, что для микроэлементов с очень низкими концентрациями вполне обычная ситуация). Эти ланные указывают на отсутствие сколь-нибудь значительных загрязнений речных вод тяжелыми металлами и другими химическими элементами. Более того, ряд микроэлементов в наших реках оказываются в концентрациях, значительно уступающих средне-мирровым. К их числу относятся Cr, Mn (кроме Оби), Cd, W. Мы полагаем, что новые оценки среднемировых концентраций Cd и W [9] занижены примерно на порядок, даже если сравнивать с предыдущими оценками [10], и поэтому считаем эти занижения ошибочными. Концентрации марганца вполне совпадают с результатами других недавних публикаций [3–5] и только хром выглядит заниженным в несколько раз. Возможная причина может быть связана с образованием коллоидов железа в процессе замораживанияразмораживания проб воды частичным захватом И хрома ЭТИМИ коллоидами.



Рисунок. Отношение концентраций некоторых элементов в 4-х реках Российской Арктики к средним в реках Мира

Сумма РЗЭ снижается в ряду: Лена – 1292, Енисей – 514, Колыма – 344, Обь – 247 нг/л. Самые низкие концентрации в Оби не выглядят неожиданными, поскольку именно в бассейне этой реки отсутствуют породы-носители этих и других элементов-гидролизатов – кристаллические граниты и гранито-гнейсовые породы, широко развитые в бассейнах других трех рек.

Важную информацию дают корреляционные зависимости между всеми элементами и особенно микроэлементов с их элементами носителями – $C_{opr.}$, Fe, Al и, возможно, Mn.

Положительная корреляция в водах Оби наблюдается между Соог и только с Bi, W, Tl, K и при этом отрицательная связь имеет место с Fe и Mn. В то же время, Fe и Al имеют положительную связь с большим количеством микроэлементов. Отсутствие связи Соорг и Fe противоречит результатам более ранних работ по Оби [3-4]. Иная картина наблюдается у Енисея и Лены, которые демонстрируют значительное сходство во взаимосвязях элементов-носителей с микроэлементами. Сорг. и Fe имеют положительные корреляции почти с 30-тью элементами. Между элементами – носителями все связи положительные: Соог с Fe +0.63 и +0.54 соответственно у Енисея и Лены, C_{орг} с Al +0.70 и +0.24, особенно значимые коэффициенты между Fe и Al +0.74 и 0.81. Это указывает на то, что все три носителя значимы в переносе микроэлементов реками. Самая восточная река со 100% распространением вечной мерзлоты показывает самые тесные связи между Al и Fe (+0.89) и многих микроэлементов с ними при заметно более слабой роли Сорг. Данные указывают на то, что именно коллоиды алюминия играют для этой реки первостепенное значение при сохранении важной роли железа (соотношение концентраций Al/Fe=4).

Таким образом, среди рассмотренных четырех рек Российской Арктики выделяется особенностями геохимии река Обь, бассейн которой отличается широким распространением болот (особенно крупнейшей болотной системой Васюганье), важной ролью подземного стока в зимний период и отсутствием в бассейне кристаллических пород, являющихся поставщиком элементов-гидролизатов. Роль алюминия в качестве носителя микроэлементов по сравнению с железом возрастает в направлении с запада на восток (Обь <Енисей<Лена<Колыма), что связано в первую очередь с распространением болот, ответственных за высокие концентрации Соорг и железа и их коллоидных фракций, и снижением вклада подземных вод, зависящего от вечной мерзлоты.

Интерпретация данных и написание данной работы поддержано грантом РНФ № 19-17-00234-П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pokrovsky O.S., Shirokova L.S., Viers J., Gordeev V.V., Shevchenko V.P., Chupakov A.V., Vorobyeva T.Y., Candaudap Y., Causserand C., Lanzanova A., Zoulten C. Fate of colloids during estuarine mixing in the Arctic // Ocean Sci. 2014. V. 10. P. 117–128.

2. Gordeev V.V., Pokrovsky O.S., Shevchenko V.P. The Geochemical Features of the River Discharge to the White Sea // Biogeochemistry of the Atmosphere,

Ice and Water of the White Sea: The White Sea Environment. Part I / A.P. Lisitzin and V.V. Gordeev (eds.). Hdb. Env. Chem. 2018. P. 83–114. DOI 10.1007/698_2018_329

3. Vorobyev S.N. Pokrovsky O.S., Kolesnichenko L.G., Manasypov R.M., Shirokova L.S., Karlsson J., Kirpotin S.N. Biogeochemistry of dissolved carbon, major, and trace elements during spring flood periods on the Ob' River // Hydrol. Processes. 2019. V. 33. P. 1579–1594.

4. Kolesnichenko Yu., Kolesnichenko L.G., Vorobyev S.N., Shirokova L.S., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Vorobyev R.S., Shavrina U., Kirpotin S.N., Pokrovsky O.S. Landscape, Soil, Lithology, Climate and Permafrost Control on Dissolved Carbon, Major and Trace Elements in the Ob' River, Western Siberia // Water. 2021. V. 13. Art. 3189.

5. Savenko A.V., Pokrovsky O.S. Distribution of dissolved matter in the Yenisey River Estuary and adjacent water area of the Kara Sea and its interannual variability // Geochemistry. 2019. V. 11. P. 1173–1186. DOI: 10.3186/S0016-752564111175-1186.

6. Savenko A.V., Savenko V.S., Efimov V.A.; Pokrovsky O.S. Trace element composition in the waters of the Kolyma mouth section // Dokl. Earth Sci. 2023. V. 509. P. 272–275.

7. Payandi-Rolland D., Shirokova L.S., Labonne F., Benezeth P., Pokrovsky O.S. Impact of freeze-thaw cycles on organic carbon and metals in waters of permafrost peatlands // Chemosphere. 2021. V. 279. Art. 130510. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130510.

8. Ivanova I.S., Shirokova L.S., Rols J.L., Pokrovsky O.S. Partitioning of dissolved organic carbon, major elements and trace metals during laboratory freezing of organic leachates from permafrost peatlands // Applied Sciences. 2023. V. 13(8). Art. 4856. https://doi.org/10.3390/app13084856.

9. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace elements in river water // Treatise of Geochemistry / Holland H.D., Turekian K.K., Drever J.L. (eds.). V. 5. Amsterdam: Elsevier Pergamon, 2004. P. 225–272.

10. Martin J.-M., Windom H.L. Present and Future Role of Ocean Margins in Regulating Marine Biogeochemical Cycles of Trace Elements // Ocean Margin Processes in Global Change / R.F.C. Manture, J.-M. Martin, R. Wollast (eds.). Chichester et al., Wiley and Sons, 1991. P. 45–68.

The big group of dissolved major and trace elements were determined in the largest rivers of the Russian Arctic – Ob', Yenisey, Lena and Kolyma. The using of the same methods of sampling, preparation and determination of the elements for all the rivers allows the direct comparison of the rivers on their concentrations and fluxes of the elements without influence of methodical differences. All these rivers demonstrate an absence of any significant pollution by the heavy metals. In accordance with the element fluxes the rivers form up the line (in direction of decreasing) – Lena–Yenisey–Ob'–Kolyma.

Гурова Ю.С., Гуров К.И., Орехова Н.А.

(Морской гидрофизический институт РАН, г. Севастополь, e-mail: <u>kurinnaya-jul@yandex.ru</u>)

Геохимические характеристики донных отложений бухт Севастопольского региона Gurova Y.S., Gurov K.I., Orekhova N.A. (Marine Hydrophysical Institute RAS, Sevastopol)

Geochemical characteristics of bottom sediments from bays of the Sevastopol region

Ключевые слова: донные отложения, поровые воды, полрографический анализ, гранулометрический состав, органический углерод

Рассмотрены основные особенности геохимического состава донных отложений и химического состава поровых вод в бухтах Севастопольского региона (Севастопольская, Круглая, Казачья, Камышовая, Балаклавская). На основе полученных данных установлено, что в поверхностном слое донных отложений развиваются субкислородные и анаэробные условия. Установлены зависимости между концентрацией кислорода и долей крупно- и среднезернистой фракции, а также концентрацией сероводорода и содержанием органического углерода.

Донные отложения – один из основных элементов морских экосистем. Характеристики донных отложений и окислительно-восстановительные условия в них влияют на гидрохимическую структуру и океанологические характеристики придонного слоя вод. Увеличение содержание органического вещества, мелкодисперсный характер отложений, появление сероводорода в поровых водах и, как следствие, смещение окислительновосстановительной обстановки в сторону восстановительных условий, привести к развитию дефицита кислорода, могут формированию анаэробных условий в придонном слое вод и появлению зон экологического риска в морских экосистемах.

Бухты Севастопольского региона – характерный пример морских акваторий, подверженных антропогенному воздействию и относятся к типу экосистем, в которых накопление органических веществ в донных отложениях значительно преобладает над их деструкцией [1].

В акваториях бухт Севастопольского региона, как правило, проводятся систематические исследования пространственного распределения гранулометрического состава и содержания органического углерода в верхнем слое донных отложений (0-5 см) [1-8]. Работы [6, 7] посвящены исследованию вертикального распределения кислорода, сероводорода и компонентов ключевых поровых вод. однако, влияние других окислительно-восстановительных условий в верхнем слое отложений на гидрохимические характеристики придонного слоя вод не обсуждалось.

Пробы донных отложений для исследования физико-химических характеристик отложений и химического состава поровых вод были отобраны в 2018–2021 гг. Всего было отобрано 67 проб поверхностного слоя и 11 колонок донных отложений (рис. 1).



Рисунок 1. Схема станций отбора проб колонок в бухтах Севастопольского региона.

Пробы верхнего слоя осадков (0–5 см) отбирались с помощью дночерпателя Петерсона. Колонки донных отложений для изучения вертикальной структуры осадка отобрали с помощью трубок из оргстекла, которые герметично закрывали сверху и снизу. Используемый метод отбора проб позволил сохранить тонкую структуру поверхностного слоя донных отложений и придонного слоя вод.

Для получения химического профиля поровых вод (содержание растворенных O₂. Mn(II), Fe(II. III). FeS. H_2S применялся полярографический метод анализа со стеклянным Au-Hg микроэлектродом [9–11]. Основным преимуществом метода является возможность проводить анализ в условиях, максимально приближенных к естественным, без разрушения пробы и дополнительной пробоподготовки, с высокой чувствительностью.

Гранулометрический состав донных отложений определяли по массовому содержанию частиц различной крупности, выраженному в процентах, по отношению к массе сухой пробы грунта, взятой для анализа. При этом применялся комбинированный метод декантации рассеивания.

Содержание органического углерода (С_{орг}) определялось кулонометрически на экспресс-анализаторе АН-7529 по методике, адаптированной для морских донных отложений [12].

В поверхностном слое донных отложений Севастопольской бухты установлено преобладание мелкозернистой фракции (в среднем ~ 82%), с максимальным значением в кутовой части и Южной бухте (100%). Накопление илистого материала способствовало росту содержания Соог в донных отложениях. В Севастопольской бухте отмечено максимальное содержание Сорг по сравнению с другими бухтами Севастопольского региона. Его содержание изменялось от 1.5% сух. масс. в западной части бухты до 7% сух. масс. в Южной бухте. В Круглой и Камышовой бухтах в направлении с севера на юг доля песчаной фракции уменьшалась, а илистой возрастала и достигала максимума в кутовой части (80% и 76%) соответственно). Содержание Соорг в Круглой бухте изменялось в пределах от 0.4% сух. масс. в центральной части до 2.5% сух. масс. в кутовой и было аналогично распределению илистой фракции. Особенности распределения илистой фракции в отложениях Камышовой бухты также отразились на распределении Соорг, его концентрации изменялись от 0.3% сух. масс. на выходе из бухты до 2.2% сух. масс. в центральной части. Повышенная доля илистого материала (70%) в восточном рукаве Казачьей бухты и его изолированность от открытой части бухты привели к интенсивному накоплению Соог в донных отложениях, его содержание достигало 7% сух. масс., что было сопоставимо со значениями в Севастопольской бухте. На выходе из западного рукава бухты содержание Сорг было ниже (4.6% сух. Балаклавской бухты масс.). Донные отложения представлены преимущественно илистым материалом, что отразилось на распределении Сорг, его содержание изменялось от 0.4% сух. масс. на выходе из бухты до 3,2% сух. масс. в районе восточного берега в центральной части бухты.

Анализ поровых вод донных отложений бухт Севастопольского региона показал развитие дефицита кислорода в верхнем слое отложений в кутовой части Камышовой бухты (48 мкМ, 20% нас.), восточном рукаве Казачьей бухты (100 мкМ, 40% нас.) и в Южной бухте (до 191 мкМ, 79% нас.) В поверхностном слое отложений Круглой и Балаклавской бухт кислород отмечено развитие анаэробных условий. Неглубокое отсутствовал. проникновение кислорода в донные отложения, вероятно, можно объяснить мелкозернистой преоблаланием фракции в донных отложениях. Максимальные концентрации сероводорода, отмеченные в Южной бухте (1538 мкМ), определяются высокой долей илистой фракции и повышенным содержанием Соорг. При этом, в Камышовой (73 мкМ), Балаклавской (73 мкМ), Круглой (213 мкМ), Казачьей (941 мкМ) максимальные концентрации сероводорода в поровых водах были сравнительно ниже.

Установлены зависимости между концентрации кислорода в поровых водах и долей крупно- и среднезернистой фракций (>0.1 мм) (рис. 2a), а также между концентрациями сероводорода и содержанием С_{орг} в поверхностном слое (0–5 см) отложений (рис. 2б), что указывает на взаимосвязь геохимических характеристик отложений и химического состава поровых вод.



Рисунок 2. Зависимость а) концентрации кислорода в поровых водах и доли крупно- и среднезернистой фракций, б) концентрации сероводорода и содержания С_{орг} в отложениях для бухт Севастопольского региона.

В работе рассмотрены основные особенности геохимического состава донных отложений и химического состава поровых вод в прибрежных районах Черного моря и бухтах Севастопольского региона. Показаны особенности пространственного и вертикального распределения исследуемых параметров. Результаты корреляционного анализа позволили подтвердить, что фракционный состав отложений определяет концентрацию и глубину проникновения кислорода в осадок, а интенсивное поступление и накопление органического углерода приводит к исчерпанию кислорода на его окисление, появлению сероводорода, и в конечном итоге формированию зон экологического риска.

Работа выполнена в рамках тем государственного задания № FNNN-2021-0005 и FNNN-2022-0002, а также в рамках проекта РФФИ № № 20-35-90103.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Игнатьева О.Г., Овсяный Е.И., Романов А.С. и др. Оценка состояния карбонатной системы вод и изменения содержания органического углерода в донных осадках Севастопольской бухты по данным наблюдений за 1998–2005 годы // Морской гидрофизический журнал. 2008. № 2. С. 57–66.

2. Миронов О.Г., Кирюхина Л.Н., Алемов С.В. Санитарно-биологические аспекты экологии Севастопольских бухт в XX веке. / Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика. 2003. 185 с.

3. Куфтаркова Е.А. Родионова Н.Ю., Губанов В.И. и др. Гидрохимическая характеристика отдельных бухт Севастопольского взморья // Труды ЮГНИРО. Керчь: ЮГНИРО. 2008. Т. 46. С. 110–117.

4. Гуров К.И., Овсяный Е.И., Котельянец Е.А. и др. Факторы формирования и отличительные особенности физико-химических характеристик донных отложений Балаклавской бухты (Черное море) // Морской гидрофизический журнал. 2015. № 4. С. 51–58.

5. Соловьева О.В., Тихонова Е.А. Динамика содержания органического вещества в донных отложениях портовых акваторий Севастополя // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. 2018. Т. 4 (70). № 4. С. 196–206.

6. Орехова Н.А., Овсяный Е.И., Гуров К.И. и др. Органическое вещество и гранулометрический состав современных донных отложений Балаклавской бухты (Черное море) // Морской гидрофизический журнал. 2018. Т. 34. № 6. С. 523–533.

7. Орехова Н.А., Овсяный Е.И., Тихонова Е.А. Органическое вещество и окислительно-восстановительные условия в донных отложениях Балаклавской бухты // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. 2019. Т. 5. № 3. С. 49–64.

8. Котельянец Е.А., Гуров К.И., Тихонова Е.А. и др. Загрязняющие вещества в донных отложениях Балаклавской бухты (Черное море) // Морской гидрофизический журнал. 2019. Т. 35. № 5. С. 469–480. doi:10.22449/0233-7584-2019-5-469-480

9. Brendel P.J., Luther III G.W. Development of a gold amalgam voltammetric microelectrode for the determination of dissolved Fe, Mn, O2, and S(-II) in pore waters of marine and fresh water sediments // Environmental Science & Technology. 1995. V. 29. № 3. P. 751–761. doi:10.1021/es00003a024

10. Luther III G.W., Sundby B., Lefranqois L. Et al. Simultaneous measurement of O2, Mn, Fe, I-, and S (-II) in marine pore waters with a Solid-State voltammetric microelectrode // Limnology and Oceanography. 1998. V. 43. № 2. P. 325–333. https://doi.org/10.4319/lo.1998.43.2.0325

11. Орехова Н.А., Коновалов С.К. Полярография донных осадков Севастопольской бухты // Морской гидрофизический журнал. 2009. № 2. С. 52–66.

12. Люцарев С.В. Определение органического углерода в морских донных отложениях методом сухого сожжения // Океанология. 1986. Т. 26, вып. 4. С. 704–708.

The main features of the geochemical composition of bottom sediments and the chemical composition of pore waters in the bays of the Sevastopol region (Sevastopolskaya, Kruglaya, Kazachya, Kamyshovaya, Balaklavskaya) are considered. Based on the data obtained, it was established that suboxic and anaerobic conditions develop in the surface layer of bottom sediments. Relationships between the oxygen concentration and the proportion of coarse and medium-grained fractions, as well as the concentration of hydrogen sulfide and the content of organic carbon, have been established.

Демина Л.Л., Галкин С.В., Соломатина А.С.

(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, e-mail: 1_demina@mail.ru)

Биоаккумуляционный потенциал бентосных организмов на метановых полях в море Лаптевых

Demina L.L., Galkin S.V., Solomatina A.S.

(Shishov Institute of Oceanology of RAS, Moscow, e-mail: 1_demina@mail.ru)

The Bioaccumulation potential of the benthic organisms on methane seepage fields in the Laptev Sea

Ключевые слова: море Лаптевых, метановое высачивание, макрозообентос, биоаккумуляция, тяжелые металлы, металлоиды, органический углерод.

На основе материалов, собранных в рамках программы «Морские экосистемы Сибирской Арктики» в рейсе 69 НИС «Академик Мстислав Келдыш», сделана количественная оценка накопления As, Ba, Bi, Co, Cr, Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, Sc, Ti, Tl, Th, V, U и Zn, а также органического углерода в массовых таксонах донных организмов моря Лаптевых на полях метанового высачивания в сравнении с фоновыми районами. Показано, что на метановых полях животные обладают повышенным биоаккумуляционным потенциалом в отношении органического углерода и тяжелых металлов и металлоидов.

Согласно учению А.П. Лисицына о биодифференциации осадочного материала в океане, бентосные организмы трансформируют поверхностный слой донных осадков [1, 2]. Сестонофаги поглощают из придонных вод рассеянное осадочное вещество, а детритофаги и грунтоеды – из донных осадков, концентрируя при этом химические соединения, включая загрязнители (потенциально токсичные тяжелые металлы и металлоиды [2].

Море Лаптевых характеризуется значительным разнообразием бентических сообществ [3], однако особенности биоаккумуляции металлов остаются пока мало изученными, в частности, не оценено влияние метановых высачиваний на концентрации элементов в донной фауне. Нашей задачей является хотя бы частичное заполнение данных пробелов на примере животных, различающихся характером питания: двустворчатые моллюски (сестонофаги, детритофаги), офиур (детритофаги), морские звезды (грунтоеды) и голотурии (грунтоеды).

По уровню концентрации в организмах можно выделить четыре группы элементов (мкг/г сух. в.): 1) Mn, Ti, Ni, Cu, Zn, Ba, As (10–100), : 2) V, Co, Cd, Mo, Pb (1–10), 3) Cr, Sc, Th, U (0.1–1), 4) Tl, Bi (0.01–0.1). Органом-концентратором большинства элементов, особенно тяжелых металлов и металлоидов, является мягкое тело Bivalvia *Portlandia arctica* (детритофаг) и *Semilipecten greenlandicus* (сестонофаг) с высоким C_{opr} (38–42%). В мягком теле содержание Cd, Zn, Tl, As и Bi в многократно выше, чем в раковине (биоминеральный компонент). Это количественно выражается через

распределение коэффицента Kd (С_{эл.мяг.т.}/С_{эл.бномин.комп.}), повышенные значения которого (4–50) для большинства элементов фиксируются в мягком теле Bivalvia на метановых полях C-15 и Оден по сравнению с фоновой портландией (рис. 1). Между концентрациями литогенных элементов Sc, Ti, V, Cr, Ba, Pb и Th в мягких тканях Bivalvia, обитающих на метановых полях и вне их различия Kd незначительны.



Рисунок 1. Сопоставление средних значений Kd в двустворчатых моллюсках *S. greenlandicus и P. arctica*, обитающих на полях метановых выходов Оден и C-15 соответственно, и *P. arctica* (ст. 5615, Восточно-Сибирское море).

Тела (без кишечников) детритофага Ophiocten sericeum, а также грунтоедов – морской звезды Ctenodiscus crispatus и голотурии Myriotrochus rincki, существенно обеднены большинством элементов относительно содержимого кишечника (Kd<1). Тело этих животных обогащено органическим углеродом относительно содержимого кишечника (в среднем в 3–5 раз. При этом, по аналогии с Bivalvia, накопление тяжелых металлов Ni, Cu, Zn и Ag в офиуре (рис. 2), морской звезде и голотурии на метановых полях заметно выше, чем в фоновых районах.





sericeum, обитающих на поле метановых выходов Оден (ст. 5623) и континентальном склоне (ст. 5635) моря Лаптевых.

Литогенные элементы Sc, V, Cr, Mn, Co, Mo, Ba, Tl, Pb, Bi, Th и U, а также As и Cd показывают обратную тенденцию: относительное повышение Kd в офиуре на фоновой станции 5635, расположенной на континентальном склоне. Это может быть обусловлено влиянием антропогенного фактора, отражающегося в высоких концентрациях и индексах загрязнения As, Cd и U в поверхностных донных осадках континентального склона и пролива Вилькицкого [4, 5].

Влияние биотического фактора проявляется во взаимосвязи между концентрациями C_{opr} и микроэлементов в тканях организмов. Элементы первой группы (Ag, As, Cd, Cu, Mo, Ni, Zn и Tl) в значительно большей степени накапливаются в мягких тканях, обогащенных C_{opr} по сравнению с биоминеральными раковинами двустворок и содержимом кишечника офиур, морских звезд и голотурий. Общим геохимическим свойством большинства этих элементов является их способность образовывать комплексные соединения с органическими лигандами. Во вторую группу входят преимущественно литогенные элементы (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Ba, Pb, Th), для которых значение Kd заметно ниже в организмах на метановых полях, чем в фоновых районах.

Концентрация большинства элементов в теле исследованных донных организмах существенно ниже, чем в донных осадках. В то же время, содержимое кишечников грунтоедов (морских звезд и голотурий) обеднено химическими элементами по сравнению с вмещающими донными осадками. Слабая корреляция или ее отсутствие между осадками и содержимым кишечников грунтоедов для Ti, Cr, V, Ni, Cu, Zn и Ва может означать их нахождение в литогенной форме, мало доступной для усвоения животными. Напротив, более значимая корреляция в случае As, Mo, Pb, Mn и Co позволяет предположить преобладание в осадках более биодоступных форм этих элементов, таких как сорбированные и связанные с органическим веществом. Кроме того, преобладание в осадках бактериогенного Соог, произведенного археями в процессах анаэробного окисления метана и сульфат-редукции на метановых полях моря Лаптевых [6] и обладающего питательной способствовать большей ценностью, может большей биодоступности органики и соответственно повышенному накоплению элементов на полях Оден и С-15 по сравнению с фоновыми станциями.

Установленное нами впервые значительное превышение концентрации С_{орг} в содержимом кишечника относительно донных осадков свидетельствует о важной седиментологической функции детритофагов и грунтоедов. Биохимическая переработка организмами осадков приводит к обогащению содержимого кишечника органическим веществом, которое затем возвращается в осадки. Очевидно, в этом состоит вклад организмов в биогеохимические циклы на дне моря Лаптевых.

Для количественной оценки накопления элементов биотой авторами предложено использовать биоаккумуляционный потенциал (БП) [7]. вещества который характеризует главное свойство живого продуцирование биомассы. БП оценивает способность организмов аккумулировать элементы, исходя из их содержания в организмах и биомассы последних: БП= $C_{3\pi}$ мкг г⁻¹/Биомасса, г м⁻² биотопа. Принимая во внимание, что функционирование макробентоса влияет на трансформацию органического вещества в осадках, мы рассчитали БП не только микроэлементов, но и Соог для наиболее массовых бентосных организмов Bivalvia и Ophiuroidea на полях метановых высачиваний и вне их. Согласно [8], на поле C-15 биомасса Portlandia arctica составляет 0.7 г м⁻², a Ophiocten sericeum – 7.2 г м⁻²; на фоновой станции 5624 биомасса O. sericeum в десять раз меньше (0.6 г м⁻²). На метановом поле C-15 в соответствии с содержанием элементов в целом теле и биомассой таксонов, популяция офиур аккумулирует каждый из микроэлементов многократно (до 40 раз) больше, чем на фоновой станции. При этом офиуры обладают значительно большим БП для всех элементов по сравнению с двустворками. Среди элементов значения БП варьируют в широких пределах: 5–288 мкг м⁻² для Ni, As, Ba, Cu, Ti, V, Mn и Zn. Максимальный БП определен для цинка (до 300 мкг Γ^{-2}). Для остальных элементов, в том числе токсичных Ag, Cd, Pb, Ві, Тһ и U, БП значительно более низкий – от <0.01 до 2 мкг м⁻².

Наиболее масштабную биоаккумуляцию два упомянутых таксона производят в отношении органического углерода, которая особенно выражена на метановом поле С-15. Здесь БП популяции офиур составляет 0.72 г С_{орг} м⁻² и портландии – 0.44 г С_{орг} м⁻², что соответствует почти двукратному превышению среднего содержания С_{орг} в офиурах (12.15% в среднем) над таковым в портландии. На фоновой станции 5624 офиуры накапливают существенно меньшее (почти в 10 раз) количество углерода в своей биомассе.

Наши данные позволяют впервые оценить роль бентосных организмов в аккумуляции не только химических элементов, но и органического углерода, а также сделать вывод о важном вкладе морских донных биосообществ в цикл углерода в морях Арктики. Таким образом, в соответствии с учением А.П. Лисицына о биодифференциации осадочного материала, донная фауна даже в суровом море Лаптевых выполняет функцию биологического фильтра, который задерживает и трансформирует химические элементы, включая потенциально токсичные тяжелые металлы.

Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства образования и науки РФ (тема № 0128-2021-0016), обработка материала и анализ данных выполнен при финансовой поддержке РНФ (грант № 19-17-00234-П).

Авторы благодарят А.А. Полухина и Н.А. Беляева за предоставление

данных по гидрохимии придонной воды и анализ углерода, А.Ю. Мирошникова – за литологическое описание и Д.Г. Борисова за гранулометрический анализ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисицын А.П. Потоки осадочного вещества, природные фильтры и осадочные системы «живого океана» //Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 1. С. 15–48.

2. Лисицын А.П. Биофильтры Северного Ледовитого океана // Система моря Лаптевых и прилегающих морей Арктики. Современное состояние и история развития / Отв. ред. Х. Кассенс, А.П. Лисицын, Й. Тиде и др. М.: Изд-во Московского ун-та, 2009. С. 31–80.

3.Сиренко Б.И., Денисенко С.Г., Дойбель Х., Рахор А. Глубоководные сообщества моря Лаптевых и прилежащих частей Арктического бассейна // Фауна и экосистемы моря Лаптевых и сопредельных глубоководных участков Арктического бассейна. Часть 1. Исследования фауны морей / отв. ред. Сиренко Б.И. СПб., 2004. Т. 54 (62). С. 28–73.

4. Sattarova V., Aksentov K., Astakhov A., Shi X., Hu L., Alatortsev A., Mariash A., Yaroshchuk E. Trace metals in surface sediments from the Laptev and East Siberian Seas: Levels, enrichment, contamination assessment, and sources // Mar. Pollut. Bullet. 2021. V. 173. 112997. doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112997. 5. Budko D.F., Demina L.L., Travkina A.V., Starodymova D.P., Alekseeva T.N. The Features of Distribution of Chemical Elements, including Heavy Metals and Cs-137, in Surface Sediments of the Barents, Kara, Laptev and East Siberian Seas // Minerals. 2022. V. 12. 328. doi.org/10.3390/min12030328.

6. Savvichev A.S., Rusanov I.I., Kadnikov V.V., Beletsky A.V., Zakcharova E.E., Samylina O.S., Sigalevich P.A., Semiletov I.P., Ravin N.V., Pimenov N.V. Biogeochemical activity of methane-related microbial communities in bottom sediments of cold seeps of the Laptev Sea // Microorganisms. 2023. V. 11 (250). doi.org/10.3390/ microorganisms11020250.

7. Демина Л.Л., Галкин С.В. Биоаккумуляция микроэлементов в организмах донных биогеоценозов окислительных и восстановительных обстановок океана: сходство и различие // Геохимия. 2018. № 6. С. 572–585. DOI: 10.7868/S0016752518060067.

8. Vedenin A.A., Kokarev V.N., Chikina M.V., Basin A.B., Galkin S.V., Gebruk A.V. Fauna associated with shallow-water methane seeps in the Laptev Sea // Peer J. 2020. V.8. e9018. http://doi.org/10.7717/peerj.9018.

Based on the materials collected within the framework of the program "Marine Ecosystems of the Siberian Arctic" in 69 cruise of research vessel "Akademik Mstislav Keldysh", a quantitative assessment for accumulation of As, Ba, Bi, Co, Cr, Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, Sc, Ti, Tl, Th, V, U, and Zn, as well as organic carbon, in the mass taxa of benthic organisms of the Laptev Sea in the methane seepage fields in comparison to reference areas was made. It was shown that in methane seepage fields, animals have the noticeable increased bioaccumulation potential for organic carbon and heavy metals and metalloids.

Демина Л.Л., Соломатина А.С., Стародымова Д.П., Лукьянова О.Н.

(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, e-mail: l_demina@mail.ru)

Аккумуляция микроэлементов зоопланктоном рода Copepoda разных размерных фракций в восточной части Карского моря осенью 2022 г.

Demina L.L., Solomatina A.S., Starodymova D.P., Lukyanova O.N.

(Shishov Institute of Oceanology of RAS, Moscow, e-mail: 1_demina@mail.ru) Element accumulation in different size fractions of the Copepoda zooplankton in the eastern Kara Sea in autumn 2022

Ключевые слова: Карское море, зоопланктон, биоаккумуляция, тяжелые металлы, мышьяк

На субмеридиональном разрезе в северо-восточной части Карского моря в копеподовом зоопланктоне рода Calanus установлены различия в уровнях концентрации Fe, As, V, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn и U в зависимости от размерной фракции особей. В наиболее мелкоразмерной фракции (<1-0.063 мкм) выявлены повышенные концентрации не только эссенциальных (Fe, Mn, Mo), но и потенциально токсичных (As, Cd, Cu, Sb, V, Zn) элементов. В этой фракции копепод концентрации Fe, Mn, V, Co и Zn заметно возрастают от северной части разреза к южной.

В соответствии с учением А.П. Лисицына о биоседиментации в океане, зоопланктон занимает центральную роль в передаче вещества и энергии по трофической цепи и создании вертикальных потоков осадочного материала [1]. Организмы зоопланктона выполняют важную геохимическую функцию по трансформации рассеянных частиц и концентрированию химических элементов, включая органический углерод [1, 2]. Высокое содержание органического углерода в арктическом зоопланктоне (от 44 до 59%) [3, 4] позволяет считать его основным агентом в транспорте органического вещества на дно морских бассейнов [2]. Зоопланктонные сообщества Карского моря фундаментально изучены российскими биоокеанологами [5-7 и др.]. Элементный состав зоопланктона в эстуарии р. Обь, на шельфе Карского моря и заливах восточного побережья архипелага Новая Земля всесторонне исследован в работах [4, 8]. В последние десятилетия климатические изменения привели к значительному сокращению ледового покрова, сделав возможным экспедиционные работы в недоступных ранее наиболее северных районах арктических морей [9].

В рамках программы «Морские экосистемы Сибирской Арктики», по материалам 89-2 рейса НИС «Академик Мсстислав Келдыш» получены предварительные результаты по накоплению биохимически важных

(эссенциальных) И потенциально токсичных тяжелых металлов металлоидов в массовых видах зоопланктона Copepoda Calanus glacialis и Calanus finmarchicus в разных размерных фракциях. Копеподы (20 проб) собраны с помощью сети Бонго с размером фильтрующей ячеи 500 мкм на одиннадцати станциях субмеридионального (восточного) разреза длиной около 600 км. Восточный разрез проходил вдоль 80-85° в.д. от 82.5° с.ш. (ст.7494) до 76.5° с.ш. (ст.7505) в пределах глубин от менее 100 м (в южной части) до 1000 м (в северной части). Концентрации Fe, As, V, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn и U в организмах зоопланктона были определены методами ИСП-МС и ААС. Концентрации Pb во многих пробах были ниже предела обнаружения (0.2 мкг/г). Контроль правильности анализа выполняли с помощью международного стандартного образца планктона CRM BCR-414

Анализу подверглись три фракции копеподы: L -> 5 мм, А -5-1мм, В -1-0.063 мм; средние концентрации для 11 станций представлены на рис. 1. Группа L включала массу наиболее крупных особей Calanus glacialis (>5 мм), группа А включала массу среднеразмерных особей Calanus glacialis (3.5-4 мм) и более мелких видов копепод Calanus finmarchicus (2-4 мм) и Metridia longa (3.5–4.2 мм), группа B – самые мелкие ювенильные стадии (1-0.063 мм) Calanus glacialis и Calanus finmarchicus. По характеру распределения между этими фракциями элементы объединяются в 2 группы. В первую группу входят Fe, V, Co, Mn, Cu, Zn, Mo, и Cd, повышенные концентрации которых определены в самой мелкой фракции В и самой крупной фракции L, а пониженные — в средней фракции A. Вполне закономерно накопление этих в основном эссенциальных элементов, необходимых в период интенсивного роста, в ювенильных копеподах. С другой стороны, высокие концентрации Fe, V, Co, Mn, Cu, Zn, Mo и Cd в наиболее крупных особях являются результатом долговременного их накопления в соответствии с установленной прямой зависимостью от возраста (размеров) полярных видов копеподы [10]. Элементы второй группы – Cr, Ni, As, Sb и U не показывают преимущественного накопления в той или иной размерной фракции копеподы.



Рисунок 1. Средние концентрации элементов в трех размерных фракциях

Copepoda Calanus glacialis, Calanus finmarchicus u Metridia longa: L -> 5MM, A - 5 - 1 MM, B - 1 - 0.063 MM.

Среди исследованных элементов Fe выделяется наиболее высокими концентрациями в копеподе (от 100 до 2000 мкг/г сух. в.). Известно, что накопление железа фитопланктоном является ключевым звеном в морском цикле Fe, поэтому вполне закономерны его высокие концентрации в растительноядном мезозоопланктоне. Следует отметить относительно высокие уровни концентрации As и V во всех трех фракциях и Zn в самой мелкой фракции — от 10 до 100 мкг/г сух.в., а также Sb и U (в среднем около 1 мкг/г сух. в.). Эти элементы имеют регламентируемые предельнодопустимые содержания в воде хозяйственного пользования. Таким образом. арктическим зоопланктоном концентрируются не только эссенциальные, но и потенциально токсичные элементы, что подтверждает установленную ранее неселективность накопления микроэлементов биотой.

Ha субмеридиональном разрезе в среднеразмерной фракции А зоопланктона (1-5 мм) уровни концентрации исследованных элементов различаются на 5 порядков величин (мкг/г сух. в.) — от 0.06 (Мо) до 600 (Fe) (рис. 2). Наиболее высокую вариабельность показывают Fe, As, V, Mn и U, содержания каждого из которых на разных станциях разреза изменяются в 5-20 раз. Это, по-видимому, связано с изменениями биотических и абиотических характеристик среды обитания на разных станциях разреза: первичной продукции, температуры, концентрации растворенного кислорода И биогенных элементов в воде. Эти факторы ΜΟΓΥΤ обусловливать разную степень биодоступности и биоаккумуляции этих элементов с переменной валентностью.



Рисунок 2. Пространственное распределение Fe и микроэлементов в мезозоопланктоне Copepoda Calanus glacialis и Calanus finmarchicus, Metridia

longa, среднеразмерная фракция *A* 1–5 мм, на субмеридиональном разрезе в Карском море от 82.5°с.ш. (ст. 7494) до 76.5°с.ш. (ст. 7505) осенью 2022 г.

Отметим синхронную изменчивость содержаний Fe, с одной стороны, и Cu, Cr, Ni, Cd и U, с другой. С пиковым содержанием Fe совпадают повышенные концентрации Cu, Cr, Ni, Cd и U на ст. 7499, и наоборот, минимуму Fe соответствуют пониженные концентрации тяжелых металлов на ст. 7500 (рис. 2). Уменьшение концентрации по разрезу с севера на юг демонстрирует сурьма. Пики Mn и U отмечаются в организмах из глубоководной северной части разреза (ст. 7494 и ст. 7495), кроме того, Mn демонстрирует еще один пик в мелководной южной части (ст. 7504).

На субмеридиональном разрезе исследовано соотношение концентраций элементов в копеподах *Calanus glacialis* и *Calanus finmarchicus, Metridia longa* двух размерных фракций— среднеразмерной A (1–5 мм) и мелкоразмерной B (0.063–1 мм) (рис. 3).



Рисунок 3. Соотношение концентраций элементов в двух размерных фракциях А и В мезозоопланктона Copepoda *Calanus glacialis* и *Calanus finmarchicus, Metridia longa* на субмеридиональном разрезе в Карском море от 82.5°с.ш. (ст. 7494) до 76.5°с.ш. (ст. 7505). Фракции: *A* – от 1 до 5 мм, *B* – от 0.063 до 1 мм.

Общего тренда в соотношении элементов во фракциях *A* и *B* на разрезе не просматривается. Выделяется группа Fe, V, Co, Zn и Mn, концентрации которых в мелкоразмерной фракции *B* копеподы заметно возрастают от северной части разреза к южной (рис. 3), где вклад этой фракции составляет до 90% суммарного содержания этих тяжелых металлов. Преимущественное накопление в мелкоразмерной фракции *B* также характерно для As и Cd – в среднем 62% и 69% соответственно, но изменение соотношения не столь очевидно, как в случае Fe, V, Co, Zn и Mn. Уран примерно одинаково распределяется между фракциями *A* (54%) и *B* (46%) по всему разрезу (рис. 3).

Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства образования и науки РФ (тема № 0128-2021-0016), обработка материала и анализ данных выполнен при финансовой поддержке РНФ (грант № и 19-17-00234-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисицын А.П. Потоки осадочного вещества, природные фильтры и осадочные системы «живого океана» // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 1. С. 15–48.

2. Лисицын А.П. Биофильтры Северного Ледовитого океана // Система моря Лаптевых и прилегающих морей Арктики. Современное состояние и история развития / Отв. ред. Х. Кассенс, А.П. Лисицын, Й.Тиде. М.: Изд-во Московского унта, 2009. С. 31–80.

3. Conover R.J., Huntley M. Copepods in ice-covered seas: distribution. adaptations to seasonally limited food. metabolism. growth patterns and life cycle strategies in polar seas // J. of Marine Systems. 1991. V. 2. P. 1–41.

4. Лобус Н.В. Элементный состав зоопланктона Карского моря и заливов восточного побережья Новой Земли // Океанология. 2016. Т. 56. № 6. С. 890–900.

5. Арашкевич Е.Г., Дриц А.В., Пастернак ЕА.Ф., Флинт М.В., Демидов А.Б., Амелина А.Б., Кравчишина М.Д., Суханова И.Н., Щука С.А. Распределение и питание растительноядного зоопланктона в море Лаптевых // Океанология. Т. 58. № 3. С. 404–419.

6. Экосистема Карского моря – новые данные экспедиционных исследований. Материалы научной конференции 27–29 мая 2015 г. М.: Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, 2015. 320 с.

7. Дриц А.В., Никишина А.Б., Семенова Т.Н. и др. Пространственное распределение и питание массовых видов зоопланктона в эстуарии реки Обь // Океанология. 2016. Т. 56. № 3. С. 414–428.

8. Лобус Н.В., Дриц А.В., Флинт М.В. Концентрирование химических элементов доминирующими видами копепод в эстуарии реки Обь и на прилежащем шельфе Карского моря // Океанология. 2018. Т. 58. № 3. С. 431–442.

9. Флинт М.В., Поярков С.Г., Римский-Корсаков Н.А., Мирошников А.Ю. Экосистемы морей Сибирской Арктики – 2018 (72 рейс научно-исследовательского судна «Академик Мстислав Келдыш») // Океанология. 2019. Т. 59. № 3. С. 506–509.

10. Zauke, G. P. and Schmalenbach, I. Heavy metals in zooplankton and decapod crustaceans from the Barents Sea // Science of the Total Environment. 2005. V. 359. № 1. P. 283–294. doi: 10.1016/j.scitotenv. 2005.09.002.

Within the framework of the program "Marine Ecosystems of the Siberian Arctic" based on materials of t89-2 cruise of research vessel "Akademik Mstislav Keldysh", data on the heavy metal distribution were obtained on the submeridional transect in the northeastern Kara Sea. Some differences in the concentrations of Fe, As, V, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn, and U were found for the copepod zooplankton Calanus depending on the size fraction of individuals. In the smallest fraction (<1-0.063 μ m), the increased concentrations of not only essential (Fe, Mn, Mo), but also potentially toxic (As, Cd, Cu, Sb, V, Zn) elements were revealed. In this fraction of copepods, the concentrations of Fe, Mn, V, Co and Zn increase markedly from the north to the south part of the transect.

Дубинин А.В.¹, Дубинина Е.О.²

(¹Институт океанологии им.П.П.Ширшова РАН, г.Москва, e-mail: <u>dubinin_av@mail.ru;</u>²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г.Москва)

Эволюция состава сероводородной зоны Черного моря по изотопным данным серы сульфата и сульфида Dubinin A.V.¹, Dubinina E.O.²

(¹Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow; ²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow)

Evolution of the Black Sea anoxia according to sulfur isotopic data of sulfate and sulfide

Ключевые слова: сульфат, сероводород, аноксия, сульфатредукция, Черное море

На основании изотопно-массовой балансовой модели, построенной с учетом изотопного состава серы сульфата и сульфида, определена средняя скорость сульфатредукции, время пребывания сульфата и сульфида, продукция сульфида и время формирования наблюдаемого состава сульфата и сульфида в придонном конвективном слое Черного моря.

Аноксия в воде Черного моря – наиболее заметная черта его современного состояния. Известен возраст начала появления сероводорода в воде Черного моря, который получен на основании изучения донных отложений. По данным радиоуглеродного метода определения абсолютного возраста появление сероводорода (наступления аноксии) в воде Черного моря произошло 7540±130 лет назад [1].

Черное море, как любой бассейн с бескислородными условиями, стратифицирован по плотности. Стратификация мешает проникать кислороду в глубинные слои моря, что приводит к его исчерпанию уже на глубине 90 м в центре моря. Ниже и до дна (глубина примерно 2200 м) располагается слой, с постепенно возрастающими концентрациями сероводорода [2]. Максимальная концентрация сероводорода в воде Черного моря обнаружена в придонной части и равна 380±5 мкМ. Сероводород возникает путем бактериального восстановления морского сульфата при окислении органического вещества. В результате этого процесса уменьшается концентрации сульфата в придонном слое на $3\pm1\%$, а его изотопный состав серы становится обогащенным тяжелым изотопом $(\delta^{34}S = 23\%)$ [3] относительно исходного сульфата Мирового океана $\delta^{34}S =$ 21‰, где δ^{34} S_{образец} = {(³⁴S/³²S)_{образец}/(³⁴S/³²S)_{VCDT} - 1}×1000, a VCDT - Vienna Canvon Diablo Troilite.

Бактерии сульфатредукторы для минимизации энергетических затрат преимущественно восстанавливают сульфат с изотопно-легкой серой. По этой причине возникающий сероводород имеет в своем составе больше легкого изотопа серы (δ^{34} S = -40.6‰).

Стратификация воды в Черном море нарушается в придонной части за счет конвективных процессов благодаря нагреву геотермальным теплом со дна бассейна. Образующая конвективная ячейка в воде имеет толщину порядка 400 м, а сам слой получил название придонного конвективного слоя. Конвективное перемешивание нарушило стратификацию вод моря и распределению привело к однородному гидрофизических и температуры, гидрохимических параметров: солености, щелочности, концентрации сульфатов и сульфидов. Данные по изотопному составу серы в сульфате и сульфиде также показали, что их распределение однородно.

В представленной работе на основании построенной изотопно-массовой модели, используя данные по изотопному составу серы сульфата и сульфида, впервые определены средние скорости сульфатредукции в придонном конвективном слое. Решение этой задачи дало возможность оценить время формирования глубинных морских вод Черного моря, время пребывания в придонном слое Черного моря сульфата и сероводорода, а также рассчитать количество сероводорода, производимого ежегодно в глубинных слоях Черного моря [4].

Изотопно-массовая балансовая построена, модель исходя ИЗ предположения, что поступающий сульфат в Черное море имеет изотопный состав равный таковому для Средиземного моря и Мирового океана +21‰ относительно стандарта VCDT. В Черном море сульфат подвергается восстановлению, при этом теряя часть своей концентрации и легкий изотоп серы. Предполагая, что этот процесс пришел в настоящее время к стационарному состоянию, было рассчитано время его формирования. В результате было показано, что изотопный состав серы сульфата и его концентрация постоянны в глубинных слоях Черного моря уже 3300 лет (рис. 1). Концентрация сероводорода достигла постоянной величины (380 ± 5 мкМ) много позднее, через 5700 лет (рис. 2). Возраст сульфата (время пребывания) в глубинной части Черного моря равен 1390 лет, что почти в 1.5 раза больше, чем у сероводорода (946 лет). Это связано с тем, что часть сероводорода используется в придонных слоях для формирования пирита в турбидитах – лавинообразных потоках осадочного вещества кромки шельфа.

Представленная модель не использует данные о возрасте аноксии в Черном море (примерно 7500 лет). Полученный возраст формирования современного состояния Черного моря его не превышает, свидетельствуя об отсутствии противоречия с известным временем начала аноксии. Результаты модели позволили рассчитать скорость восстановления сульфата и количество сульфида, ежегодно производимого в придонном конвективном слое Черного моря. Средняя скорость восстановления сульфата за весь период существования аноксии составила 1.1±0.1 нмоль л⁻¹ день⁻¹. Такая скорость приводит к появлению 0.78 млн. т год⁻¹ сероводорода.

из них 0.52 млн. т год⁻¹ покидает придонный конвективный слой благодаря вертикальной адвекции морской воды, 0.26 млн. т год используется для пиритизации турбидитов в самом придонном конвективном слое.







Рисунок 2. Рост концентрации сероводорода после наступления аноксии в придонном конвективном слое Черного моря в зависимости от времени.

Концентрация сероводорода достигла наблюдаемой в настоящее время спустя 5700 лет и с тех пор остается неизменной 380 ± 5 мкМ. Показано изменение концентрации сероводорода в случае отсутствия (J = 0) и при его реальном расходовании (J = 0.26 млн. т год⁻¹) на пиритизацию турбидитовых отложений.

Авторы признательны своим коллегам Бережной Е.Д., Демидовой Т.П., Кокрятской Н.М., Римской-Корсаковой М.Н. и Коссовой С.А. за их помощь в отборе и анализе образцов.

Данная работа выполнена при поддержке РНФ, проект 23-27-00355 и за счет госзадания ИО РАН №FMWE-2021-0004 и ИГЕМ РАН №FMMN-2021-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jones, G.A., Gagnon, A.R. Radiocarbon chronology of Black Sea sediments. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers. 1994. V. 41. P. 531–557. https://doi.org/10.1016/0967-0637(94)90094-9

2. Murray, J.W., Top, Z., Özsoy, E. Hydrographic properties and ventilation of the Black Sea. Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers, Black Sea Oceanography: Results from the 1988 Black Sea Expedition. 1991. V. 38. P. S663–S689. https://doi.org/10.1016/S0198-0149(10)80003-2

3. Dubinin, A.V., Dubinina, E.O., Demidova, T.P., et al. Stable isotope evidence for the Bottom Convective Layer homogeneity in the Black Sea // Geochemical Transactions. 2014. V. 15. 3. https://doi.org/10.1186/1467-4866-15-3

4. Dubinin A.V., Dubinina E.O. Isotopic constraints on the sulfur cycle of the Bottom Convective Layer in the Black Sea // Chemical Geology. 2023. V. 630. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121491

Based on the isotope-mass balance model, constructed taking into account the isotopic composition of sulfur in sulfate and sulfide, the average rate of sulfate reduction, residence time of sulfate and sulfide, sulfide production and the formation time of the observed composition of sulfate and sulfide in the bottom convective layer of the Black Sea were determined.

Зологина Е.Н.

(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: zologekaterina@gmail.com)

Межгодовые вариации молибдена и вольфрама на границе кислородных и сероводородных вод Черного моря Zologina E.N.

(Shirshov Inctitute of oceanology RAS, Moscow)

Interrannual variations of molybdenum and tungsten at the boundary of oxygen and hydrogen sulfide waters of the Black Sea

Ключевые слова: молибден, вольфрам, гидрохимия, геохимия, Черное море.

Молибден и вольфрам имеют близкие химические свойства, но их поведение при смене окислительно-восстановительных условий сильно различается. Мониторинг в течение 7 лет исследуемых микроэлементов показал, что профиль распределения W не меняется. С 2016 по 2021 года высокие значения концентраций Мо на границе сероводородных вод смещаются в более глубокие горизонты, т.е. происходит менее резкое снижение его концентраций с глубиной.

Молибден является важнейшим индикатором анаэробных условий в палеоокеане, так как в восстановительной сульфидной среде образует тиомолибдаты и сорбируется на взвешенных сульфидах железа и/или органическом веществе, накапливаясь в осадках. Черное море крупнейший сероводородный бассейн. Его характерной особенностью является существование на границе окисленных и восстановленных вод субокислительного слоя толщиной до 50 м, в котором концентрации кислорода и сероводорода крайне низки, но присутствуют в заметных количествах взвешенные оксигидроксиды Mn и Fe [1]. За счет растворения и образования оксигидроксидов на границе окисленных и восстановленных вод происходит транспорт микроэлементов в пределах субокислительной Целью исследования 30НЫ. было изучение распределения молибдена и вольфрама на границе окисленных и восстановленных вод Черного моря, выявление возможных долговременных трендов в их вариациях.

Пробы воды для исследований были отобраны в рейсах МНИС «Ашамба» пластиковыми батометрами Нискина в июле 2016–2022 гг. на станции с координатами 44.489° с.ш., 37.869° в.д.и глубиной дна 1200 м, расположенной в 7 милях от Голубой бухты г. Геленджика. Гидрофизические измерения выполнялись СТD-зондом «Sea Bird 19plus» (Sea-Bird Electronics, Inc.). Перед определением пробу воды фильтровали через фильтр с размером пор 0.45 мкм и подкисляли азотной кислотой до pH=2. Затем элементы концентрировали методом твердофазной экстракции с 8-оксихинолином в подготовленных колонках CHROMABOND C18ec (6 мл/1000 мг, Macherey- Nagel). Элементный анализ проводили методом ИСП-МС [2].

Наблюдения в течение 7 лет показали, что профиль распределения вольфрама в водной толще Черного моря относительно солености постоянен в пределах погрешности анализа (рисунок). В вертикальном профиле молибдена видно, что высокие значения концентрации смещаются из верхней части сероводородной зоны в область более глубоких горизонтов. Если в 2016 г. концентрации Мо начинали убывать при значениях солености 21.16 епс, что соответствует глубине 180 м, то в 2021 - при значении солености 21.75 епс (глубина 301 м). В 2022 г. распределение Мо вернулось к значениям 2017 года, и он убывал при 21.47 епс (глубина 201 м). Мо образует нерастворимые тиомолибдаты при концентрациях сероводорода от 13-15 мкмоль/л, которые сорбируются на оксидах железа или органическом веществе, поэтому с глубиной концентрации растворенного молибдена существенно уменьшаются (рисунок). Граница появления сероводорода варьирует по глубине во времени. Мы полагаем, что менее резкая убыль молибдена является откликом на изменение границы сероводородной зоны. С 2019 по 2021 гг. сероводород при концентрациях от 13 до 15 мкмоль/кг появляется на горизонтах ниже 180 м, поэтому концентрации Мо убывают на более глубоких горизонтах.

Работа выполнена в рамках госзадания ИО РАН проект FMWE-2021-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Murray J. W., Yakushev E. The suboxic transition zone in the Black Sea // Past and Present Water Column Anoxia. 2006. P. 105–138.

2. Римская-Корсакова М.Н., Бережная Е.Д. Дубинин А.В. Определение молибдена, вольфрама и ванадия в воде Атлантического океана методом ИСП-МС после концентрирования твердофазной экстракцией с 8-оксихинолином // Океанология. 2017. Т. 57. № 4. С. 587–596.

Molybdenum and tungsten have a number of similar properties, but their behavior at the boundary of redox conditions is different. Monitoring of the studied trace elements for 7 years showed that the distribution profile of W does not change. From 2016 to 2021, high Mo concentrations at the boundary of hydrogen sulfide waters shift to deeper horizons, i.e. there is a less sharp decrease of molybdenum concentration in depth.


Рисунок. Межгодовое распределение температуры и концентраций Мо и W на исследуемой станции Черного моря.

Киль А.О.¹, Семенов П.Б.¹, Шатрова Е.В.¹, Лодочникова А.С.¹, Сергеев А.Ю.², Пономаренко Е.П.³, Ковалева О.А.², Пугачева Т.Л.^{3, 4}, Дорохов Д.В.³

(¹ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана имени академика И.С. Грамберга», г. Санкт-Петербург, e-mail: kil_anya@bk.ru; ²ΦГБУ «Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского», г. Санкт-Петербург; ³Институт океанологии им. П.П. Ширшова, г. Москва, ⁴Балтийский федеральный университет им. И. Канта, г. Калининград)

Геохимические особенности раннего диагенеза газонасыщенных осадков Финского залива (Балтийское море)

Kil A.O.¹, Semenov P.B.¹, Shatrova E.V.¹, Lodochnikova A.S.¹, Sergeyev A.Yu.², Ponomarenko E.P.³, Kovaleva O.A.², Pugacheva T.L.^{3,4}, Dorokhov D.V.³

(¹FGBU "Academician I. S. GRAMBERG All-Russia Scientific Research Institute for Geology and Mineral Resources of the Ocean", St. Petersburg; ²FGBU "A.P. Karpinsky Russian Geological Research Institute", St. Petersburg; ³Shirshov Institute of Oceanology of Russian Academy of Sciences, Moscow, ⁴Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad)

Geochemical features of early diagenesis in gas-saturated sediments of the Gulf of Finland (Baltic Sea)

Ключевые слова: метан, диоксид углерода, сульфат

В работе/исследовании рассматриваются биогеохимические процессы раннего диагенеза в газонасыщенных донных осадках Финского залива. В шести отобранных кернах изучается распределение метана и других углеводородных газов, диоксида углерода, сульфата. По данным молекулярного состава газовой смеси определен генезис метана, а также выявлены признаки его окисления/фракционирования. Оценивается роль сульфат редукции в ограничении эмиссии метана. Характер распределения проанализированных компонентов в опробованных обстановках газонасыщенных осадков, а также в фоновой обстановке (негазонасыщенные позволяет выявить специфику биогеохимических осалки) процессов приблизительно оценить роль окисления метана в раннем диагенезе поверхностных донных осадков опробованных станций на акватории Финского залива.

Пробы газовой фазы и поровой воды осадков были отобраны в результате 2-х экспедиций: осенью 2022 г. на ПС «Академик Сергей Вавилов» и весной 2023 г. на НИС «Академик Борис Петров». Станции пробоотбора расположены в восточной части Финского залива (рис. 1). По данным сейсмического профилирования сверхвысокого разрешения пять из изученных станций находятся в зоне газонасыщенных осадков (АСВ-43,

АСВ-51, АБП-23-46, АБП-23-47 и АБП-23-62) и одна станция выделяется как фоновая – АСВ-46.



Рисунок 1. Расположение станций отбора колонок осадков

Метан составляет > 98% смеси углеводородных газов (УВГ) в газовой фазе донных осадков на всех станциях. В порядке убывания медианных концентраций метана в кернах станции образуют следующий ряд: 7,11 ммоль/л (АСВ-43), 5,08 ммоль/л (АБП-23-62), 4,13 ммоль/л (АБП-23-47), 3,07 ммоль/л (АСВ-51), 2,96 ммоль/л (АБП-23-46) и 4,71·10⁻⁴ ммоль/л (АСВ-46).

Этилен (C_2H_4) демонстрирует самые высокие концентрации среди УВГ ряда C_2 + в осадках станций АСВ-43, АСВ-51 и АБП-23-47. Появление C_2H_4 в газовой смеси диагенетических донных осадков говорит о высокой интенсивности микробного диагенеза [1, 2].

Профили концентраций метана и сульфата в осадках станций газонасыщенных зон демонстрируют характерные противоположные тренды, связанные с анаэробным окислением метана, сопряженным с восстановлением сульфата в сероводород (рис. 2). На графиках можно выделить сульфат-метан транзитные зоны (СМТЗ), приуроченные к поддоным глубинам 20–30 см. «Фоновая» станция АСВ-46, расположенная вне зоны газонасыщенности, демонстрирует отсутствие градиентов концентрации метана и сульфата в разрезе.

На диаграмме (рис. 3) заметны общие тенденции изменения молекулярного состава углеводородных газов в изученных обстановках. Четко выделяется группа аномальных образцов: АСВ-43, АСВ-51, АБП-23-46, АБП-23-47 и АБП-23-62. К этой группе относятся все пробы, отобранные из газонасыщенных зон. Суммарные значения концентраций УВГ в паровой фазе донных осадков превышают 20000 ррт. Все аномальные образцы характеризуются значениями индекса влажности (ΣС₂-

 $C_5/\Sigma C_1-C_5$) менее 0.3%, что свидетельствует о микробном генезисе метана [1]. Область диаграмме, объединяющая относительно на низкие концентрации метана и повышенные значения индекса влажности УВГ, характеризует фракционированную газовую смесь, претерпевшую селективное удаление метана вследствие его анаэробного окисления (AOM). К этой области принадлежит «фоновая» станция ACB-46, где концентрации метана примерно на 4 порядка ниже, чем в осадках остальных станций.



Рисунок 2. Вертикальные профили распределения концентраций метана и сульфата в осадках



Рисунок 3. Диаграмма молекулярного состава УВГ С₁-С₅ (по Abrams, 2005 [1] с изменениями)

Концентрации диоксида углерода (CO₂) также увеличиваются с глубиной на станциях, находящихся в газонасыщенных зонах (рис. 4). Это может указывать на прогрессирующую минерализацию органического вещества в ходе раннего диагенеза вследствие анаэробных окислительновосстановительных процессов.



Рисунок 4. Распределение концентраций диоксида углерода

Другим источником CO₂ над зоной метаногенеза может быть анаэробное окисление метана с участием SO₄ или Fe₂O₃. CO₂ также образуется в результате ацетокластического метаногенеза (CH₃COO⁻ + H⁺ \rightarrow CH₄ + CO₂), который может протекает в относительно обедненных сульфатами обстановках морских эстуариев. Значительно более низкие концентрации СО₂ (~в 7 раз) в донных осадках фоновой станции АСВ-46 позволяют предположить, что метан и диоксид углерода образуются совместно в результате микробного диагенеза, и уровень СО2 не ограничивает местный метаногенез. но CO₂ сопровождать метан может как продукт ацетокластического метаногенеза.

Благодарности. Отбор материала и литологический анализ выполнены в рамках ГЗ (No FMWE-2021-0012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abrams M.A. Significance of hydrocarbon seepage relative to petroleum generation and entrapment // Marine and Petroleum Geology. 2005. V. 22. № 4. P. 457–477.

2. Whiticar M.J. The biogeochemical methane cycle // Hydrocarbons, oils and lipids: Diversity, origin, chemistry and fate. 2020. P. 669–746.

Data for this thesis were obtained during 2 expeditions: in the fall of 2022 on the R/V "Akademik Sergei Vavilov" and in the spring of 2023 on the R/V "Akademik Boris Petrov". The work deals with biogeochemical processes of early diagenesis in gassaturated bottom sediments of the Gulf of Finland. Distribution of methane and other hydrocarbon gases, carbon dioxide, and sulfate is studied in six selected cores. The data on the molecular composition of the gas mixture is used to determine the genesis of methane, as well as to indicate its oxidation/fractionation. The role of sulfate reduction in limiting methane emission is evaluated. The information about the nature of the analyzed components distribution in the sampled conditions of gas-saturated sediments, as well as in the background conditions (non-gas-saturated sediments) will allow to reveal the specificity of biogeochemical processes and to estimate approximately the role of methane oxidation in the early diagenesis of the surface bottom sediments of the sampled stations in the Gulf of Finland.

Кокрятская Н.М., Лосюк Г.Н.

(Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова УрО РАН, г. Архангельск, e-mail: <u>nkokr@yandex.ru</u>)

Геохимия донных осадков озера Могильного (о. Кильдин, Баренцево море)

Kokryatskaya N.M., Losyuk G.N.

(N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk)

Geochemistry of bottom sediments of Lake Mogilnoye (Kildin Island, Barents Sea)

Ключевые слова: меромиктическое озеро, донные осадки, органическое вещество, реакционноспособное железо, соединения восстановленной серы.

Получены новые данные о распределении соединений восстановленной серы во взаимосвязи с содержанием органического вещества и реакционноспособного железа в кернах донных осадков, отобранных в разных частях акватории реликтового меромиктического озера Могильное (о. Кильдин Баренцево море).

Озеро Могильное (69°19'11" N, 34°20'55" E), расположенное на острове Кильдин в Баренцевом море – уникальный гидрологический памятник природы федерального значения. Оно является остатком морского залива, отделившегося от моря около полутора тысяч лет назад каменной перемычкой, но до сих пор сохраняет подземную связь с морем. Озеро самую длительную историю изучения Могильное имеет среди меромиктических озер России, за прошедшие почти 140 лет проведено несколько комплексных экспедиций, результаты которых обобщены в ряде монографий, например [1-3]. В июне 2019 г. мы принимали участие в экспедиционных комплексных работах на этом водоеме в ходе выполнения проекту РГО «Колыбельная исследований по трескового озера. Документация экосистемы озера Могильного (о. Кильдин, Баренцево море)». Во всех характерных для меромиктического водоема слоях были выявлены изменения, наиболее тревожным из которых явилось поднятие границы сероводородного слоя, и увеличение концентрации сероводорода по сравнению с данными начала 2000-х годов [4, 5]. В ходе этой экспедиции в разных частях акватории озера были отобраны керны донных отложений (рисунок) результаты, изучения которых представлены в данной работе.

Для отбора проб использована ударная прямоточная грунтовая трубка (Aquatic Research Instruments: <u>http://www.aquaticresearh.com</u>) с внутренним диаметром 50 мм, длиной 60 см. Всего отобрано три колонки донных отложений с глубины 16, 10 и 7,8 м. Длина кернов от 18 до 23 см, ниже залегает плотный грунт, отобрать который не представлялось возможным. Дискретность отбора 5 см. Гранулометрический состав донных отложений

определяли в соответствии с методикой [6]; содержание общего и органического углерода и азота на анализаторе элементного состава EuroEA3000 (Eurovector, S.p.A., Италия); формы реакционноспособного железа – по методике [7], различные соединения серы методом систематического фазового анализа [8].



Рисунок. Схема расположения станций.

Особенностью осадков оз. Могильного является жидкая хлопьевидная консистенция верхних слоев и дальнейшее их уплотнение по мере погружения. Верхние 10 см кернов представлены обводненным темносерым илом, а нижние слои – плотная песчаная фракция; влажность образцов уменьшалась от 81.8-93.6 до 33.2-35.6% от верхних горизонтов отложений к нижним. Можно отметить наличие взаимосвязи между количеством пелитовой фракции и влажностью осадков с коэффициентом корреляции г = 0.85 (при n=13), особенно ее наиболее тонкой фракции (< 0.001 мм), для которой г = 0.92. Распределение гранулометрических фракций в поверхностном слое отложений по акватории озера подчиняется закону механической дифференциации – наиболее мелкодисперсные фракции концентрируются на глубоком удаленном от берега участке [9].

Содержание органического вещества, оцененное по количеству органического углерода (C_{opr}), изменялось от 2.0–4.2% (здесь и далее все концентрации даны в расчете на сухой осадок) в поверхностных илистых горизонтах до 1.0–1.7% в нижних более песчанистых слоях. Полученные значения близки к данным, приведенным в работе [10] для объединенного верхнего слоя отложений. Низкие величины соотношения C_{opr}/N_{opr} (в

среднем 5) в донных отложениях озера Могильное позволяют предположить значительную планктоногенную долю в составе органического вещества.

Общее содержание реакционноспособного (наиболее активного в процессах диагенеза) железа близко во всех трех колонках. Его максимальное содержание отмечено в илистых поверхностных слоях отложений (1.62–2.86%), что в целом не превышает величин валового содержания железа в верхнем слое отложений о. Могильное, приведенных в работе [10]. При этом в его составе преобладала окисленная составляющая (доля трехвалентного железа в составе реакционноспособного достигала 79–89%). По мере погружения в осадок и нарастания в них доли песчаной фракции количество Fe_{peakq} уменьшалось в 2–5 раз (0.52–0.73%), а в его составе преобладала более восстановленная форма (61–66% от Fe_{peakq}). Распределение Fe_{peakq} в исследованных осадках тесно связано с их влажностью (r = 0.84), количеством наиболее тонкой части пелитовой фракции (r = 0.81) и содержанием C_{opr} (r = 0.74, при n=13).

донных Известно, что в осадках В результате деятельности сульфатредуцирующих бактерий в бескислородных условиях илет образование сероводорода, который трансформируется в ряд различных по устойчивости соединений восстановленной серы. а именно кислоторастворимого моносульфида серы (гидротроилит), пирита. элементной серы и серы, связанной с органическим веществом [11]. Содержание общей восстановленной серы (ΣS_{H2S}), представляющей собой сумму этих четырех основных форм восстановленной серы в донных отложениях, в осадках оз. Могильного изменялось от 0.25 до 1.00%, при среднем количестве 0.45%. Ее максимальное содержание приурочено к обогащенным органическим веществом поверхностным горизонтам осадков. По мере погружения в их толщу количество ее или уменьшалось глубоководных станциях) или оставалось (на более практически неизменным. Во всех случаях в составе ΣS_{H2S} преобладающей формой был пирит, что косвенно свидетельствует об активном протекании в отложениях о. Могильное процесса бактериальной сульфатредукции. Можно отметить, что полученное распределение форм восстановленной серы в донных осадках озера Могильного аналогично данным для верхних слоев морских осадков с микроаэрофильными условиями, хотя в абсолютных значениях их концентрации невелики [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дерюгин К.М. Реликтовое озеро Могильное (остров Кильдин в Баренцовом море) // Труды Петергофского естественно-научного института. 1925. № 2.

2. Реликтовое озеро Могильное / Ред. Гуревич В.И., Цееб Р.Я. Л.: Наука, 1975. 298 с.

3. Реликтовое озеро Могильное (исследования 1997–2000 гг.). Мурманск: Изд-во ПИНРО, 2002. 164 с.

4. Краснова Е.Д., Стрелков П.П. Меньшакова М.Ю. Научный отчет по проекту Русского географического общества «Колыбельная трескового озера. Документация экосистемы озера Могильного (о. Кильдин, Баренцево море)», М., 2019. С. 103.

5. Лосюк Г.Н., Кокрятская Н.М., Василенко А.Н., Воронов Д.А., Ефимов В.А., Краснова Е.Д. Прогрессирующее сероводородное заражение озера Могильного по данным экспедиции 2019 года // Геология морей и океанов: Материалы XXII международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Т. III. М.; ИО РАН, 2019. С. 175–178.

6. МИ № 88-16365-010-2017 «Донные отложения водоемов. Определение гранулометрического состава ситовым и пипеточным методами» Введена 26.12.2017. Архангельск, 2017. 12 с.

7. Соколов В.С. Химический анализ морских осадков / Под ред. Э.А. Остроумова. М.: Наука, 1980. С. 28–42.

8. Волков И.И., Жабина Н.Н. Методы определения различных соединений серы в морских осадках // Химический анализ морских осадков / Под ред. Э.А. Остроумова. М.; Наука, 1980. С. 5–27.

9. Вахрамеева Е.А., Лосюк Г.Н. Основные характеристики состава донных отложений реликтового озера Могильное (о. Кильдин, Баренцево море) // Геология морей и океанов: Материалы XXII международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Т. П. М.: ИО РАН, 2021, С. 194–198.

10. Емельянов Е.М., Кравцов В.А., Тарасов Г.А. Основные черты состава донных осадков анаэробного озера Могильного //Океанология. 2010. Т. 50. № 3. С. 440–457.

11. Волков И.И. Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 272 с.

New data have been obtained on the distribution of reduced sulfur compounds in relation to the content of organic matter and reactive iron in bottom sediment cores sampled in different parts of the water area of the relict meromictic lake Mogilnoye (Kildin Island, Barents Sea).

Колючкина Г.А.¹, Беляев Н.А.¹, Любимов И.В.¹, Ананьева М.С.¹, Данилова Н.А.²

(¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А.Тимирязева, Москва, e-mail: <u>kolyuchkina.ga@ocean.ru</u>)

Поставка моллюсками карбонатного углерода в донные осадки северо-восточного шельфа Черного моря Kolyuchkina G.A.¹, Belyaev N.A.¹, Lyubimov I.V.¹, Ananeva M.S.¹, Danilova N.A.²

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow, Russian State Agrarian University -Moscow Timiryazev Agricultural Academy, Moscow)

Supply of inorganic carbon by mollusks to bottom sediments of the northeastern shelf of the Black Sea

Ключевые слова: цикл углерода, карбонатный углерод раковин, шельф, моллюски, Черное море

Проведена количественная оценка потока раковинного материала двух видов моллюсков в донные осадки прибрежной части шельфа северо-восточного сектора Черного моря в 2015–2022 гг. Оценены биомассы материала раковин *Chamelea gallina* и *Lucinella divaricata* и удельная биомасса карбоната на единицу дна. Показано, что крупноразмерный долгоживущий вид с толстостенной раковиной имел преимущество в поставке карбонатного углерода в донные осадки перед короткоживущим и мелкозмерным видом.

В результате своей жизнедеятельности моллюски ежегодно могут поставлять в донные осадки от 30 до 70% своей биомассы, из которых 95–99% оставляет неорганический карбонат [1]. В Черном море эти организмы населяют пояс глубин от уреза воды до глубин 100-120 м вдоль всего побережья и являются доминантами по биомассе [2]. Целью исследования является получение оценки массы карбонатного углерода ежегодно поступающего в донные осадки прибрежной зоны шельфа Черного моря в результате жизнедеятельности двух видов двустворчатых моллюсков, принципиально отличающихся по жизненной стратегии – короткоживущего мелкоразмерного вида *Lucinella divaricata* (L.), 1958 и долгоживущего крупноразмерного – *Chamelea gallina* (L.), 1958.

В ходе проведения ежегодных исследований в ходе экспедиций ИО РАН "Черное море" в летний период (июнь–июль) 2015–2022 гг. в районе бух. Инал на глубине 10 м (рисунок) были собраны пробы макрозообентоса дночерпателем Океан с площадью раскрытия 0.1 м² (в трех повторностях на станцию). Пробы промывали на сите с ячеей 0.5 мм и фиксировали нейтральным 4% формалином на морской воде, а затем хранили в 70% спирте. Определяли численность и сырую биомассу моллюсков с точностью



Для двух видов-доминантов ежегодно проводили оценку размерной структуры популяций. Дополнительно в 2023 г. были проведены оценка соотношения содержания раковинного материала в общей сырой и сухой массе тела моллюсков и измерение биомасс ювенильных особей этих видов. Для этого отбирали живых особей, проводили удаление мантийной жидкости и проводили взвешивание на торсионных весах (с точностью 0.0001 г) раковины и мягких тканей отдельно. Затем высушивали их при температуре 80°С до постоянного веса и проводили повторное взвешивание. Определяли характер зависимости индивидуальной сырой массы моллюсков от длины раковины.

Оценку поставки карбонатного материала проводили с использованием двух подходов на основании анализа многолетней динамики изменений биомассы, численности и динамике размерной структуры популяции. Первый основан на предположении, что каждый год отмирает N_a особей:

$N_{\alpha} = (N_{t \nu \nu 0} - N_{1}) + \sum_{t=2}^{n} (N_{t}/\alpha).$

где N_{juv0} – численность ювенильных особей в предыдущий год, N_I – численность особей второй когорты (1+) в год наблюдения, N_i – численность особей разных когорт (от второй до *a*-той) в год наблюдения, *a* – наибольшее количество когорт в исследованный период.

Второй – по методу Бойсен-Йенсена [3]. Убыль рассчитывали, принимая, что уменьшение численности за год линейно и что средняя масса элиминированных особей равна средней массе особей в популяции в тот же период:

 $N_e = N_1 - (N_2 - N_{ztup}),$

где N₁-численность особей в первый год, N₂ – численность особей во 2й год, N_{2juv} – численность ювенильных особей во 2 год.

Тогда элиминированная биомасса оставляет:

 $B_e = \sum_{l=1}^{n} (0.5 \cdot (W_2^l + W_1) \cdot N_e),$

Где W_2' – средний вес взрослых особей во второй год в каждой когорте, W_1 – средний вес всех особей в год 1 в каждой когорте, N_e – численность элиминированных особей за год в каждой когорте, *a* – наибольшее число когорт в исследованный период.

Долю отдельных когорт оценивали на основании анализа размерной структуры в пробах. Средние размеры ювенильных особей вычисляли на основании анализа гистограмм распределения длин раковин в разные годы в программе Past 4.0 (Mixture analysis).

Показатели обилия *Chamelea gallina* и *Lucinella divaricata* представлены в таблицах 1 и 2. *Chamelea gallina* - сравнительно долгоживущий (до 9 лет) крупноразмерный вид (длина раковины до 4 см) [4]. *Lucinella divaricata* – короткоживущий (до 2-х лет) мелкоразмерный вид (до 10 мм) [4].

Таблица 1. Масс-размерные характеристики и оценка элиминированных ежегодно биомасс двустворчатого моллюска *Chamelea gallina* в 2015–2022 гг. (*N*-численность, экз/м²; *N%* - доля молодых особей, %; *Ne* – численность элиминированных особей за предыдущий год, экз/м2; *B* – биомасса, г/м²; *Be* – биомасса элиминированных особей за предыдущий год, г/м²)

П	одход			1		2	
Год	N	Njuv,%	В	Ne	Be	Ne	Be
2015	383	55%	36.6				
2016	487	45%	151.1				
2017	850	71%	16.4				
2018	3803	95%	27.1	589	108.98	672	30.6
2019	1417	14%	404.8	2579	136.03	2587	343.3
2020	1537	22%	820.0	549	159.64	211	44.2
2021	1740	46%	647.0	864	327.12	591	80.4
2022	470	38%	216.7	1585	597.69	1446	784.1
среднее в год	1336	48%	326.1	1233	266.6	1101	191.4
всего за 7 л	іет	6148		6166	1329,5	5508	1282.6

У *L. divaricata* было отмечено ежегодно два максимума на гистограмме распределения длин раковин (1.5 и 3–4 мм), что свидетельствует о наличии двух возрастных групп (возраст 0+ и 1+). На протяжении 8-ми лет не было отмечено формирование третьего пика, что может указывать, что до 3-х летнего возраста происходила полная элиминация всех особей популяци. У *Ch. gallina* структура популяции была более сложной и менялась год от года. В 2015 и 2018 гг. было отмечено два пика численности – до 2 мм и 5-7 мм, в 2016, 2017 гг. был отмечен третий пик – 12 мм особей.. С 2018 г. ежегодно наблюдалось увеличение числа размерных классов (два в 2018 г.,

три в 2019, четыре в 2020 и 2021 и пять – в 2022г.). Таким образом, наибольший возраст моллюсков не превышал 6-ти лет.

Подход			1		2		
Год	N	Njuv _. %	В	Ne	Be	Ne	Be
2015	557	97%	2.9				
2016	867	84%	9.0			417	7.2
2017	3717	90%	31.9	425	4.4	485	9.1
2018	3373	89%	28.0	3221	32.0	3342	52.8
2019	2820	76%	28.5	2690	37.8	2687	47.4
2020	2360	87%	18.8	2354	29.7	2510	48.4
2021	3830	92%	14.2	2252	20.5	2063	35.3
2022	740	97%	3.8	3814	28.3	3807	56.3
Среднее	2807	89%	20.8	2459	25.5	2482	35.6
Всего за	7 лет			14755	153	14894	249.3

Таблица 2. Масс-размерные характеристики и оценка элиминированных ежегодно биомасс двустворчатого моллюска *Lucinella divaricata* в 2015–2022 гг. (обозначения соответствуют обозначениям в табл. 1)

Для *Ch. gallina* ювенильными считались особи с длиной раковины менее 4 мм (индивидуальная возд. сух. масса особи – 0.0004–0.0048 г), для *L. divaricata* – менее 3 мм (0.0012–0.0104 г).

Зависимость индивидуальной сырой массы особей от длины раковины зависела от длины раковины и аппроксимировалась степенной функцией, полученные зависимости были использованы при расчетах масс поставляемого раковинного материала в осадки. Для *Ch. gallina* доля раковины в общей сырой массе тела составляла 0.79±0.05, для *L. divaricata* – 0.61±0.12. Не было выявлено достоверной зависимости между массой раковины и общей сырой или сухой массой тела моллюсков.

Ежегодная средняя элиминация моллюсков вида *Ch. gallina*, оцененная по методу (1) составляла 92% по численности и 63% по биомассе, по методу (2) – 82% и 61% соответственно (табл. 1). Всего в период с 2015 г. по 2022 г. в донные осадки этим видом было поставлено 1026–1063 г раковинного материала на 1 м² дна, по методу (1) 86–472 г/(м² год), по методу (2) 24–627 г/(м² год).

Для *L. divaricata* эти показатели составляли по методу (1) 88% по численности и 122% по биомассе, по методу (2) 84% и 171% с оответственно (табл. 2). Всего в 2015–2022 г. этим видом в донные осадки поставлено 121–152 г/м² раковинного материала, по методу (1) 3–23 г/(м²·год), по методу (2) 6-34 г/(м²·год). Таким образом, результаты, полученные разными методами показали сходимость и позволили прийти к выводу, что крупноразмерный долгоживущий вид с толстостенной раковиной имел преимущество в поставке карбонатного углерода в донные

осадки перед короткоживущим и мелкоразмерным видом: общая масса поставленного им раковинного материала была в 6.75 раз выше.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 23-27-00181).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заика В.Е. Аллометрия раковины двустворчатых моллюсков // Морской экологический журнал. 2004. Т. З. №. 1. С. 47–50.

2. Бондарев И.П. Биологические основы фациального структурирования шельфа Черного моря // Геология и полезные ископаемые мирового океана. 2014. №. 4 (38). С. 72–90.

3. Алимов А.Ф. Введение в продукционную гидробиологию. Л.: Гидрометеоиздат, 1989. 150 с.

4. Киселева М.И. Бентос рыхлых грунтов Черного моря. Киев: Наукова Думка, 1981. 168 с.

A quantitative assessment was made of the supply of shell material of two bivalve species into the bottom sediments of the coastal part of the shelf of the northeastern sector of the Black Sea in 2015–2022. The biomass of shell material of *Chamelea gallina* and *Lucinella divaricata* and the specific biomass of carbonate per bottom unit were estimated. It was shown that a large-sized long-lived species with a thick-walled shell had an advantage in the supply of carbonate carbon to bottom sediments over a short-lived and small-sized species.

Леонова Г.А., Мальцев А.Е., Густайтис М.А., Кривоногов С.К.

(Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, e-mail: <u>leonova@igm.nsc.ru</u>

Биогеохимические особенности формирования голоценовых отложений гипергалинного озера Большое Яровое (Кулундинская степь, Алтайский край) Leonova G.A., Maltsev A.E., Gustaitis M.A., Krivonogov S.K.

(V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk,

e-mail: leonova@igm.nsc.ru

Biogeochemical features of the formation of Holocene deposits of the hyperhaline Lake Bolshoye Yarovoe (Kulunda steppe, Altai Territory)

Ключевые слова: голоцен, гипергалинные озера, черные сероводородные илы, галофильные виды биоты, строение разреза отложений, источник техногенной ртути

Получены первые данные по распределению pH, Eh и биогенных элементов (C, H, N, S)_{орг} в голоценовом разрезе (483 см) оз. Большое Яровое. Во вскрытой бурением (2022 г.) стратифицированной толще по вещественному составу выделены два типа отложений: 1. черные обводненные сероводородные илы (0–182 см); 2. серые плотные глины (182–483 см). Проведен сравнительный анализ мониторинговых исследований загрязнения экосистемы озера техногенной ртутью. Определены формы ртути.

Нелостаточная изученность формирования донных отложений гипергалинных озер в голоцене ставит эту проблему в ряд чрезвычайно актуальных как в теоретическом, так и практическом, аспектах. В озерах аридного климата, где процессы испарения резко доминируют над притоком воды, а концентрация растворенных солей превышает предел растворимости, формируются высокоминерализованные воды (рассолы или рапа) [1] и биохемогенные отложения – черные сероводородные илы [2]. Уникальные по физико-химическим свойствам гипергалинные озера Кулундинской степи не являются безжизненными, их биота представлена специфическими галофильными видами, в оз. Большое Яровое, например, нитчатой водорослью Cladophora fracta Kützing. и жаброногим рачком Artemia salina L. [3]. Ранее нами было показано, что расположенный на берегу озера химкомбинат «Алтайхимпром» до 2014 г. являлся мощным производителем химических реактивов в России, в том числе оксидов ртути (желтая и красная HgO), сырьем для которых служила металлическая ртуть. Основными диффузными источниками поступления техногенной ртути в озеро являлись береговые отвалы твердых ртутьсодержащих отходов

комбината, особенно в период снеготаяния [4, 5].

Бессточное озеро Большое Яровое занимает глубокую котловину (около 25 м) в западной части Кулундинской степи Алтайского края. Площадь акватории озера – 70 км², средняя глубина 4 м (максимальная 8.5 м), длина – 11 км, ширина – 7.9 км. Озеро не имеет речного питания, составляющие приходного водного баланса – весенний сток с водосбора, выходы грунтовых вод у подножия крутых юго-западных берегов, атмосферные осадки. В расходной части – испарение [3].

Отбор проб рапы и бурение скважины проведено в августе 2022 г. в центральной части озера (координаты: 52°52′09″ с.ш., 78°36′33″ в.д.). Длина керна озерных отложений составила 483 см. Пробурить подстилающие породы не удалось из-за их высокой плотности.

Согласно классификации природных вод по составу главных ионов, минерализованные воды оз. Большое Яровое относятся к хлоридному классу группы натрия, тип III ($Cl^- \ge Na^+$) [6], по окислительновосстановительным условиям – к типу окисленных (Eh = +278 мB), по щелочно-кислотным условиям – к классу слабощелочных (pH = 8,1), по минерализации (150 г/л) – к семейству рассолов [7] (табл. 1).

Показатель	Значение	
T, ^о Споверхностного горизонта	21	
рН	8,1	
Eh	278	
Гидрокарбонаты (HCO ₃ ⁻), мг/л	980	
Сульфаты (SO ₄ ²⁻), мг/л	5800	
Хлориды (Cl ⁻), мг/л	89300	
Фосфаты (РО ₄ - ³), мг/л	1980	
Кальций (Ca ²⁺), мг/л	580	
Магний (Mg ²⁺), мг/л	10190	
Натрий (Na ⁺), мг/л	41120	
Калий (К ⁺), мг/л	133	
Минерализация, мг/л	150083	

Таблица 1. Основные гидрохимические показатели рапы оз. Большое Яровое, август 2022 г.

Примечание: анионы определены методом капиллярного электрофореза на приборе «Agilent 7100» фирмы Agilent Technologies (США) в ИПА СО РАН (аналитик Смоленцев Н.Б.); катионы – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) на приборе iCAP PRO XP Duo фирмы «Thermo Scientific» (США) в ЦКП МИИ СО РАН (аналитик Нечепуренко С.Ф.).

Керн бурения донных отложений оз. Большое Яровое имеет мощность 483 см и представлен неоднородным вещественным составом (рис.). Во вскрытой бурением стратифицированной толще по вещественному составу



выделены два типа озерных отложений: 1. черные обводненные сероводородные илы (0–182 см); 2. серые плотные глины (182–483 см).

Рисунок. Распределение значений pH, Eh и биогенных элементов (C, H, S)_{орг} по разрезу донных отложений оз. Большое Яровое. Строение разреза: 1. черные, сильно обводненные сероводородные илы (0–50 см); 2. черные сероводородные илы; 3. более светлые озерные илы; 4. серые плотные глины; 5. скопления мелких кристаллов соли в глинах.

Получены первые данные по распределению pH, Eh и биогенных элементов (C, H, N, S) орг в голоценовом разрезе оз. Большое Яровое. Установлено снижение значений рН вглубь донных отложений от 7.22 до 6.36. Резкое изменение рН отмечается на границе смены типа донных отложений, в интервале 190-200 см. Значения Eh изменяются от -384 до -230 мВ, что характеризует сильно восстановленную обстановку по всему разрезу. Содержание органического углерода (Сорг) по глубине донных отложений изменяется от 1.12 до 2.23 %. Самые высокие содержания Сорг (5.23%) установлены в неконсолидированном осадке (НО). Распределение Н по разрезу, в целом, довольно выдержанное и не превышает 1%, за исключением НО и интервала отложений 109-113 см, где значения Н составляют 1.26 и 1.04 %, соответственно. Для донных отложений гипергалинных озер характерны низкие содержания азота (менее предела обнаружения метода). Это касается и оз. Большое Яровое, в котором None был обнаружен только в НО в концентрации 0.59%. Распределение S не однородно по глубине разреза. В верхнем интервале (50 см) концентрации

серы варьируют незначительно (0.89–1.04%). В интервале разреза (51– 130 см) содержания резко возрастают до 1.70–3.28%. Ниже по разрезу (146– 181 см) отмечается уменьшение концентраций S до 1.20–1.99%, с глубиной в интервале 200–323 см ее содержания опять возрастают до 2.51–2.86%, с последующим снижением до 1.81–1.93%. Такое неравномерное распределение S на фоне довольно выдержанных значений (C, H)_{орг}, повидимому, отражает изменение внутриводоемных условий на протяжении голоцена – изменение солености озера.

На основе сравнительного анализа результатов мониторинга загрязнения зоопланктона и донных отложений оз. Большое Яровое техногенной ртутью установлено, что за период 1998–2004 гг. ситуация в озере кардинально не менялась во времени [4, 5] (табл. 2).

Таблица 2. Содержание ртути в зоопланктоне (*Artemia salina**) и донных отложениях** оз. Большое Яровое, мкг/г сухой массы

Место отбора проб	1998 год	2004 год	2022 год
Станция 1 (условно-	0,64*	0,46-0,84*	
фоновая)	0,054**	0,006-0,017**	
Станция 3 (зона влияния	1,5*	1,1-2,3*	
химкомбината)	0,77**	0,02-0,12**	
Станция бурения донных			0,28*
отложений в центре озера			$1,2 \pm 0,3**$

Интересно сравнить, как изменилась экологическая ситуация в озере к 2022 г. С этой целью были проанализированы донные отложения, отобранные в точке бурения скважины. Наибольший интерес представляла верхняя часть разреза (0–30 см), в которой концентрации Hg варьируют от 0.7 до 2.3 мкг/г, при среднем значении 1.2 ± 0.3 мкг/г. Установлено, что содержание Hg в зоопланктоне явно снизилось в сравнении с предыдущими годами. В донных отложениях концентрации Hg близки к таковым 1998 г. Таким образом, до настоящего времени ртутьсодержащие береговые отвалы являются источником загрязнения озера техногенной ртутью.

Впервые в донных отложениях оз. Большое Яровое определены формы нахождения ртути прямым гибридным методом, сочетающим термический анализ с атомно-абсорбционным детектированием, на анализаторе ртути РА 915М фирмы «Люмэкс» [8]. В верхнем интервале (0–30 см) выявлены формы ртути, связанные с органическим веществом (Hg-OB) и с сульфидами (HgS). Важно отметить, что формы Hg-OB содержат как соединения ртути в виде комплексных соединений с гуминовыми и фульво-кислотами, так и метелированную ртуть. В верхнем слое (0–2 см) установлено преобладание формы Hg-OB над формой HgS в соотношении 60 к 40%, ниже по разрезу до горизонта 30 см установлено равномерное соотношение между Hg-OB и HgS (50 на 50%). Формы Hg, связанные с OB,

которая может содержать метилртуть и соединения Hg с гуминовыми и фульвокислотами, могут быть источниками ее метилирования.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН 122041400193-7. Аналитическая работа выполнена в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никольская Ю.П. Процессы солеобразования в озерах и водах Кулундинской степи. Новосибирск: Изд-во Hg CO AH CCCP, 1961. 216 с.

2. Leonova G.A. Krivonogov S.K. Maltsev A.E. Theoretical aspects in the study of sources and origin of modern and buried organic matter in biogenic deposits from salt lakes of the arid zone (Western Siberia, Russia) // Limnology and Freshwater Biology. 2022. № 4. P. 1467–1469. DOI: https://doi.org/10.31951/2658-3518-2022-A-4-1467.

3. Водоемы Алтайского края: биологическая продуктивность и перспективы использования / Под ред. В.П. Соловова. Новосибирск: Наука, 1999. 285 с.

4. Леонова Г.А., Богуш А.А., Бобров В.А., Бадмаева Ж.О., Корнеева Т.В. Химические формы тяжелых металлов в рапе соляного озера Большое Яровое, оценка их биодоступности и экологической опасности // Экология промышленного производства. 2006. № 2. С. 39–46.

5.. Леонова Г.А., Богуш А.А., Бобров В.А., Бычинский В.А., Трофимова Л.Б., Маликов Ю.П. Эколого-геохимическая оценка соляных озер Алтайского края // География и природные ресурсы. 2007. № 1. С. 51–59.

6. Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоиздат, 1970. 228 с.

7. Перельман А.И. Геохимия: Учеб. для геол. спец. вузов. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1989. 528 с.

8. Shuvaeva O.V., Gustaytis M.A., Anoshin G.N. Mercury speciation in environmental solid samples using thermal release technique with atomic absorption detection // Analytica Chemica Acta. 2008. V. 621. № 2. P. 148–154.

The first data on the distribution of pH, Eh, and biogenic elements (C, H, N, S)org in the Holocene section (483 cm) of Lake Baikal have been obtained. Big Yarovoe. In the stratified stratum uncovered by drilling (2022), two types of sediments were distinguished by their material composition: 1. black watered hydrogen sulfide silts (0–182 cm); 2. gray dense clays (182–483 cm). A comparative analysis of monitoring studies of pollution of the lake ecosystem with technogenic mercury was carried out. Forms of mercury are determined.

Литвиненко И.В.^{1, 2}, Куршева А.В.¹, Моргунова И.П.¹

(¹ФГБУ «ВНИИОкеангеология», г. Санкт-Петербург, e-mail: <u>i.litvinenko@vniio.ru</u>; <u>ivanlitvinenko@mail.ru</u>; ²СПбГУ, Институт Наук о Земле, г. Санкт-Петербург)

Геохимия рассеянного органического вещества поверхностных отложений района западных отрогов возвышенности Персея (Баренцево море) Litvinenko I.V.^{1,2}, Kursheva A.V.¹, Morgunova I.P.¹

(¹FSBI "VNIIOkeangeologia", Saint-Petersburg; ²SPbSU, Institute of Earth Sciences, Saint-Petersburg)

Geochemistry of dispersed organic matter in surface sediments of the western spurs of the Perseus Upland (Barents Sea)

Ключевые слова: возвышенность Персея, рассеянное органическое вещество, углеводородные молекулярные маркеры, донные осадки, Баренцево море

При детальном изучении РОВ на молекулярном уровне установлено, что поверхностные донные отложения западных отрогов возвышенности Персея содержат вещество смешанного генезиса, часть которого постдиагенетического уровня преобразования.

Вещественный состав донных отложений Баренцева моря определяется геологическим строением и литолого-петрографическим составом пород, слагающих побережье, дно и острова бассейна [1, 2]. Сложный рельеф, активный гидродинамический режим, пестрота фациальных условий осадконакопления несомненно отражаются на генезисе, распределении и составе рассеянного органического вещества (РОВ) [3, 4].

материалам донного опробования, выполненного По В холе экспедиционных работ ФГБУ «ВНИИОкеангеология» (НИС «Профессор Молчанов», 2022 г.) в районе западных отрогов возвышенности Персея (Баренцево море) рамках выполнения работ Программе в по Государственного геологического картирования территории И континентального шельфа Российской Федерации проведено детальное органо-геохимическое изучение РОВ донных отложений. Объектом исследования послужили донные осадки (0-13 см) отобранные на 14 станциях с глубин от 105 до 180 м.

Аналитическая процедура исследования РОВ включала: определение в отложениях нерастворимого остатка, содержания C_{opr} , C_{kap6} , извлечение хлороформного (A_{xn}) и спиртобензольного (A_{cn-6}) битумоидов, гуминовых кислот (ГК), определение группового и молекулярного состава A_{xn} . Фракции насыщенных и ароматических углеводородов (УВ) были выделены хроматографически и исследованы методом ГХ-МС на комплексе Agilent 5973/6850 с квадрупольным масс-детектором и программным пакетом обработки аналитической информации [5, 6].

Изученные поверхностные отложения были представлены разнозернистым песком с гравием, глиной, алевропелитом, миктитом и алевропеском, что указывает на участие в процессе их формирования эдафогенного материала _ продуктов размыва переотложения И близлежащей суши и морского дна, а также ледового разноса. Это нашло отражение в вариациях органо-геохимических характеристик. свидетельствующих о смешанном составе РОВ, источники и условия преобразования которого весьма многообразны.

Содержание Соорг варьирует в пределах от 0.6 до 1.7%, что характерно для поверхностных отложений изучаемой части акватории Баренцева моря [7]. Содержание битумоидов А_{хл} оценивается как среднее 0.015÷0.048%. Основную часть РОВ составляют остаточное ОВ (ООВ) и гуминовые кислоты (ГК). Содержание последних в ОВ колеблется от 0.0 до 21.7%, а ООВ изменяется от 73.5 до 95.6%, что может быть обусловлено сменой условий осалконакопления и/или источника сноса осалочного материала. Высокие содержания ООВ на фоне отсутствия и/или следовых количеств ГК свидетельствуют о значительном уровне трансформации части изученного РОВ, что согласуется с данными сейсмоакустического профилирования, выявившего признаки выходов на поверхность дна коренных мезозойских пород [8]. В составе Ахл преобладают масла и смолистые компоненты, а в составе УВ доминирует ароматическая фракция, что наиболее вероятно обусловлено лостигая 65%, присутствием постдиагенетического РОВ.

Анализ УВ молекулярных маркеров свидетельствует, что состав налканов характеризуется смешанным сапропелево-гумусовым и гумусовосапропелевым генезисом РОВ (TAR=0.7÷1.5; рис. 1). Во всех изученных образцах прослеживается повышенный вклад н-С25, источником которого могут являются мхи, погруженные макрофиты, цианобактерии [9, 10, 11]. Значения индексов нечетности н-алканов указывают на высокую степень деградации гидробионтной составляющей в седиментогенезе ($OEP_{17-19} \sim 1.0$), в то время как гумусовые компоненты преобразованы незначительно $(OEP_{27,31}=2.2),$ что, по-видимому, близостью связано с источника поступления исходного органического материала. Вклад литифицированных (постдиагенетических) компонентов указывает на материала, преобразованное присутствие осадочного содержащего вещество (>39.5%) [12].

Условия формирования РОВ, определенные по соотношению $Pr/n-C_{17}=1.6\div2.8$ и Ph/n- $C_{18}=0.9\div1.9$, соответствуют преимущественно лагунным фациям [13]. Согласно значениям изопреноидного коэффициента (K_i=1.3÷2.3) и коэффициента нечетности (CPI1=1.4÷1.7) ОВ исследованного материала варьирует от умеренно зрелого до слабо преобразованного. Red-Ox потенциал отложений соответствует восстановительным условиям (Pr/Ph~1.9) [4, 14, 15].



Рисунок. Генетическая характеристика РОВ донных осадков (по составу *н*-алканов).

В гомологическом ряду регулярных стеранов (C_{27} - C_{29}) изученных донных осадков преобладают холестаны (C_{27}) и этилхолестаны (C_{29}), маркирующие соответственно вклад микроводорослей и высших растений в исходный органический материал и отражают его смешанный состав ($C_{27}/C_{29}=0.6\div1.5$). При этом вклад метилхолестана (C_{28}) характеризующий присутствие зоопланктона/лагунных водорослей в соотношении C_{28}/C_{29} достигает 0.8.

Все осадочныеотложения содержат в составе стеранов тетрациклические биомаркеры – прегнан и гомопрегнан, что указывает на преимущественно морские, лагунные условия осадконакопления с повышенной соленостью [16, 17]. Данный вывод находится в соответствии с характеристикой других групп углеводородных маркеров (*н*-алканы, изопреноиды).

Терпановые показатели условий формирования OB изученных отложений соответствуют мелководно-морским и/или лагунным фациальным обстановкам осадконакопления (H₂₉/H₃₀<1; H₃₅/H₃₄<1) [4, 5].

Вариации стерановых и гопановых коэффициентов зрелости $(C_{29}(\alpha\alpha S+\alpha\beta R)/\alpha\alpha R=0.41\div0.57, C_{29}\alpha\alpha 20S/(20S+20R)=0.18\div0.29, H_{31}22S/(22S+22R=0.29\div0.45); 29Ts/(29Ts+C_{29}=0.14\div0.28))$ характеризуют изученные отложения, как соответствующие диа- и постдиагенетической стадии преобразования [4].

Анализ соотношений молекулярных групп полиаренов (ПАУ) в формировании их состава и выявление вклада различных источников позволяет охарактеризовать изученные отложения, как преимущественно нафтидогенные (45–63%). Содержания ПАУ, образованных в результате пиролитических процессов достигают 44.5%, что может быть обусловлено как техногенным влиянием, так и вкладом переотложенных пород, содержащих компоненты РОВ постдиагенетической стадии преобразования, что согласуется с вариациями метилфенантренового инлекса Согласно $(MPI1=0.38\div0.60).$ соотношениям термодинамических И изомеров (ФЛ/(ФЛ+Пир)<0.5; FaA/(FaA+Xp) < 0.5)кинетических преобладания продуктов горения биомассы и твердых топлив в изученных отложениях не установлено, однако наличие во всех исследованных образцах производных пирена. 1-метилфлуорена, 2-метилантрацена свидетельствует о присутствии продуктов антропогенного генезиса [18, 19, 20], которые, наиболее вероятно, привносятся с атлантическими водами.

Комплекс полученных данных позволяет заключить, что формирование РОВ поверхностных отложений западной части возвышенности Персея происходило преимущественно в морских и лагунных обстановках. Генетические характеристики изученных углеводородных молекулярных маркеров свидетельствуют об участии в формировании современного осадочного чехла как автохтонных, так и аллохтонных источников, существенную часть которых составляют отложения, содержащие РОВ постдиагенетического уровня преобразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биогеохимия органического вещества арктических морей / Под ред. Грамберга И.С., Романкевича Е.А. М.: Наука, 1982. 240 с.

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

3. Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В., Литвиненко И.В. Геохимия органического вещества донных отложений центрально-арктических поднятий северного ледовитого океана // Геология и геофизика. Подраздел: геологические предпосылки нефтегазоносности и ресурсы углеводородов морей северного ледовитого океана. 2010. № 1. С. 113–125.

4. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide: vol. 2. Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth history, second ed. Cambridge University Press, Cambridge, 2005. 1155 p.

5. Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В., Литвиненко И.В., Моргунова И.П. Молекулярная геохимия органического вещества триасовых пород северо-восточной части Баренцева моря – влияние тектонических и магматических процессов // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 3–4. С. 398–409.

6. Morgunova I.P., Petrova V.I., Litvinenko I.V., Kursheva A.V., Batova G.I., Renaud P.E., Granovitch A.I. Hydrocarbon molecular markers in the Holocene bottom sediments of the Barents Sea as indicators of natural and anthropogenic impacts // Marine Pollution Bulletin. 2019. V. 149. 110587. P. 1–12.

7. Система Баренцева моря / под ред. академика А. П. Лисицына. М.: ГЕОС, 2021. 672 с.

8. Комаров А.Ю., Гусев Е.А., Крылов А.А., Алексеев А.Ю., Семенов П.Б., Элькина Д.В., Шатрова Е.В., Попова Е.А., Карташов А.О., Беляев П.Ю., Голосной А.С., Захаров В.Ю. Строение дна Баренцева моря в районе западных отрогов возвышенности Персея // Рельеф и четвертичные образования Арктики, Субарктики и Северо-Запада России. 2022. Вып. 9. С. 128–132.

9. Строева А.Р., Гируц М.В., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Бактериальный синтез н-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле // Нефтехимия. 2013. № 53. С. 374–377.

10. Bush R.T., McInerney F.A. Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2013. V. 117. P. 161–179.

11. Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes // Organic Geochemistry. 2000. V. 31 P. 745–749.

12. Yamamoto M., Polyak L. Changes in terrestrial organic matter input to the Mendeleev Ridge, Arctic Ocean during the Late Quaternary // Global Planet. Change. 2009. V. 68. P. 30–37.

13. Connan J., Cassou A. Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation level // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1980. V. 44. № 1. P. 10–23.

14. Костырева Е.А. Геохимия и генезис палеозойских нефтей юго-востока Западной Сибири. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 180 с.

15. Tissot B.P., Welte D.H. Petroleum Formation and Occurrence. Heidelberg: Springer, 1984. 702 p.

16. Каширцев В.А. Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы. Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003. 160 с.

17. Ten Haven H.L., Deleeuw J.W., Peakman T.M., Maxwell J.R. Anomalies in steroid and hopanoid maturity indices // Geochimica et Cosmochemica Acta. 1986. V. 50. P. 853–855.

18. Rhead M.M., Hardy S.A. The sources of polycyclic aromatic compounds in diesel engine emissions // Fuel. 2003. V. 82. P. 385–393.

19. Sun Y., Qin S., Zhao C., Li Y., Yu H., Zhang Y. Organic geochemistry of semianthracite from the Gequan mine, Xingtai coalfield, China // CoalGeol. 2013. V. 116–117. P. 281–292.

20. Yunker M.B., McLaughlin F.A., Fowler B.R., Fowler M.G. Source apportionment of the hydrocarbon background in sediment cores from Hecate Strait, a pristine sea on the west coast of British Columbia, Canada // Org. Geochem. 2014. V. 76. P. 235–258.

When studying DOM at the molecular level, it was established that the surface bottom sediments of the western spurs of the Perseus Upland contain matter of mixed genesis, part of which is of a post-diagenetic level of transformation.

Лосюк Г.Н., Кокрятская Н.М., Вахрамеева Е.А.

(Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. ЛавероваУрО РАН, г. Архангельск, e-mail: glosyuk@yandex.ru)

Соединения восстановленной серы в донных осадках озер, отделившихся от Белого моря (на примере оз. Верхнее Ершовское и оз. Нижнее Ершовское)

Losyuk G.N., Kokryatskaya N.M., Vakhrameyeva E.A. (N.Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk)

Compounds of reduced sulfur in bottom sediments of lakes separated from the White Sea (for example, Lake Verkhnee Ershovskoye and Lake Nizhneye Ershovskoye)

Ключевые слова: отделяющиеся водоемы, донные осадки, сероводород, соединения восстановленной серы.

Представлены данные по содержанию соединений восстановленной серы в осадках озер, образовавшихся на месте древнего пролива в результате отделения от моря. В отобранных кернах наблюдается схожее соотношение форм соединений восстановленной серы: преобладают пиритная и органическая форма (более 90%). Среднее содержание в осадках озер примерно одинаковое (0.644 и 0.699%).

Кольский берег Белого моря имеет изрезанную береговую линию со множеством заливов и лагун, а в результате постгляциального поднятия они начинают изолироваться от моря и превращаться в озера. В окрестностях Беломорской биологической станции им. Н.А. Перцова биологического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (ББС МГУ) проводятся исследования таких озер, находящихся на разных стадиях отделения от моря: некоторые находятся на начальной стадии отделения, часть уже на меромиктической стадии, а есть и озера, которые уже полностью отделились и превратились в димиктические пресные водоемы.

Примером таких озер, которые уже полностью отделились и стали пресными, являются оз. Верхнее Ершовсое (N 66°32.48' Е 33°03.06') и оз. Нижнее Ершовское (N 66°32.14' Е 33°03.74'). Озеро Верхнее Ершовское – пресное маломинерализованное озеро, образовавшееся на месте древнего пролива, максимальная глубина в озере 4.8 м, а средняя 1.5 м. Оно давно утратило связь с морем и соединено с оз. Нижнее Ершовское через протоку. Для водоема характерно формирование сезонной стратификации, характерной для димиктичеких озер умеренных широт. Озеро Нижнее Ершовское это нижнее из двух озер (максимальная глубина 2.9 м при средней 1.5), от моря оно отделено каменистым барьером. Поступление небольшого количества воды из моря происходит только во время сильных сизигийных приливов и штормов. Большая часть водной толщи пресная или солоноватая. В озере периодически во время сезонной стагнации в донной яме с линзой соленых вод появляется и накапливается в придонном слое сероводород [1].

Для исследований в озерах были отобраны керны донных осадков (ДО) в наиболее глубокой части озер с помощью ударной прямоточной грунтовой трубкой Aquatic Research Instruments (США). Определение различных форм серы проводили по методике систематического фазового анализа, разработанной в лаборатории геохимии Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН [2].

Гранулометрический состав донных отложений озер определяли в соответствии с методикой, аттестованной и внесенной в Федеральный реестр под номером ФР. 1.31.2018.29623. Расчет содержания фракций проводили на абсолютно-сухую навеску образца. Относительная погрешность измерения для всех гранулометрических фракций составляет от 19 до 29%.





Влажность отобранных кернов составила в среднем (диапазон) 87 (97– 76) и 90 (97–83) % в оз. Верхнем Ершовском и оз. Нижнем Ершовском соответственно. Содержание органического углерода в пробах ДО определено на уровне 7.8 и 12.5% соответственно.

Донные осадки озер представлены (рис. 1) в оз. Нижнее Ершовское пелито-алевритными илами; в оз. Верхнее Ершовское в нижнем горизонте отложений наблюдается укрупнение гранулометрических фракций, где алевро-пелитовой ил переходит в пелито-алевритовый песок (48.2% песка) и пелито-песчаный алеврит (26.6% песка).

В ДО появление сероводорода в результате процесса сульфатредукции

сопровождается образованием разнообразных органических и неорганических соединений восстановленной серы, общее содержание которых обычно характеризуют параметром «сумма производных бактериального сероводорода (ΣS_{H2S})» [3, 4]. В состав этого показателя входят: сера кислоторастворимых моносульфидов железа (S⁻²), пиритная (S_{пир}) и элементная сера (S°), сера в составе органических соединений (S_{орг}).

Содержание сульфидной формы серы в обеих колонках незначительно уменьшается с глубиной: с 0.008 до 0.002 % (при среднем содержании 0.005%) для оз. Верхнее Ершовское и почти в два раза больше в осадках оз. Нижнее Ершовское - с 0.016 до 0.007% (при среднем значении 0.011%) (рис. 2).



Рисунок 2. Распределение соединений восстановленной веры в ДО а) оз. Верхнее Ершовское и б) оз. Нижнее Ершовское.

Максимальное количество элементной серы образуется в верхних горизонтах ДО оз. Верхнее Ершовское (до 0.041%, при среднем содержании 0.019%), а минимальное - в нижнем слое (0.005%). В керне осадков оз. Нижнее Ершовское распределение противоположное, максимальные количества приурочены к нижним слоям – до 0.056%, а наименьшие значения в верхних горизонтах – 0.001%, при среднем содержании по всей колонке около 0.024% (рис. 2).

Содержание пиритной серы возрастает на горизонте 15 см в оз. Верхнее Ершовское до 0.298% (среднее количество по колонке примерно 0.081%). Среднее содержание $S_{\text{пир}}$ в оз. Нижнее Ершовское примерно такое же – 0.092% (от 0.020 до 0.177%).

Количество органической серы в ДО в обоих колонках максимально в верхних слоях и уменьшается по мере погружения в осадки: 0.867 и 1.274%

в оз. Верхнем и Нижнем Ершовском соответственно, среднее содержание по колонке примерно одинаковое – 0.540 и 0.571% соответственно.

Эти четыре формы серы (пиритная, сульфидная, элементная и органическая) составляют в сумме общую восстановленную серу осадков (ΣS_{H2S}), среднее количество которой составило 0.644% в оз. Верхнем Ершовском и уменьшалось с глубиной от 0.975 до 0.327%. В оз. Нижнее Ершовское среднее содержание примерно такое же – 0.699%: максимальные количества определены в верхних 5 см осадка (1.388%).

Основной вклад в распределение соединений восстановленной серы в обеих колонках ДО вносили более стабильные формы: пиритная и органическая, вместе они составляли более 90% от суммы всех форм (пиритная форма в среднем около 15%, органическая ~ 80%) (рис. 3). Наименьшее количество в ΣS_{H2S} вносила сульфидная форма - около 6%. Заметное влияние в распределение форм в ДО в подповерхностном слое оказывала элементная сера в оз. Верхнее Ершовское: на глубине 15 см ее содержание достигало примерно 25% от суммарного вклада всех форм.



Рисунок 3. Соотношение форм в составе суммы восстановленных форм серы (∑S_{H2S}) в донных отложениях а) оз. Верхнее Ершовское и б) оз. Нижнее Ершовское.

Таким образом, были проанализированы колонки ДО озер Верхнее Ершовское и Нижнее Ершовское полностью отделившихся от моря. В кернах осадков идет накопление соединений восстановленной серы в достаточно больших количествах; соотношение различных форм ΣS_{H2S} имеет схожий профиль: наибольший вклад вносят наиболее стабильные формы – пиритная и органическая. Максимальные количества общей восстановленной серы в осадках обоих озер было определено в верхних горизонтах: в оз. Нижнее Ершовсое – 1.388%, в керне оз. Верхнее Ершовское – 0.975%, что свидетельствует об интенсивно протекающем процессе сульфатредукции и накоплении значительных количеств соединений восстановленной серы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лосюк Г.Н., Кокрятская Н.М., Краснова Е.Д. Сероводородное заражение прибрежных озер на разных стадиях изоляции от Белого моря // Океанология. 2021 Т. 61. №. 3 С. 401–412.

2. Волков И.И., Жабина Н.Н. Методы определения различных соединений серы в морских осадках//Химический анализ морских осадков. Под ред. Э.А. Остроумова. М.: Наука, 1980. С. 5–27.

3. Волков И.И. Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 272 с.

4. Остроумов Э.А. О формах соединений серы в отложениях Черного моря // Тр. Ин-та океанологии АН СССР. 1953. Т. 7. С. 70–90.

Data are presented on the content of reduced sulfur compounds in sediments of lakes formed on the site of an ancient strait as a result of separation from the sea. In the selected cores, a similar ratio of the forms of reduced sulfur compounds is observed: the pyrite and organic form predominate (more than 90%). The average content in sediments of the lakes is approximately the same (0.644 and 0.699%).

Лукьянова О.Н., Чульцова А.Л. Зубаревич В.Л., Амбросимов А.К., Щука А.С. (Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва e-mail: olukian@mail.ru) Гидрохимические исследования в юго-западной части Карского моря в 89 рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш», сентябрь 2022 г. Lukyanova O.N., Chultsova A.L. Zubarevich V.L., Ambrosimov A.K., Shuka A.S. (Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow) The results of hydrochemical investigations in the southwestern part of the Kara Sea during 89th cruise of the RV *Akademik Mstislav Keldysh*, September 2023

Ключевые слова: биогенные элементы, растворенный кислород, водные массы, Карское море

На основе материалов, полученных в 89-м рейсе (1-м этапе) НИС «Академик Мстислав Келдыш», проанализирована гидрохимическая структура вод югозападной части Карского моря в сентябре 2023 г. Рассмотрены основные особенности вертикального и пространственного распределения концентраций растворенного кислорода и биогенных элементов в водных массах юго-западной части Карского моря.

Гидрохимическая структура вод Карского моря отличается большой изменчивостью. Это связано с непостоянством и контрастностью гидрометеорологических условий и с тем, что в формировании вод моря принимают участие воды различного происхождения: воды центрального Арктического бассейна, теплые атлантические воды И обильный материковый сток [3, 4]. На вертикальное распределение гидрохимических характеристик оказывают влияние продукционно-деструкционные процессы. Сезонный рост массы первичных продуцентов (фитопланктона) ограничен не только поступлением фотосинтетически активной радиации, но и биогенных элементов, особенно в юго-западной части моря с Обь-Енисейского Гидрохимические эпизодическим влиянием стока. исследования в сентябре 2022 г. выполнены в рамках климатического эксперимента по исследованию состава воздуха И характеристик подстилающей поверхности в Российском секторе Арктики и Сибири (проект Минобрнауки РФ проект № 075-15-2021-934 с использованием уникальной научной установки «самолет-лаборатория Ту-134 «Оптик»») [1].

Для анализа гидрохимической структуры юго-западной части Карского моря были использованы материалы, полученные в 89-м рейсе (1-ый этап)

НИС «Академик Мстислав Келдыш» в сентябре 2022 г. Распределение гидрохимических показателей рассматривалось на трех океанологических разрезах: два зональных разреза от Приямальского шельфа до Восточно-Новоземельской впадины и разрез вдоль западного шельфа п-ова Ямал.

Горизонты отбора проб выбирали на основе данных СТD зондирования (SBE 911plus). Растворенный кислород определялся объемным методом Винклера с использованием цифрового титратора Biotrate [5, 6]. Концентрации биогенных элементов (растворенного кремния Si, фосфатного фосфора P-PO₄, азота аммония NH₄, азота нитритов N-NO₂ и азота нитратов N-NO₃) определяли на спектрофотометре «HACH-LANGE» модель DR6000 по стандартным методикам [5, 6].

На зональных разрезах от п-ова Ямал к Новой Земле отмечалось уменьшение температуры в западном направлении на величину около 2°С. Толщина верхнего квазиоднородного слоя в восточных частях разрезов достигала 20 м, на станциях у Новой Земле его толщина составляла 10–12 м. На восточных частях разрезов проявлялось заметное влияние распресненного стока Обь-Енисейского течения, температура в этих районах возрастала, а соленость уменьшалась.

В период исследований вся водная толща юго-западной части Карского моря была хорошо аэрирована. Содержание кислорода на зональных разрезах изменялось от 6.0 мл/л до 9.4 мл/л, процентное насыщение кислородом колебалось в пределах 72–116%. На глубинах 20–30 м прослеживался подповерхностный максимум содержания кислорода. На этих же глубинах наблюдалось насыщение вод кислородом более 100%, а также наиболее высокие значения рН и концентрации хлорофилла «а» [2], что говорит о преобладании продукционных процессов.

Для вертикального распределения щелочности характерно постепенное увеличение значений с поверхности до дна. Величина щелочности менялась от 2.13 мг-экв/л. до 2.42 мг-экв/л. Самые низкие значения щелочности (2.13–2.19 мг-экв/л) отмечались в районах поступления распресненной воды Обь-Енисейского течения на восточных станциях разрезов.

Вертикальное распределение биогенных элементов на зональных разрезах от п-ова Ямал к Восточно-Новоземльской впалине характеризовалось равномерным увеличением ИХ содержания OT поверхности до дна. Содержание растворенного кремния изменялось в пределах 0.4–13.9 µM, фосфатов – 0.04–9.9 µM, нитратов – 0.1–10.8 µM. Наименьшие значения содержания растворенного кремния, фосфатов и нитратного азота наблюдались в поверхностных и подповерхностных горизонтах в западной и центральной частях разрезов. Максимальные концентрации биогенных элементов отмечались глубже 250 м в Восточно-Новоземельской впадине. Высокое содержание кремния (до 4.6-12.2 µМ) в поверхностных водах в восточных частях разрезов соответствовало району проникновения распресненных вод Обь-Енисейского течения.

Приямальский шельф находился под влиянием Ямальского течения и характеризовался перемешиванием водной массы от поверхности до дна [2]. На южную часть разреза вдоль западного шельфа п-ова Ямал на глубинах менее 20 м значительное влияние оказывало поступление материкового стока. Здесь располагались относительно теплые воды с пониженной соленостью. Они были хорошо аэрированы, содержания кислорода не опускалось ниже 6.3 мл/л, при этом насыщение кислородом не превышало 99%. Биологическая активность вод была невысокой ввиду высокой мутности волы при слабых условиях освещенности [2]. Волы характеризовались низким значением щелочности (2.13-2.19 мг-экв/л). Распределение содержания биогенных элементов было равномерным от поверхности до дна. Содержание минерального фосфора не превышало 0.3 μ M, кремния – 3 μ M, нитратного азота – 1 μ M. При этом их концентрация не падала до нулевых значений, что также говорит о невысокой фотосинтетической активности фитопланктона в период исследований. С продвижением на север вдоль Приямальского шельфа концентрации кислорода и биогенных элементов несколько возрастали, что, вероятно, обусловлено влиянием Обь-Енисейского стока.

В северной части Приямальского разреза на широте ~71.45° с.ш. наблюдалось поступление с запада более соленых и холодных вод. Содержание кислорода в этих водах изменялось в пределах 6.6–6.9 мл/л. На глубинах более 20 м концентрация кислорода увеличивалась до 7.2–7.6 мл/л, а насыщение вод кислородом в придонных горизонтах уменьшалось до 89%. С уменьшением влияния берегового стока значение щелочности возрастало до 2.22–2.36 мг-экв/л. Концентрация биогенных элементов в более холодных и соленых водах была выше. Содержание минерального фосфора в поверхностных горизонтах превышало 0.2 μ M, а в придонных горизонтах возрастало до 0.3–0.5 μ M. Концентрация кремния у дна достигала 5.9 μ M, а нитратного азота – 8.5 μ M.

Исследования в Байдарацкой губе показали, что основу притока внешних вод в этом районе составляет береговой сток и заток Баренцевоморских вод из проливов Карские ворота и Югорский шар. Поступающие в залив баренцевоморские воды имеют температуру близкую к температуре воды в заливе, но более высокую соленость, поэтому они языками по дну проникают далеко в залив, где происходит их смешение с материковым стоком. Распространение теплых и соленых баренцевоморских вод в придонных горизонтах Байдарацкой губы прослеживается также по снижению содержания кислорода, увеличению щелочности и возрастанию содержания биогенных элементов.

Авторы благодарят начальника экспедиции М.Д. Кравчишину за помощь в подготовке материала, а также капитана и экипаж НИС «Академик Мстислав Келдыш». Исследования проведены в рамках государственного задания, тема № FMWE-2021-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кравчишина М.Д., Клювиткин А.А., Новигатский А.Н., Глуховец Д.И., Шевченко В.П., Белан Б.Д. 89-й рейс (1-й этап) научно-исследовательского судна «Академик Мстислав Келдыш»: климатический эксперимент во взаимодействии с самолетом-лабораторией Ту-134 «Оптик» в Карском море // Океанология. 2023. Т. 36. № 3.

2. Kravchishina M., Politova N., Klyuvitkin A., Lokhov A., Migdisova I., Kudryavtseva E., Penner I., Ambrosimov A., Schuka A., Novigatsky A. I Characterization of suspended particulate matter in the South Kara Sea (Arctic Ocean) in September 2022 as part of the climate experiment // Proc. SPIE, 29th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric Physics. In press.

3. Макавеев П.Н., Стунжас П.А., Мельникова З.Г, Хлебопашев П.В., Якубов Ш.Х. Гидрохимическая характеристика вод западной части Карского моря // Океанология. 2010. Т. 50. № 5. С. 730–739.

4. Русанов В.П. Классификация вод Арктического бассейна по гидрохимическим признакам // Вопросы гидрохимии Северного Ледовитого океана. Л.: Гидрометиздат, 1984. С. 5–20.

5. Руководство по химическому анализу морских вод. РД 52.10.243-92. С.-Пб.: Гидрометиздат, 1993. 315 с.

6. Современные методы гидрохимических исследований океана. М.: Институт океанологии им П.П. Ширшова АН СССР, 1992. 200 с.

Hydrochemical data carried out in 89th cruise (first lag) of the RV *Academic Mstislav Keldysh* is presented. The analysis of hydrochemical structure of the south-western part the Kara Sea during summer of 2023 is carried out. We considered the main features of the vertical and spatial distribution of the dissolved oxygen and nutrient concentrations in the water masses of the south-western part of the Kara Sea.

Мальцев А.Е.¹, Леонова Г.А.¹, Сафонов А.В.², Зеленина Д.А.²

(¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, еmail: <u>maltsev@igm.nsc.ru</u>; ²Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва)

Особенности биогеохимии раннего диагенеза осадков пресноводных и соленых озер юга Западной Сибири Maltsev A.E.¹, Leonova G.A.¹, Safonov A.V.², Zelenina D.A.² (¹Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk; ²Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow)

Features of biogeochemistry of early diagenesis of sediments of freshwater and salt lakes in the south of Western Siberia

Ключевые слова: микроорганизмы, диагенез, озерные отложения, биогеохимия, аутигенные минералы, соленые озера

Были получены данные о таксономическом составе, распространении и геохимической активности микроорганизмов в различных типах донных отложений пресных и соленых озер юга Западной Сибири. Распад попадающего в осадки органического вещества начинается уже в самых верхних интервалах донных отложений на границе вода–осадок на самых ранних стадиях диагенеза. Деятельность микроорганизмов приводит к формированию аутигенных минералов: кальцита, пирита, барита.

Для исследования был выбран ряд озер с разным типом осадконакопления и разной степенью солености. Объектами исследования стали: пресноводные озера с органическим и органо-минеральным типом осадконакопления — Минзелинское (минерализация: 0.23 г/л) и Большие Тороки (1.08 г/л), с минеральным типом — солоноватоводное оз. Иткуль (2.09 г/л) и горько-соленое оз. Большой Баган (282.05 г/л).

органических В отложениях 03. Минзелинское обнаружены представители таксона Bathvarchaeia характерные для аноксигеннных мест обитания и способные разлагать лигнин, целлюлозу и другие органические останки, а также образовывать метан (рис. 1). Семейство Aminicenantales филума Acidobacteria (9%) предположительно отвечает за деградацию аминокислот ОВ. В пробе установлено значительное количество органотрофных бактерий, среди которых бродильщики или миксотрофы Spirochaeta (5%), способные также восстанавливать сульфаты и серу, Chloroflexi (15%) аноксигенные фототрофные бактерии, включающие семейство Anaerolineaceae способные сбраживать органическое вещество и участвовать в цикле серы, Actinobacteriota которые способны к окислению серы. В небольшом количестве органотрофному (1%)обнаружены классические сульфатредуцирующие микроорганизмы рода

Desulfobacterota. Такое доминирование органотрофной микрофлоры говорит об избытке органического вещества.



Рисунок 1. Микробный профиль по генам 16S рРНК первых 15 см осадков озер: Минзелинское (А), Большие Тороки (Б), Иткуль (В), Большой Баган (Г). Микроорганизмы: 1 – Не определены, 2 – Археи, 3 – Бактерии, 4 – Сульфатредуцирующие микроорганизмы.

В пробе органо-минеральных отложений оз. Большие Тороки до 8% Verrucomicrobiota представителей относились к среди которых доминировал магнитотактик *Candidatus Omnitrophus*, накапливающий железо в клетке. До 2% всех бактерий относились к представителям сульфатредукторов Desulfatiglans. Обнаружены классических органотрофные бактерии, осуществляющие цикл серы Actinobacteriota, Gammaproteobacteria, Bacteroidota, Firmicutes вклад каждого из таксонов в общее микробное разнообразие составлял 4-5%. Таким образом, как и в осадке оз. Минзелинское наиболее важными являются микробные процессы разрушения органического вещества, а также цикла серы. В минеральноотложениях оз. Иткуль обнаружено органических донных ло 5% сульфатредуцирующих бактерий таксона Desulfobacterota. Наличие данного таксона является основным отличием микробного профиля пробы минерально-органических от органических осадков. В осадке оз. Иткуль есть хорошие предпосылки для накопления аутигенных сульфидных минералов. В донных отложениях горько-соленого оз. Большой Баган доминировали галофильные сульфидогенные бактерии Halanaerobiales
(9%), сульфатредуцирующие Desulfobacterota (12%) и Proteobacteria (29%). К последним относились, способные окислять серу и серосодержащее ОВ, представители рода Roseovarius (7%), железо и нитрат-восстанавливающие микроорганизмы Halomonas (3%), серные пурпурные фотосинтетические бактерии Spiribacter (7%).

Таким образом, высокая численность всех индикаторных групп микроорганизмов, отражающих динамику анаэробных процессов денитрификации И минерализации органического вещества, свидетельствует о присутствии в осадках исследованных озер лабильных органических компонентов, вовлеченных в современные биогеохимические процессы. Для осадков горько-соленого оз. Большой Баган характерны: сульфатредуцирующих 1 высокая численность микроорганизмов; 2. процессы круговорота N, а также C, проходят менее активно, чем S.

распределения биогенных элементов Кривые показывают, что деятельность разных групп микроорганизмов (гетеротрофных, сульфатредуцирующих, микроорганизмов цикла азота и т.д.) приводит к увеличению концентраций POУ, HCO_3^- , NO_3^- , NH_4^+ и PO $_4^{3-}$ в поровых водах осадка в сравнении с наддонной водой вследствие аэробной и анаэробной деструкции OB (рис. 2). Рост содержания PO_4^{3-} в поровых водах помимо минеральной составляющей, ИЗ осадка выщелачивания связан с деятельностью группы фосфатмобилизирующих микроорганизмов (ФМБ), которые способны переводить минеральные соединения фосфора в растворимые формы, в виде фосфат-анионов. Процессы круговорота фосфора, связанные с деструкцией фосфор органических соединений, проходят активно, фосформобилизующие микроорганизмы обнаружены во всех исследованных пробах. Что говорит об активном процессе растворения минеральных соединений фосфора в результате образования органических кислот при метаболических процессах, в результате которых происходит перевод связанного фосфора в доступное для микроорганизмов состояние. Несмотря на то, что численность амилолитических (АМЛ) и споровых бактерий в осадках достаточно высока, что говорит об активности деструкции полисахаридов, тем не менее — активность деструкции целлюлозы замелленна.

Установлено присутствие в донных отложениях нитрифицирующих микроорганизмов (НБ) в активном состоянии, что приводит к увеличению нитрат-иона в поровых водах верхних интервалов осадка вследствие деструкции органического вещества и/или окисления аммиака в аэробных условиях. Выявлен рост численности денитрифицирующих бактерий (ДНБ) вниз по глубине разреза, что приводит к снижению концентрации NO₃⁻ в поровых водах в нижних интервалах осадка. Рост содержаний NO₃⁻ в некоторых интервалах осадка является отражением процессов анаэробного окисления аммония при участии анаммокс-бактерий.



Рисунок 2. Распределение основных групп микроорганизмов, Eh, C_{орг}, δ¹³C_{орг}, POУ, ионов, Fe, Mn, S (II) в поровых водах и осадках озер: Минзелинское (А), Большие Тороки (Б), Иткуль (В). 1 – сапропель, 2–3 – торфо-сапропель, 4–5 – озерные илы, 6 – ОМО, 7 – подстилающие глины.

аммонифицирующих При vчастии микроорганизмов (AME) минерализация ОВ в анаэробных условиях приводит к росту концентраций NH₄⁺ вниз по разрезу донных отложений, а диссимиляторная нитратредукция до аммония может сохранять в поровых водах образующийся в диагенезе NH_4^+ на высоком уровне (не смотря на анаэробное окисление аммония), преобладая над процессом денитрификации в условиях повышенного содержания ОВ и интенсивной сульфатредукции. Помимо этого, деятельность сульфатредуцирующих (СРБ) и метанотрофных бактерий приводит к облегчению изотопного состава углерода и кислорода органического вещества с глубиной. Таким образом, распад попадающего в осадки органического вещества начинается уже в самых верхних интервалах донных отложений на границе вода-осадок на самых ранних стадиях диагенеза при непосредственном участии микроорганизмов (гетеротрофных, сульфатредуцирующих, микроорганизмов цикла N и т.д.).

Деструкция OB в аэробных условиях в верхних интервалах осадка группой гетеротрофных микроорганизмов (ГБ) приводит к образованию больших масс СО₂ и органических кислот, что ведет к изменению значений рН, что в свою очередь приводит к растворению карбонатных минералов и формированию аутигенного кремнезема. Деятельность микроорганизмов приводит к потреблению кислорода и снижению значений Eh, что приводит к дальнейшей деструкции ОВ в анаэробных условиях, в том числе группой сульфатредуцирующих микроорганизмов, которые участвуют формировании аутигенных карбонатов и сульфидов железа. Установлено, что изотопно-легкие диагенетические карбонаты формируются ИЗ углекислоты, образующейся при анаэробном окислении органического вещества главным образом за счет жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий, глубже – уже за счет анаэробного окисления метана. Деятельность сульфатредуцирующих бактерий приводит к снижению в поровых водах с глубиной сульфат-иона и росту в осадке восстановленных форм S и Fe. Снижение по разрезу содержаний ионов SO₄²⁻ вследствие деятельности сульфатредуцирующих бактерий приводит к формированию диагенетических баритов.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН № 122041400193-7. Аналитическая часть исследования выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием для многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН.

We have obtained on the taxonomic composition, distribution, and geochemical activity of microorganisms in various types of bottom sediments in fresh and salt lakes in the south of Western Siberia. The decomposition of organic matter entering sediments begins already in the uppermost intervals of bottom sediments at the water-sediment boundary at the earliest stages of diagenesis. The activity of microorganisms leads to the formation of authigenic minerals: calcite, pyrite, and barite.

Моргунова И.П.¹, Литвиненко И.В.^{1, 2}, Куршева А.В.¹ (¹ФГБУ «ВНИИОкеангеология», г. Санкт-Петербург, е-mail: <u>inik@list.ru;</u> ²СПбГУ,

(¹ФГБУ «ВНИИОкеангеология», г. Санкт-Петербург, e-mail: <u>inik@list.ru</u>; ²СПбГУ, Институт Наук о Земле, г. Санкт-Петербург)

Особенности четвертичного осадконакопления в восточной части Охотского моря по результатам органо-

геохимических исследований

Morgunova I.P.¹, Litvinenko I.V.^{1, 2}, Kursheva A.V.¹

(¹FSBI "VNIIOkeangeologia", Saint-Petersburg; ²SPbSU, Institute of Earth Sciences, Saint-Petersburg)

Specificity of Quaternary sedimentation in the western part of the Sea of Okhotsk: the organic-geochemical research

Ключевые слова: Охотское море, четвертичные осадки, рассеянное органическое вещество, углеводородные молекулярные маркеры.

Проведено детальное изучение группового и молекулярного состава рассеянного органического вещества и углеводородных молекулярных маркеров в плейстоценголоценовых отложениях восточной части Охотского моря, что позволило охарактеризовать как основные источники, так и фациальные условия осадконакопления.

Охотское море является одним из крупнейших в мире окраинных морей. Региональная особенность осадконакопления заключается в первичной седиментационной неоднородности формирующихся осадков, которая определяется высокой биопродуктивностью его водной толщи и сложным гидрологическим режимом, обусловливающим поставку терригенного материала. Одной из особенностей осадочного чехла Охотского моря являются выходы метана (холодные сипы), приуроченные к залежам газовых гидратов, нефтегазовым, угольным залежам и месторождениям [1].

Плейстоцен-голоценовые отложения (4 колонки, 18 образцов; рис. 1, таблица) отбирали грунтовой трубкой на глубинах моря 120-1930 м, в интервалах отбора 7-290 см в ходе рейса НИС «Павел Гордиенко» (2022 г.) в рамках работ по комплексному геологическому картированию. Отложения представлены преимущественно алевропелитами И песчаными алевропелитами с многочисленными включениями (галька, песок, раковины моллюсков. обломки древесины, живые полихеты. кальцит. железомарганцевые корки, примазки гидротроилита).

Аналитическая процедура исследования рассеянного органического вещества (РОВ) включала: определение содержания органического (C_{opr}) и карбонатного ($C_{кар6}$) углерода, извлечение хлороформного (A_{xn}) и спиртобензольного (A_{cn-6}) битумоидов, гуминовых кислот (ГК) и остаточного ОВ (ООВ), определение группового состава битумоидов (A_{xn}) и молекулярного состава углеводородов (УВ). Фракции алифатических и ароматических УВ



выделяли хроматографически и исследовали методом ГХ-МС (Agilent 5973/6850 с квадрупольным масс-селективным детектором) [2].

Рисунок 1. Карта-схема расположения точек пробоотбора. Врезки: содержание (%) компонентов от их суммы: (а) терпановых УВ; (б) ПАУ; (в) зависимость гаммацеранового индекса от распределения изопреноидов.

Карбонатность изученных алевропелитов относительно низкая – от 0.01 до 0.08% Скарб в осадке, содержание Сорг варьирует в узких пределах – 0.3 – 1.3% в осадке (в среднем 0.9%), что согласуется с ранее полученными данными для илистых отложений Охотского моря [3]. Содержание ГК в пробах колеблется от 16.0 до максимальных 64.8% в ОВ, а ООВ изменяется от 25.7 до 79.4% в ОВ, при этом высокая концентрация ГК соответствует низким величинам ООВ. Содержание А_{хл} в осадках колеблется в узких пределах от 0.013 до 0.092% (в среднем 0.03%; Ахл/Асп-б <1), что характеристикам соответствует фоновым поверхностных осадков высокоширотных морей. В составе битумоидов (А_{хп}) доминируют смолистые компоненты. Доля масел составляет 9.2–30.5%, максимальные значения выявлены в средних интервалах осадочного разреза ПМО-2212, при этом в их составе преобладают ароматические УВ (до 82%), что, скорее всего, свидетельствует о вкладе терригенного материала.

No	Hawan	Изопреноиды и <i>н</i> -алканы							Гопаны		Стераны	ПАУ	
J¶≌ /	помер	интервал	Пр/	Кизо	CPI	CDI1	OEP	OEP	тар	H ₂₉ /	T ₂₃ /	$\Sigma C_{27}/$	MPI
11/11	станции	отоора, см	Фит		24-34	CrII	17-19	27-31	IAK	H_{30}	H_{30}	ΣC_{29}	1
1	ПМО-	20-27	1.0	0.5	5.4	3.7	0.9	7.7	7.0	0.7	0.0	-	0.3
2	2212T	80-87	1.2	0.4	4.6	3.3	1.0	6.4	23.0	0.5	0.0	-	0.3
3		155-162	1.1	0.3	5.2	3.5	1.1	7.7	30.4	0.7	0.0	-	0.3
4		216-224	1.3	0.5	5.1	3.3	1.0	7.9	26.0	0.7	0.0	-	0.4
5		284-290	1.1	0.4	4.2	2.8	1.1	5.5	13.3	0.6	0.3	2.1	0.5
6	ПМО-	18-25	1.1	0.5	5.5	3.7	0.9	7.7	10.0	0.7	0.0	-	0.5
7	2220T	65-72	1.0	0.4	3.9	2.8	1.1	5.0	19.8	0.8	0.0	-	0.4
8		110-117	1.1	0.4	3.8	2.8	1.1	4.6	20.1	0.6	0.1	1.7	0.4
9		178-186	1.5	0.5	4.2	3.1	1.1	4.9	23.9	0.5	0.1	1.4	0.5
10	ПМО-	27-33	0.8	0.6	3.6	2.8	0.9	4.5	12.3	0.6	0.2	2.0	0.8
11	2225T	83-91	1.0	0.6	4.5	3.3	0.8	5.5	10.1	0.8	0.3	1.9	0.6
12		136-144	0.8	0.5	4.3	3.1	1.0	5.6	12.0	0.5	0.3	4.8	1.0
13		179–187	1.1	0.5	4.2	3.2	0.9	5.0	13.1	0.5	0.2	4.4	0.4
14	ПМО-	26-34	1.4	0.4	4.6	2.8	0.9	6.4	3.6	0.5	0.3	-	0.5
15	2241T	74-82	1.3	0.4	4.4	2.7	0.9	6.5	3.5	0.6	0.3	-	0.5
16		115-123	1.7	0.6	4.1	2.8	1.0	5.1	13.8	0.5	0.1	1.6	0.4
17		172-180	1.7	0.5	3.9	2.7	1.0	4.8	13.5	0.5	0.1	2.2	0.4
18		218-226	1.8	0.5	4.0	2.9	0.9	4.8	17.6	0.6	0.1	1.1	0.4

Таблица. Основные параметры углеводородных молекулярных маркеров

Распределение н-алканов в РОВ осадков представлено гомологическим рядом *н*-С₁₅ – *н*-С₃₅, при этом ярко выражены как компоненты мхов (*н*-С₂₃ – Sphagnum sp.), так и высших растений (% C_{27-31} от Σ_{H} -алканов~49%). Также отмечается высокое соотношение длинноцепочечных н-алканов к TAR~15.2 [4], короткоцепочечным что, скорее всего. связано с транспортировкой терригенного материала амурским речным стоком и далее восточно-сахалинским течением в центральную и восточную часть акватории [5]. Генетическая связь высокомолекулярных *н*-алканов Охотского моря с хвойными растениями (СЗ) была показана ранее [5] по результатам изотопного анализа углерода δ^{13} C *н*-алканов. Подтверждением вклада других наземных источников является высокое содержание биогенных ПАУ (рис. 1б), в составе которых преобладают перилен и триметилтетрагидрохризены [6].

Значения коэффициентов нечетности (CPI₂₄₋₃₄ от 3.6 до 5.5; CPI 1 \geq 2.7) также указывают на терригенный характер *н*-алканов и вместе с метилфенантреновым индексом MPI1 \geq 3 (таблица) говорят о постдиагенетическом уровне трансформации POB, что согласуется с предыдущими исследованиями [5, 7]. Микробиально-водорослевые

компоненты *н*-алканов играют подчиненную роль и преобразованы значительнее, чем терригенные (OEP₁₇₋₁₉~1, OEP₂₇₋₃₁~5.9). Их максимальные содержания (TAR~3.5) и высокая степень преобразованности (OEP₁₇₋₁₉~1) выявлены в верхних интервалах разреза ПМО-2241T, отобранного на склоне Курильской впадины (1930 м), вдали от прямого влияния Восточно-Сахалинского течения.

Соотношение изопреноидов (Пр/Фит<2, таблица) (Пр – пристан, Фит – фитан) указывает на восстановительные условия осадконакопления, что подтверждается и обратной корреляцией с гаммацерановым индексом (G, рис. 1в), указывающей на стратификацию водной толщи и гиперсоленые условия среды в процессе седиментации [7]. Кроме этого, рост соотношения Пр/Фит в осадках в направлении от мелководья к пелагиали может быть связан с увеличением вклада ОВ зоопланктона, развивающегося в поверхностных отложениях глубоководной части Охотского моря (рис. 1в) [5]. Коэффициент К_{изо} варьирует от 0.3 до 0.6, достигая максимальных значений в отложениях разреза ПМО-2225Т, что свидетельствует о микробной активности в толще осадка. Небольшой «нафтеновый горб», характерный для биодеградации УВ нефтяного ряда. встречается преимущественно в верхней части осадочных разрезов ПМО-2020, 2025 и 2041 и не позволяет говорить о их миграции из нижележащих толщ, скорее на биодеградированное техногенное загрязнение. указывая Это подтверждается повышенным содержанием в этих слоях устойчивых пирогенных ПАУ, основную часть которых составляют флуорантен, пирен, бензо(b,j,k)флуорантен, бензо(а)пирен, флуорен, И метилированные флуорантен, флуорен и пирен (рис. 1б).

Распределение терпановых УВ подтверждает наличии микробной активности в осадках (рис. 1а). При этом диагенетически зрелые гопановые структуры составляют большинство (59-80% от суммы терпанов), а менее зрелые И специфические три/тетрациклические терпаны. гопены устойчивые к биодеградации, играют подчиненную роль (15-37% и 0-11% соответственно, рис. 1а; T₂₃/H₃₀≤0.3, таблица). Самые высокие содержания гопенов выявлены в поверхностных осадках станций ПМО-2212, ПМО-2220, а также в нижней части разреза ПМО-2225 (от 83 до 187 см), что может указывать на наличие дополнительных источников УВ (газ, газовые гидраты). Почти во всех отложениях выявлен 2-метилгопан, генетически цианобактериями, что согласуется со значительными связанный с содержаниями гаммацерана, происхождение которого связывают С биомассой простейших, питающихся цианобактериями [7, 8].

Выявленное следовое содержание стерановых УВ свидетельствует о незначительном вкладе ОВ эукариот, представленного в основном холестанами (C₂₇/C₂₉>1, таблица) морского генезиса. При этом наличие диагенетически незрелых предшественников олеанана – олеан-13(18)ена и олеан-12-ена, маркирующих вклад свежего ОВ терригенного

происхождения [7], указывает на низкий уровень трансформации РОВ.

Комплексная оценка геохимических показателей РОВ подтверждает предположение о существенной роли терригенного ОВ (наземные растения) в изученных четвертичных отложениях восточно-сахалинского шельфа. При этом специфический состав УВ молекулярных маркеров отражает как высокую биопродуктивность водной толщи, так и активное развитие микробных сообществ в осадочном разрезе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романова А.В. Условия формирования осадков Охотского моря в позднем плейстоцене-голоцене (по данным фораминиферового анализа): дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.01. Владивосток, 2014. 144 с.

2. Morgunova I.P., Kursheva A.V., Petrova V.I., Litvinenko I.V., Batova G.I., Renaud P.E., Maltseva A.L., Granovitch A.I. Natural and anthropogenic organic matter inputs to intertidal deposits of the urbanized Arctic region: A multi-proxy approach // Marine Chemistry. 2021. V. 234. P. 1–15.

3. Немировская И.А. Содержание и состав углеводородов в донных осадках сахалинского шельфа // Геохимия. 2008. № 4. С. 414–421.

4. Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes // Organic Geochemistry. 2000. V. 31. P. 745–749.

5. Seki O., Yoshikawa C., T. Nakatsuka, Kawamura K., Wakatsuchi M. Fluxes, source and transport of organic matter in the western Sea of Okhotsk: Stable carbon isotopic ratios of n-alkanes and total organic carbon // Deep-Sea Research I. 2006. V. 53. P. 253–270.

6. Bouloubassi I., Saliot A. Dissolved particulate and sedimentary naturally derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment: geochemical significance // Marine Chemistry. 1993. V. 42. P. 127–143.

7. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide: vol. 2. In: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History, second ed. Cambridge University Press, Cambridge. 2005.

8. Santos Neto E. V., Hayes J. M., Takaki T. Isotopic biogeochemistry of the Neocomian lacustrine and Upper Aptian marine-evaporitic sediments of the Potiguar Basin, Northeastern Brazil. Organic Geochemistry. 1998 V. 28. P. 361–381.

Detailed study of the dispersed organic matter and hydrocarbon molecular markers composition in the Holocene-Pleistocene bottom sediments from the western part of the Sea of Okhotsk is performed with the aim of source and facies-genetic conditions of sedimentation characterization.

Островская Е.В., Дегтярева Л.В.

(Каспийский морской научно-исследовательский центр, г. Астрахань, e-mail: <u>kaspmniz@mail.ru</u>)

Фосфор в поровых водах донных отложений Северного Каспия

Ostrovskava E.V., Degtvareva L.V.

(Caspian Marine Scientific Research Center, Astrakhan)

Phosphorus in pore waters of sediments of the Northern Caspian

Ключевые слова: Северный Каспий, поровые воды донных отложений, минеральный фосфор, органический фосфор, водородный показатель (pH), окислительновосстановительный потенциал (Eh)

Минеральный фосфор в поровых водах донных отложений Северного Каспия изменялся в диапазоне 17.7–1922.3 мг/л, органический фосфор – 4.8–7085.0 мг/л. Сезонная динамика характеризовалась возрастанием концентрации фосфора в поровых водах от весны к осени. Установлено, что содержание органического фосфора в поровых водах зависит от дисперсности донных отложений. Минеральный фосфор является редокс-чувствительной формой фосфора.

Фосфор – биогенный элемент, имеющий важное значение в жизнедеятельности гидробионтов [1], необходимый элемент для питания планктонных организмов, для построения белковых молекул [2], обязательный компонент всех живых организмов [3], один из показателей трофического статуса водоема [4]. Фосфор присутствует в природных водах в виде минеральных и органических соединений в растворенной, взвешенной и осажденной формах [3].

Основная часть фосфора поступает в Северный Каспий со стоком р. Волги, ассимилируется фитопланктоном в процессе фотосинтеза, утилизируется водными организмами [5]. Значительная часть фосфора осаждается в донные отложения, сорбируясь взвешенными веществами [1]. Распределение фосфора на площади моря определяется преимущественно диаметром частиц донных отложений [6]. В результате разложения и минерализации органического вещества фосфор вновь поступает в воду [5].

Процессы обмена фосфором в системах «твердая фаза донных отложений – поровые воды» и «поровые воды – водная масса» регулируются в основном окислительно-восстановительными и кислотнощелочными условиями среды [2–4]. При понижении pH, сопутствующем разложению органического вещества, увеличивается поступление фосфора из донных отложений в воду. При понижении pH, что наблюдается в условиях интенсификации продукционных процессов, фосфор подвергается седиментации [1, 7, 8]. Снижение величины Eh, свидетельствующее о формировании анаэробных условий в придонном слое воды, приводит к миграции веществ из донных отложений в воду [9].

Оценка качества морской среды Северного Каспия свидетельствует о загрязненности воды и донных отложений широким спектром токсикантов, в т. ч. и детергентами, в состав которых входят полифосфаты [10, 11]. Следовательно, существует потенциальная угроза изменения окислительновосстановительного и кислотно-щелочного состояния среды, что может привести либо к высокой аккумуляции фосфора в донных отложениях, либо к вторичному загрязнению вод [9]. Цель работы состояла в изучении особенностей накопления минерального и органического фосфора в поровых водах донных отложений Северного Каспия при различных окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных условиях.

Материалами для исследований послужили данные за период 2018–2020 гг.

Донные отложения исследуемой акватории были представлены ракушей, песками, илами.

Концентрация минерального фосфора в поровых водах донных отложений Северного Каспия изменялась в диапазоне 17.7–1922.3 мг/л. От весны к осени наблюдалось увеличение содержания минерального фосфора в среднем от 361.3 до 525.0 мг/л. В весенний период наиболее насыщены минеральным фосфором были поровые воды на глубинах 13–16 м, в осенний период – на глубинах 6–13 м.

Концентрация органического фосфора в поровых водах варьировала от 4.8 до 7875.0 мг/л. Среднее содержание органического фосфора весной составило 440.3 мг/л. В осенний период концентрация органического фосфора возросла в среднем до 1409.3 мг/л. Весной наибольшие значения минерального фосфора были характерны для поровых вод донных отложений, залегающих в интервале изобат 4–16 м, осенью – между изобатами 5–12 м.

Увеличение содержания фосфора в сезонном аспекте обусловлено преобладанием в осенний период деструкционных процессов, является признаком начала распада органического вещества в донных отложениях.

Величины pH морской воды и поровых вод донных отложений достаточно однородны, но даже небольшие изменения pH имеют влияние на процессы, происходящие в морской среде [12]. За исследуемый период pH придонного слоя воды изменялось в интервале 7.8–8.7; поровых вод – 7.1–8.6.

Ећ придонных вод изменялся от + 96 до + 492 мВ (преимущественно окислительные условия). В поровых водах Ећ был в диапазоне – 159 – + 432 мВ. На большей площади акватории в донных отложениях складывались окислительные условия.

На участках со сложившейся в донных отложениях окислительной обстановкой (при Eh более 100 мВ) содержание минерального и

органического фосфора в поровых водах находилось в зависимости от доли пелитовой (диаметром < 0.05 мм) фракции донных отложений (r = +0.55 и r = +0.72 соответственно, n = 64, α = 0.05).

На участках с переходной окислительно-восстановительной обстановкой (при Eh от 0 до 100 мВ) концентрация минерального фосфора в поровых водах находилась в зависимости о Eh придонного слоя воды. Коэффициент корреляции составил -0.55 (n = 22, $\alpha = 0.05$).

На участках с восстановительной обстановкой (при отрицательных значениях Eh) концентрация минерального фосфора была в зависимости от pH придонного слоя воды (r = -0.84, n = 35, $\alpha = 0.05$) и Eh придонного слоя воды (r = -0.55, n = 35, $\alpha = 0.05$), органического фосфора – от процента пелитовой фракции донных отложений (r = +0.68, n = 35, $\alpha = 0.05$).

Таким образом, концентрация органического фосфора в поровых водах донных отложений Северного Каспия как при окислительных, так и при восстановительных условиях зависит от процента пелитовой фракции в донных отложениях. Более сложное поведение демонстрирует минеральный фосфор. В окислительных условиях фактором, определяющим накопление минерального фосфора, является доля пелитовой фракции в донных В состоянии переходном окислительных отложениях. OT к восстановительным условиям содержание минерального фосфора зависит от редокс-потенциала. В восстановительных условиях – от редокспотенциала и рН. Минеральный фосфор является редокс-чувствительной формой фосфора.

Следовательно, в восстановительных условиях (снижение Eh) и при преобладании деструкционных процессов (снижение pH) в поровых водах донных отложений Северного Каспия возрастает концентрация минерального фосфора, что может привести к вторичному загрязнению минеральным фосфором. На содержание органического фосфора изменения окислительно-восстановительного и кислотно-щелочного состояния среды не влияют.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонов Н.М. Привезенцев Ю.А. Рыбохозяйственная гидрохимия. М.: Агропромиздат, 1987. 159 с.

2. Будянская М.Л. Миграция фосфора в донных отложениях Каспийского моря // Труды ГОИН. 1948. Вып. 5(17). С. 57–88.

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

4. Третьякова Е.И., Ильина Е.Г., Бурлуцкая Е.В. Фосфор в донных отложениях водных экосистем // Известия Алтайского государственного университета. Химия. Т. 3–2 (67). С. 182–185.

5. Пахомова А.С., Затучная Б.М. Гидрохимия Каспийского моря. Л.: Гидрометеоиздат, 1966. 342 с.

6. Страхов Н.М. К познанию закономерностей и механизма морской седиментации. II. Каспийское море // Известия АН СССР. Серия Геологическая. 1950. № 1. С. 80–111.

7. Химия океана. Том 1. Химия вод океана / отв. ред. О.К. Бордовский. М.: Наука, 1979. 518 с.

8. Денисова А.И., Щебетаха Р.Г. Донные отложения и гидрохимический режим водоемов // Круговорот вещества и энергии в водоемах. Вып. V. Гидрохимия и донные отложения. Иркутск, 1981. С. 41–42.

9. Шигаева Т.Д., Поляк Ю.М., Кудрявцева В.А. Окислительновосстановительный потенциал как показатель состояния объектов окружающей среды // Биосфера. 2020. Т. 12. № 3. С. 111–124.

10. Соколова М.Н. Индивидуальные органические соединения в осадках Северного Каспия как индикаторы природных и техногенных источников поступления органического вещества. Автореф... дис. кан. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 2007. 24 с.

11. Загрязняющие вещества в водах Волжско-Каспийского бассейна / отв. ред. В.Ф. Бреховских, Е.В. Островская. Астрахань: ИП Сорокин Роман Васильевич, 2017. 406 с.

12. РД 52.10.735-2010 Водородный показатель морских вод. Методика измерений потенциометрическим методом. М.: ГОИН, 2010. 23 с.

Mineral phosphorus in pore waters of sediments of the Northern Caspian varied in the range 17.7-1922.3 ug/l, organic phosphorus -4.8-7085.0 ug/l. The seasonal dynamics was characterized by an increase in phosphorus concentration in pore waters from spring to autumn. It was found, the content of organic phosphorus in pore waters depends on the dispersion of sediments. Mineral phosphorus is a redox-sensitive form of phosphorus.

Римская-Корсакова М.Н., Дубинин А.В., Бережная Е.Д., Зологина Е.Н.

(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: korsakova@ocean.ru)

Сульфит и тиосульфат в воде Черного моря Rimskaya-Korsakova M.N., Dubinin A.V. ., Berezhnaya E.D., Zologina E.N.

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow) Sulfite and thiosulfate in Black Sea water

Ключевые слова: сероводород, сульфит, тиосульфат, Черное море, аноксия

Проведено определение сульфита и тиосульфата в воде Черного моря хроматографически методом дериватизации с монобромобиманом на двух станциях – в области континентального склона и в центре моря. Максимальные концентрации сульфита составили 1.74 мкМ, тиосульфата – 0.98 мкМ в центре моря. Рассмотрены возможные механизмы формирования их распределений.

В силу строения своей внешней электронной оболочки сера может принимать степени окисления от -2 до +6. Поэтому в природной среде можно встретить заметное разнообразие неорганических и органических форм серы. Основная форма серы в морской воде представлена сульфатом, в Черном море его содержание составляет 14.5-17.5 мМ [1]. Развитая плотностная стратификация водной толщи Черного моря препятствует перемешиванию вод, что приводит к исчерпанию кислорода на глубинах более 100-180 м и к появлению сероводорода за счет микробиологической концентрации сульфата с глубиной редукции сульфата. Поэтому понижаются, а содержание сероводорода достигает примерно 400 µM [2]. Окисление сероводорода, как и восстановление сульфата, происходит через микробиологических реакций с образованием цепь химических и неорганических и органических соединений серы в промежуточных степенях окисления [3]. Среди неорганических форм в наибольшем количестве в водной толще встречаются элементная сера S(0), сульфит $S(IV)O_3^{2-}$ и тиосульфат $S(II)_2O_3^{2-}$.

Пути образования. Поскольку тиосульфат и сульфит – формы серы в промежуточной степени окисления, то они могут быть образованы как в результате окислительного процесса, так и быть продуктом восстановления. Химическим путем тиосульфат и сульфит могут появляться в природной воде в результате окисления сероводорода кислородом, при пониженном отношении кислород/сероводород: $2H_2S + 3O_2 => 2H_2SO_3$; $2H_2S + 2O_2 => H_2S_2O_3 + H_2O$. Также тиосульфат и сульфит могут быть образованы в результате окисления сероводорода (и пирита) оксигидроксидами марганца и железа (среди продуктов окисления также могут присутствовать сульфат

и элементная сера).

В отличие от элементной серы сульфит и тиосульфат могут появляться и в результате восстановительного процесса [4]. Для реализации такого процесса необходимо условие лимитирования субстрата [5]. В микробиальных матах $S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-} могут образовываться в больших количествах при неполном окислении сероводорода цианобактериями или аноксигенными фототрофными микроорганизмами [6].

Пути утилизации. В морской среде тиосульфат и сульфит окисляются почти всеми хемотрофными серными бактериями и многими фототрофными бактериями. У тиосульфата низкая реакционная способность по отношению к кислороду, но он может окисляться Fe(III) или MnO₂ с образованием тетратионата. Тиосульфат менее реактивен, по сравнению с сульфитом, по отношению к органическим соединениям [7]. Также сульфит расходуется в реакциях образования сульфонатов – основного класса S-органических веществ. Сульфит в присутствии S⁰ и сероводорода способен быстро переходить в форму $S_2O_3^{2^2}$.

Концентрации тиосульфата и сульфита в воде Черного моря малы [8]. В основном все определения этих форм в Черном море ранее были проведены методом дистилляции, при котором получают сумму $(S_2O_3^{2^2}+SO_3^{2^2})$. В верхней части анаэробной зоны до глубины 320 м она не превышает 0.15 мкМ [9]. Для раздельного определения применяют методы дериватизации с последующим хроматографическим определением. Содержание тиосульфата и сульфита с применением дериватизирующего реагента DTNP был изучено во впадине Кариако [10], Готландской впадине Балтийского моря [11] и в Черном море [12]. Однако наши исследования показали, что определение формы $SO_3^{2^2}$ данным методом дает недостоверные результаты [8]. Максимально измеренные концентрации тиосульфата в водной толще были обнаружены во впадине Кариако, где они достигали 6 мкМ.

Цель данного исследования – определить раздельно концентрации сульфита и тиосульфата в водной толще Черного моря и выяснить их происхождение. Для этого мы использовали метод дериватизации $S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-} с реагентом монобромобиманом и определением методом ВЭЖХ с флуоресцентным детектированием.

Пробы морской воды для исследований отбирали в ходе экспедиции «Черное море-2022» на станции Ашамба 28 (13.07.2022) с координатами 44.489° с.ш., 37.870° в.д. в 7 милях от Голубой бухты г. Геленджика. Глубина моря составила 1200 м. Пробы из глубоководной части моря были отобраны в ходе 124-го рейса НИС «Профессор Водяницкий» 04.10.2022 на станции 237 с координатами 43°32.7169 с.ш. 32°03.6954 в.д.; глубина в месте отбора составляла 1964 м. Во время пробоотбора батометры заполняли аргоном для предотвращения окисления восстановленных форм серы.



Рисунок 1. Профили распределений сероводорода, кислорода (показано линиями) и тиосульфата и сульфита на станции Ашамба 28 (а) и на станции 237 НИС «Профессор Водяницкий» с глубиной. Пунктирной линий указано положение редокс границы.

Тиосульфат и сульфит были обнаружены только в сероводородной зоне моря. На горизонте, соответствующем условной плотности 16.2 кг/м³ и выше, тиосульфат полностью исчезает. В свою очередь сульфит количественно также исчезает на этой глубине, но присутствует в следовых количествах, в виде незначительных пиков на хроматограммах, до верхней из исследованных глубин (σ_{θ} =16.0 кг/м³). В бланковых экспериментах и сульфит и тиосульфат полностью отсутствуют.

Распределение тиосульфата и сульфита по глубине имеет сходный вид, при этом тиосульфата примерно в 2 раза меньше (рис. 1). В профиле их наблюдается четкий максимум верхней распределений в части сероводородной зоны. На станции Ашамба повышенные концентрации распространяются до слоя условной плотности 16.80 (глубина 300 м), ниже которого тиосульфат распределен равномерно с концентрацией 0.28±0.01 мкМ, а сульфит – с небольшим ростом примерно на 10% и концентрациями 0.61±0.06 мкМ. На станции в центре моря (237) - повышенные обширную область концентрации занимают более водной толши распространяясь до глубины примерно 1000 м. Если рассматривать распределения относительно условной плотности, то и в области склона и в центре моря концентрации S2O3²⁻ и SO3²⁻ совпадают сразу под границей субоксической и аноксической зон до глубины соответствующей σ_θ~16.6 (рис. 2).

Малые концентрации сульфита и тиосульфата, несмотря на их ключевую роль в бактериальных процессах, свидетельствуют о тесной взаимосвязи реакций приводящих к образованию и расходу этих форм. Многие бактерии способны использовать эти соединения для своей жизнедеятельности: сульфатредукторы их восстанавливают или подвергают диспропорционированию, а литотрофные серобактерии их окисляют.

Ряд исследователей полагает, что в верхней части аноксической зоны появление $S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-} и рост их концентраций связаны с окислением сероводорода в результате периодического заглубления кислородных вод в область ниже границы окисленных и восстановленных вод [10]. Также промежуточные формы $S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-} могут быть образованы в результате окисления H_2S взвешенными оксигидроксидами марганца и железа [11]. Была выдвинуто предположение – поскольку микробиальное окисление сероводорода тесно связано с микробиологическим восстановлением нитрат-иона, то падение концентраций нитрата с глубиной в аноксической зоне ведет к уменьшению потребления $S_2O_3^{2-}$ и, следовательно, росту его концентраций. В 2019 году было проведено исследование распределения окисленных форм марганца в области редокс интерфейса и показано отсутствие их значимых количеств в области появлении этих форм в процессе окисления сероводорода.

По мнению [12] сходство профилей сульфита и тиосульфата с профилем сероводорода в воде Черного моря, а именно рост их содержаний с глубиной, вероятно, свидетельствует о сходном происхождении этих форм в процессе сульфатредукции.



Рисунок 2. Распределение тиосульфата и сульфита на станции в области континентального склона и в центре моря относительно условной плотности.

Тиосульфат может быть продуктом неполного восстановления сульфата при условии ограниченного количества органического субстрата. Известно,

что почти половина растворенного органического вещества (POB) в Черном море состоит из низкомолекулярных органических кислот, которые служат субстратом для сульфатредукторов. В верхней части анаэробной зоны лабильная и полулабильная часть POB исчерпывается до глубины соответствующей примерно 16.5 [13]. Уменьшение количества субстрата, вероятно, вызывает преимущественное образование промежуточных форм и рост их концентраций с глубиной.

На станции расположенной в центре моря (рис.16) можно заметить увеличение концентраций $S_2O_3^{2^-}$ и $SO_3^{2^-}$ в направлении дня. По нашему мнению такой рост, вероятно, связан с поступлением этих форм из иловых вод в водную толщу.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-00355, https://rscf.ru/project/23-27-00355/

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Дубинин А.В. и др. // Морской гидрофизический журнал. 2022. Т. 38. № 5. С. 530–547.

2. Neretin L.N. // Deep-Sea Research I. 2001. V. 48. P. 2569–2593.

3. Zopfi J. et al. // Sulfur biogeochemistry – Past and present. Boulder, Colorado, Geological Society of America, 2004. V. 379. P. 97–116.

4. Schippers A. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2001. V. 65. P. 915-922.

5. Vainshtein M.B. et al. // Microbiology. 1980. P. 672-675.

6. Rabenstein A. et al. // Zeitschrift für Naturforschung. 1995. V. 50c. P. 769-774.

7. Vairavamurthy A. et al //Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. P. 4681–4687.

8. Дубинин А.В. и др. // Океанология. 2023. Т. 63. № 3. С. 382–391.

9. Дубинин А.В. и др. // Морской гидрофизический журнал. 2019. Т. 35. № 1 37–51.

10. Zhang J.-Z., Millero F.J. // Deep-Sea Research 1. 1993. V. 40. № 5.

11. Kamyshny A. et al. // Chemical Structure of Pelagic Redox Interfaces: Observation and Modeling, Hdb Env Chem. 2013. V. 22. P. 95–120.

12. Valravamurthy A., Mopper K. // Environment Sci. Technol. 1990. V. 24. P. 333–337. P. 1023–1041.

13. Ducklow H.W. et al. // Mar. Chem. 2007. V. 105. P. 140–150.

The determination of sulfite and thiosulfate in the Black Sea water was carried out by derivatization with monobromobimane followed with chromatographic method of at two stations – in the area of the continental slope and in the center of the sea. The maximum concentrations of sulfite were 1.74 μ M, thiosulfate – 0.98 μ M in the center of the sea. Possible mechanisms for the formation of their distributions are considered.

Савенко А.В., Савенко В.С.

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru)

Растворимость CaF₂ в морской воде нормальной и повышенной солености: сравнение расчетных и экспериментальных данных Savenko A.V., Savenko V.S.

(Moscow M.V. Lomonosov State University, Moscow)

The solubility of CaF₂ in seawater of normal and increased salinity: Comparison of calculated and experimental data

Ключевые слова: морская вода, морские рассолы, CaF_2 , растворимость, расчет, эксперимент

Экспериментально определена растворимость флюорита в морской воде нормальной и повышенной солености (35.7–344.5 г/л). Показано, что при минерализации до ~158 г/л экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными оценками по модели ионной ассоциации, в которой коэффициенты активности свободных ионов *i* (γ_i) зависят от ионной силы раствора (*I*) в соответствии с полуэмпирическим уравнением Дэвиса: $\lg \gamma_i = -0.5115 z_i^2 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) + 0.2 z_i^2 I$, где z_i – заряд иона *i*.

В проблеме генезиса осадочного флюорита важная роль отводится выяснению условий, при которых возможно осаждение CaF₂. Геологические наблюдения свидетельствуют о том, что в большинстве случаев осадочный флюорит приурочен к осолоненным морским бассейнам, находящимся на стадиях отложения карбонатно-гипсовых осадков [1–3]. Равновесная с CaF₂ концентрация фтора экспериментально определялась только для рассолов, являющихся продуктами испарительного концентрирования нормальной морской воды [3]. Однако многие авторы отмечали, что природные осолоненные бассейны, в которых отлагался флюорит, испытывали сильное воздействие речного стока, приводящее к отличиям химического состава вод от характерного для продуктов испарительного концентрирования морской воды. Поскольку экспериментальное моделирование не может охватить даже малой доли возможных ситуаций, большое значение приобретают методы теоретического расчета растворимости CaF₂ в многокомпонентных растворах с высокой минерализацией. Цель настоящего сообщения заключалась в сравнении экспериментальных данных по растворимости CaF₂ в морской воде нормальной и повышенной солености с результатами теоретических расчетов, выполненных по модели ионной ассоциации с использованием полуэмпирического уравнения Дэвиса для расчета коэффициентов активности свободных ионов.

Растворимость тонко растертого природного кристаллического флюорита

была экспериментально изучена в морской воде с минерализацией 35.7– 158.2 г/л и рассолах ее испарительного сгущения с минерализацией 158.1– 344.5 г/л на стадиях садки карбонатов и гипса до начала садки галита [4]. Состав искусственной морской воды соответствовал соотношению главных ионов в природной морской воде, кроме бикарбонатов (NaHCO₃), которые с учетом того, что при pH = 4.5-11 кислотность среды на растворимость CaF₂ не влияет, не добавляли, чтобы исключить возможность протекания побочной реакции образования CaCO₃. Модельные растворы рассолов стадий начала садки гипса (158.1 г/л) и галита (344.5 г/л) были приготовлены согласно данным [4], а рассолы промежуточной минерализации получали путем их смешения. Поскольку термодинамические свойства твердых фаз зависят от степени их кристалличности и присутствия примесей, для использованного образца флюорита была предварительно определена величина произведения растворимости.

Опыты проводили при комнатной температуре $23\pm1^{\circ}$ С. Суспензии в течение 3 недель ежедневно по 7 ч перемешивали на шейкере (постоянство концентрации растворенного фтора достигалось через несколько суток) и после отстаивания отфильтровывали через мембранный фильтр 0.22 мкм. В фильтрате определяли концентрацию фтора методом прямой потенциометрии в присутствии ацетатного солевого буфера [5], величину щелочности Alk \approx HCO₃⁻ объемным ацидиметрическим методом и содержание других главных ионов методом капиллярного электрофореза при разбавлении высокоминерализованных растворов 1 : 100 – 1 : 500 [6].

Результаты определения растворимости кристаллического CaF₂ (флюорита) в разбавленных растворах CaCl₂–KCl приведены в табл. 1. В соответствии со сведениями о константах устойчивости фторидных комплексов в водных растворах [7, 8], в условиях экспериментов явлениями комплексообразования можно пренебречь и при нахождении термодинамического произведения растворимости $L_{CaF_2}^0$ ограничиться учетом коэффициентов активности свободных ионов кальция и фтора (γ_i):

$$L_{\text{CaF}_2}^0 = a_{\text{Ca}^{2+}(sat)}^2 a_{\text{F}^{-}(sat)}^2 = [\text{Ca}^{2+}]_{sat} [\text{F}^{-}]_{sat}^2 \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{F}^{-}}^2, \quad (1)$$

где a_i и [i] – активность и общая молярная концентрация растворенного компонента i; подстрочный индекс "*sat*" обозначает принадлежность к раствору, насыщенному по фториду кальция. Значения коэффициентов активности свободных ионов принимались согласно [8]. Экспериментальная оценка термодинамического произведения растворимости природного кристаллического CaF₂ составила (6.27 ± 0.08)×10⁻¹¹, что удовлетворительно согласуется со справочными данными: (2.6-4.0)×10⁻¹¹ [7–9]. Это позволяет считать использованную в опытах твердую фазу вполне репрезентативной.

Happer		Объем, мл		Ион	`	Ĺ	$[Ca^{2+}]$	[12-1		
ка		1.06	3.2	ная	$\gamma_{Ca^{2+}}$	24	L - · · JS	[F	sat	$L^0_{ m CaF_2}$
СаF ₂ , г	H ₂ O		M KCl	сила <i>I</i>	Ca	1 _F -	мМ	мМ	мг/л	×10 ⁻¹¹
0.8	78	0	2.0	0.08	0.462	0.824	0.36	0.749	14.23	6.34
0.8	78	0.4	1.6	0.08	0.462	0.824	5.58	0.188	3.57	6.19
0.8	78	0.8	1.2	0.08	0.462	0.824	10.88	0.135	2.57	6.23
0.8	78	1.2	0.8	0.08	0.462	0.824	16.13	0.112	2.13	6.35
0.8	78	1.6	0.4	0.08	0.462	0.824	21.68	0.096	1.82	6.27
0.8	78	2.0	0	0.08	0.462	0.824	26.90	0.086	1.63	6.25
Среднее 6.27±0.										6.27±0.08

Таблица 1. Произведение растворимости природного кристаллического CaF₂ (флюорита) в разбавленных растворах CaCl₂–KCl при 23±1°C

Экспериментальные значения равновесных с CaF₂ концентраций фтора в морской воде нормальной и повышенной солености приведены в табл. 2. Расчет соответствующих равновесных концентраций фтора по модели ионной ассоциации был выполнен для экспериментально определенной величины $L_{CaF_2}^0 = 6.27 \times 10^{-11}$, значений констант устойчивости ионных пар согласно табл. 3 и коэффициентов активности свободных ионов, вычисленных по двум вариантам полуэмпирического уравнения Дэвиса [12]:

$$lg \gamma_{i} = -\frac{Az_{i}^{2}\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + 0.1z_{i}^{2}I, (2)$$
$$lg \gamma_{i} = -\frac{Az_{i}^{2}\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + 0.2z_{i}^{2}I, (3)$$

где z_i – заряд иона *i*; I – ионная сила раствора; A – постоянная величина, равная 0.5115 при 25°С.

Минерали- зация <i>М</i> ,	$[F^-]_{sat}$	[Cl ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	[HCO ₃]	[Na ⁺]	$[K^+]$	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]
г/л	мг/л				г/л			
35.72	7.40	19.83	2.71	(0)	11.03	0.409	1.33	0.412
39.56	7.19	21.97	3.06	(0)	12.14	0.461	1.46	0.470
71.43	8.87	39.66	5.42	(0)	22.05	0.818	2.66	0.824
79.12	8.68	43.94	6.11	(0)	24.28	0.923	2.93	0.939
107.17	10.1	59.49	8.14	(0)	33.08	1.23	3.99	1.24
118.66	11.0	65.91	9.16	(0)	36.41	1.38	4.39	1.41
158.22	14.0	87.88	12.22	(0)	48.55	1.84	5.85	1.88
158.06	13.7	88.22	12.36	0.043	47.56	1.49	7.14	1.29
202.68	17.1	113.35	15.34	0.038	61.44	1.91	9.63	1.01
251.37	24.2	141.24	18.69	0.057	76.34	2.31	12.09	0.699
296.77	37.7	168.89	21.20	0.073	89.36	2.76	14.25	0.307
344.48	52.2	196.48	24.36	0.085	103.74	3.22	16.48	0.198

Таблица 2. Растворимость кристаллического CaF₂ (флюорита) в морской воде нормальной и повышенной солености (эксперимент)

Таблица 3. Термодинамические константы устойчивости ионных пар MeX в водных растворах при 25°С [10]

MeX	F^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO ₃ ²⁻
Na ⁺	0.54*	3.89	0.65	7.94
K^+	0.16^{*}	6.81	0.65	7.94
Mg^+	66.1**	184	11.6	757
Ca ⁺	11.0**	204	16.9	1420

Примечания: * по данным [11]; ** по данным [6].

Сравнение экспериментальных и расчетных концентраций фтора в равновесной с флюоритом морской воде нормальной и повышенной солености показало (рисунок), что наилучшая согласованность наблюдается в диапазоне минерализации от 35.7 до 158 г/л при использовании уравнения (3) для расчета коэффициентов активности свободных ионов. Рассолы с минерализацией свыше 158 г/л выходят за пределы области применимости электростатической теории Дебая–Хюккеля.



Рисунок. Сравнение экспериментальных и расчетных концентраций фтора в равновесной с природным флюоритом морской воде нормальной и повышенной солености: *1* – экспериментальные значения; *2* – расчет с использованием уравнения (2), *3* – расчет с использованием уравнения (3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бушинский Г.И. К вопросу о генезисе флюорита в осадочных породах // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1936. № 5. С. 775–793.

2. Пустовалов Л.В. Ратовкит Верхнего Поволжья. М.-Л.: Изд-во АН СССР,

1937. 71 c.

3. Казаков А.В., Соколова Е.И. Условия образования флюорита в осадочных породах (флюоритовая система) // Тр. Института геологических наук. Вып. 114. (№ 40). Геол. сер. М., 1950. С. 22–64.

4. Валяшко М.Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1962. 397 с.

5. Савенко В.С. Введение в ионометрию природных вод. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 77 с.

6. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза "Капель". СПб.: Веда, 2006. 212 с.

7. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. V. 4. Inorganic complexes. N.Y.: Plenum Press, 1976. 257 p.

8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 447 с.

9. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведение растворимости. Новосибирск: Наука СО, 1983. 326 с.

10. Савенко В.С. Химическая модель морской воды при температуре 0–35°С и солености 5–35‰ // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 5. С. 1226–1229.

11. Волков Г.А., Соломин Г.А. Оценка значений констант устойчивости комплексных соединений в связи с вопросами миграции элементов в подземных водах // Гидрогеология и инженерная геология. Экспрессинформация. 1983. Вып. 3. С. 1–24.

12. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963. 646 с.

The solubility of fluorite in seawater of normal and increased salinity (35.7–344.5 g/l) was experimentally determined. It was shown that at mineralization up to ~158 g/l, the experimental data are in good agreement with the calculated estimates according to the ion association model, in which the activity coefficients of free ions *i* depend on the solution ionic strength (*I*) in accordance with the semi-empirical Davis equation: $\lg \gamma_i = -0.5115 z_i^2 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) + 0.2 z_i^2 I$, where z_i is the charge of ion *i*.

Савенко А.В., Мухаметов С.С.

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru)

Факторы, контролирующие распределение биогенных элементов в устьях рек юго-западного побережья Крымского полуострова Savenko A.V., Mukhametov S.S.

(Moscow M.V. Lomonosov State University, Moscow)

Factors controlling the distribution of nutrients in the river mouths of the south-western coast of the Crimean Peninsula

Ключевые слова: устья рек, биогенные элементы, консервативное и неконсервативное поведение, Крымский полуостров

По данным натурных наблюдений 2023 г. в устьях рек Альма, Кача и Бельбек изучена пространственно-временная изменчивость распределения растворенных форм минерального, органического фосфора и кремния в зоне смешения речных и морских вод юго-западного побережья Крымского полуострова и выявлены главные факторы, определяющие поведение этих элементов на геохимическом барьере рекаморе в зимний и летний периоды.

Реки Альма, Кача и Бельбек берут начало на северо-западном склоне Крымских гор и впадают в Черное море к северу от г. Севастополь. Главными особенностями водосборных территорий в нижнем течении этих рек служат, во-первых, сочетание интенсивной сельскохозяйственной деятельности с промышленным и рекреационным использованием прибрежной зоны и, вовторых, значительный вклад подземного стока, сравнимый по величине с его поверхностной составляющей. В связи с этим представляет повышенный интерес изучение закономерностей трансформации стока растворенных веществ в устьевых областях исследуемых рек и, в первую очередь, миграции растворенных форм биогенных элементов, контролирующих продуцирование органического вещества.

Ранее отмечалось [1], что распределение растворенных форм фосфора и кремния в зоне смешения речных и морских вод на Черноморском побережье России (от окрестностей г. Сочи до г. Анапы) сильно варьируется для устьев разных рек и в различные периоды времени. Проведенные нами исследования по разрезам вдоль устьевых областей рек Альма, Кача и Бельбек (рис. 1) в зимний (30–31 января) и летний (7–8 июля) периоды 2023 г. (табл. 1) также свидетельствуют о значительной пространственновременной изменчивости концентраций в речном стоке растворенного минерального фосфора (от 0.7 до 30.1 мкг/л зимой и от 3.3 до 56.2 мкг/л летом) и кремния (от 1.60 до 3.63 мг/л зимой и от 1.74 до 3.14 мг/л летом) на относительно небольшом участке побережья Крымского полуострова.



Рисунок 1. Расположение полигонов отбора проб воды в устьях рек югозападного побережья Крымского полуострова.

Вместе с тем различия химического состава речных вод влияют в основном на амплитуду изменения концентраций, тогда как форма их зависимости от содержания хлоридов, показывающая тип и характер неконсервативности (в случае ее наличия) поведения элементов, имеет сходные черты для устьев всех изученных рек в каждую из фаз водного режима (рис. 2, табл. 2). Так, в январе 2023 г. миграция минерального и органического фосфора происходила в условиях их дополнительного поступления в растворенное состояние в зоне смешения речных и морских вод в количествах, сопоставимых с выносом речным стоком, которые возникают в результате сочетания типичного для зимнего сезона превышения интенсивности реминерализации органического вещества над биологическим потреблением и вертикального перемешивания водной толщи. При этом распределение кремния, скорость рециклинга которого намного ниже по сравнению с фосфором, было близко к консервативному.

В июле 2023 г., на пике вегетационной активности, в пределах устьевых областей всех трех рек наблюдалась биологическая ассимиляция 5–7% поступающего с речным стоком кремния и смещение продукционнодеструкционного баланса фосфора в сторону интенсификации его потребления гидробионтами. В устьях рек Кача и Бельбек вклад реминерализации в вынос фосфатов снизился соответственно с 46 до 6% и со 140 до 48% при удалении из раствора до 270 и 60% стока органической составляющей. Для устья р. Альма ситуация осложняется более значимым влиянием дождевого смыва фосфорсодержащих удобрений с водосборной территории, на которой расположены обширные виноградники. Это привело к многократному повышению содержания растворенных форм минерального и органического фосфора во время выполненной после паводка летней съемки, что также отмечалось в 2010 г. в устье дренирующей виноградные угодья р. Ашамбы [1].

Nº		30–31 янв	аря 2023 г					
стан-	Р _{мин}	Рорг	Si	Cl	Р _{мин}	Рорг	Si	Cl
ции	МК	г/л	MI	г/л	МК	г/л	M	г/л
				Р. Альма				
1	3.74	0.29	2.55	115	56.2	6.32	3.14	122
2	4.60	0.32	2.51	125	50.7	6.02	2.69	1230
3	8.18	1.32	2.42	546	42.5	5.34	2.16	2780
4	13.4	2.09	2.27	1370	35.6	4.98	1.77	4220
5	15.6	2.39	1.50	5060	18.0	3.88	0.90	7560
6	17.2	2.67	2.04	2450	24.6	4.24	1.23	6300
7	10.5	1.99	1.05	7360	12.9	3.64	0.69	8480
8	1.73	1.26	0.30	10990	2.59	3.53	0.17	10590
				Р. Кача				
9	30.1	0.50	3.63	132	29.2	0.35	2.75	38.1
10	31.3	0.61	3.61	117	27.1	0.36	2.38	1350
11	44.2	0.90	3.52	371	24.4	0.36	1.99	2640
12	42.5	1.43	3.32	999	20.9	0.55	1.61	4140
13	36.5	1.97	2.83	2560	17.6	1.12	1.26	5580
14	23.8	1.92	1.78	6170	13.3	2.13	0.88	7320
15	15.4	1.42	1.15	8330	8.86	2.83	0.55	8850
16	11.6	1.14	0.83	9430	3.59	3.40	0.19	10620
				Р. Бельбе	к			
17	0.72	0.19	1.60	57.8	3.34	0.89	1.74	51.5
18	1.15	0.64	1.55	375	4.72	0.89	1.46	1520
19	1.44	1.25	1.50	968	4.60	0.89	1.30	2520
20	1.73	2.00	1.36	2050	4.35	1.02	1.09	4080
21	2.01	2.30	1.04	4490	3.84	1.52	0.80	6180
22	2.09	1.94	0.75	6710	3.53	1.83	0.63	7420
23	1.58	1.55	0.53	8710	2.90	2.40	0.37	9220
24	1.22	1.17	0.32	10470	2.09	2.78	0.12	11010

Таблица 1. Концентрации растворенных форм биогенных элементов и хлоридов в устьях рек юго-западного побережья Крымского полуострова

Таким образом, в устьях рек юго-западного побережья Крымского полуострова в зимний период установлено существование устойчивого дополнительного источника растворенных форм минерального и органического фосфора, обусловленного количественным преобладанием деструкционных процессов над продукционными, и консервативное поведение растворенного кремния, тогда как в вегетационный период вследствие интенсификации продуцирования органического вещества происходит снижение избыточного поступления фосфатов до минимума при отрицательном балансе растворенного органического фосфора и удаление 5–7% речного стока кремния.



Рисунок 2. Зависимости концентраций растворенных форм минерального, органического фосфора и кремния от содержания хлоридов в устьях рек юго-западного побережья Крымского полуострова: *1* – р. Альма, январь 2023 г.; *2* – то же, июль 2023 г.; *3* – р. Кача, январь 2023 г.; *4* – то же, июль 2023 г.; *5* – р. Бельбек, январь 2023 г.; *6* – то же, июль 2023 г. Пунктиром обозначены расчетные линии консервативного смешения двух водных масс.

Таблица 2. Типы и параметры распределения растворенных форм биогенных элементов в устьях рек юго-западного побережья Крымского полуострова

Ком	•		Величины дополнительного поступления						
по-	Устье реки,	Повед	(удаления) [*] или параметры зависимостей [<i>i</i> ,						
нен	период	е-ние	$\frac{M\Gamma/\pi] = a + b[Cl, M\Gamma/\pi]}{a \qquad b \qquad r}$						
т і			а	b	r				
Р _{мин}	Альма, 01.2023	Некон с.	Избыток (до 30	0% при [Cl] = 2.5-	-4.0 г/л)				
	То же, 07.2023	Конс.	0.057	-5.15×10 ⁻⁶	0.999				
	Кача, 01.2023	Некон с.	Избыток (до 46% при [Cl] = 0.4 г/л)						
	То же, 07.2023	«	Избыток (до 6%	б при [Cl] = 4.0–6.	0 г/л)				
	Бельбек, 01.2023	«	Избыток (до 140% при [Cl] = 4.0-6.0 г/л)						
	То же, 07.2023	«	Избыток (до 48% при [Cl] = 1.5-2.5 г/л)						
Popr	Альма, 01.2023	Некон с.	Избыток (до 730% при [Cl] = 2.2–3.0 г/л)						
	То же, 07.2023	«	Потери (до 7% при [Cl] = 7.0-8.0 г/л)						
	Кача, 01.2023	«	Избыток (до 260% при [C1] = 3.0-4.0 г/л)						
	То же, 07.2023	«	Потери (до 270% при [Cl] = 3.5–4.5 г/л)						
	Бельбек, 01.2023	«	Избыток (до 920% при [Cl] = 3.0-4.0 г/л)						
	То же, 07.2023	«	Потери (до 60%	б при [Cl] = 3.5-4.	5 г/л)				
Si	Альма, 01.2023	Конс.	2.55	-2.05×10^{-4}	0.999				
	То же, 07.2023	Некон с.	Потери (до 7% г	при [Cl] = 2.5–4.0	г/л)				
	Кача, 01.2023	Конс.	3.63	-2.99×10^{-4}	0.999				
	То же, 07.2023	Некон с.	Потери (до 5% при [C1] = 2.5–6.0 г/л)						
	Бельбек, 01.2023	Конс.	1.60	-1.24×10^{-4}	0.999				
	То же, 07.2023	Некон с.	Потери (до 5%)	при [Cl] = 2.0–3.0	г/л)				

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

13. Савенко А.В., Покровский О.С. Трансформация макро- и микроэлементного состава стока растворенных веществ в устьях средних и малых рек Черноморского побережья России // Океанология. 2022. Т. 62. № 3. С. 380–402.

Based on field observations in 2023 at the mouths of the Alma, Kacha, and Belbek rivers, the spatial and temporal variability of the distribution of dissolved forms of mineral, organic phosphorus, and silicon in the mixing zone of river and sea waters of the south-western coast of the Crimean Peninsula was studied and the main factors determining the behavior of these elements at the river–sea geochemical barrier in winter and summer periods were identified.

Савенко В.С., Савенко А.В.

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru)

Растворимость как фактор формирования химического состава морской воды

Savenko V.S., Savenko A.V.

(Moscow M.V. Lomonosov State University, Moscow)

Solubility as a factor in the formation of the seawater chemical composition

Ключевые слова: морская вода, микроэлементы, твердые фазы, растворимость

Экспериментальные данные по растворимости устойчивых твердых фаз в морской воде показывают сильное недосыщение последней по микроэлементам. Это противоречит гипотезе Г. Форшхаммера (1865), согласно которой химический состав морской воды контролируется растворимостью твердых фаз. Причиной данного несоответствия служит интенсивное удаление растворенных микроэлементов из морской воды в результате процессов сорбции, соосаждения и биоаккумуляции–биоседиментации.

В 1865 г. Г. Форшхаммер [1] показал, что количества растворенных в морской воде химических элементов не пропорциональны их поступлению в океан с речным стоком в растворенном состоянии, и предположил, что эти различия связаны с образованием в океане труднорастворимых веществ в результате химических и органо-химических процессов. Представления о растворимости как основном факторе формирования химического состава морской воды впоследствии получили широкое распространение [2], но при этом неоднократно обращалось внимание на столь же важную роль процессов сорбции, соосаждения и биоаккумуляции-биоседиментации, которые наиболее сильно должны влиять на содержание микроэлементов. Путь количественной оценки фактора растворимости был намечен К. Краускопфом [3], который предпринял попытку определить максимальные концентрации растворенных форм 13 химических элементов, предшествующие осаждению их твердых фаз из морской воды. Однако в методическом отношении опыты [3] не были совершенными, и сделанные выводы в отношении степени насыщенности морской воды рассмотренными элементами имели большую неопределенность. Авторы настоящего сообщения в течение многих лет экспериментально изучали растворимость устойчивых в морской воде твердых фаз с целью определения параметров физико-химического состояния растворенных форм микроэлементов (коэффициентов активности и степени закомлексованности) [4-24]. Эти данные позволяют также провести сравнение равновесных концентраций микроэлементов с их содержанием в природной морской воде.

В таблице представлены результаты экспериментов по растворимости устойчивых в морской воде твердых фаз различных микроэлементов и

рассчитанные на их основе значения степени насыщения. Как следует из приведенных данных, концентрации всех изученных химических элементов в природной морской воде всегда ниже, чем в равновесии с их устойчивыми твердыми фазами, хотя и в разной степени. Наиболее близки к состоянию насыщения элементы, используемые живыми организмами для построения скелетов – кремний, фосфор, стронций, барий, фтор. Именно близость природных и равновесных с собственными минералами концентраций, повидимому, предопределяет вовлечение этих элементов в данный процесс.

Для большинства остальных микроэлементов природные концентрации меньше концентраций насыщения в $10^2 - 10^6$ раз, что ставит под сомнение возможность хемогенного образования соответствующих твердых фаз и, следовательно, справедливость гипотезы Г. Форшхаммера. Очевидно, что более значимыми факторами океанской геохимии для этих микроэлементов служат процессы сорбции, соосаждения и биоаккумуляции-биоседиментации.

	•	Концен	трация в м	орской			
2		I	воде, мкг/л	-	Отношение		
Элемент	T	в равно	овесии	_	равновесной	G	
(валент-	твердая фаза	с твердо	й фазой	В	и природной	Ссылка	
ность)		pH =	mII = 0	океане [25]	концентраций		
		7.5	рп – .0	[23]			
Be(II)	Be ₂ (OH) ₂ CO ₃	260	110	0.0002	$(5.5-13) \times 10^5$	[19]	
F(I)	CaF_2	7400-	15000	1300	5.7-12	[4, 24]	
Al(III)	Al(OH) ₃	180	57	0.054	$(1.1-3.3) \times 10^3$	[21]	
Si(IV)	SiO ₂ · <i>n</i> H ₂ O	430	000	2800	15	[22]	
P(V)	$Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3)_xF_{2+x}$	13	0	71	1.8	[11]	
Cr(III)	Cr(OH) ₃	26	40	0.21	120-190	[12]	
Mn(II)	MnCO ₃	5100	490	0.016	$(3.1-32) \times 10^4$	[17]	
Co(II)	$Co(OH)_2$	1050000	110000	0.0012	$(9.2-88) \times 10^7$	[8]	
Ni(II)	Ni(OH) ₂	110000	8800	0.47	$(1.9-23) \times 10^4$	[8]	
Cu(II)	$Cu_4(OH)_6Cl_2$	120	67	0.25	270-480	[10]	
Zn(II)	$Zn(OH)_{1.2}(CO_3)_{0.4}$	18000	2100	0.19	$(1.1-9.5)\times 10^4$	[13]	
Ga(III)	Ga(OH) ₃	2600	19000	0.0015	$(1.7-13) \times 10^{6}$	[20]	
Se(IV)	MgSeO ₃	150000	100000	0.013	$(7.7-12) \times 10^{6}$	[7]	
Sr(II)	$SrSO_4$	365	500	7900	4.6	[16]	
Mo(VI)	CaMoO ₄	90	00	10	900	[6]	
Ag(I)	AgCl _{0.56} Br _{0.44}	19	00	0.0022	8.6×10 ⁵	[5]	
Cd(II)	CdCO ₃	61200	6100	0.068	$(9.0-90) \times 10^4$	[18]	
Ba(II)	$BaSO_4$	3	1	15	2.1	[23]	
W(VI)	$CaWO_4$	1800		0.011	1.6×10^{5}	[6]	
Tl(III)	Tl(OH) ₃	16	0	0.014	1.1×10^4	[15]	
Pb(II)	PbOHCl	3200	1000	0.0021	$(4.8-15) \times 10^5$	[14]	
Bi(III)	BiOHCl	7.5	9.2	0.026	290-350	[9]	

Таблица. Природные и равновесные с устойчивыми твердыми фазами концентрации микроэлементов в морской воде

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Forschhammer G. On the composition of seawater in the different parts of the ocean // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 1865.

V. 155. P. 203–262.

2. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 215 с.

3. Краускопф К. Факторы, контролирующие концентрации редких металлов в морской воде // Геохимия литогенеза. М.: ИЛ, 1963. С. 294–338.

4. Савенко В.С. Об особенностях геохимии фтора в иловых водах осадков высокопродуктивных районов океана // Геохимия. 1983. № 12. С. 1791–1795.

5. Савенко В.С., Тагиров Б.Р. Физико-химическое состояние серебра в морской воде (неорганические формы) // Океанология. 1996. Т. 36. № 2. С. 231–234.

6. Савенко В.С. Физико-химическое состояние молибдена и вольфрама в морской воде (неорганические формы) // Океанология. 1996. Т. 36. № 3. С. 384–389.

7. Савенко В.С. Экспериментальное определение общих коэффициентов активности сульфат-, селенит-, йодат-ионов и молекулярного йода в морской воде // Океанология. 1996. Т. 36. № 4. С. 556–565.

8. Савенко В.С., Савенко А.В. Физико-химическое состояние кобальта и никеля в морской воде // Океанология. 1998. Т. 38. № 1. С. 79–84.

9. Савенко В.С., Савенко А.В., Шаталов И.А. Физико-химическое состояние висмута в морской воде // Докл. Акад. наук. 1998. Т. 361. № 6. С. 815–817.

10. Савенко В.С., Шаталов И.А. Растворимость атакамита и физико-химическое состояние меди в морской воде // Геохимия. 1998. № 8. С. 842–847.

11. Савенко А.В. Взаимодействие гидроксилапатита с морской водой // Океанология. 1998. Т. 38. № 5. С. 773–776.

12. Савенко В.С., Савенко А.В. О формах нахождения хрома (III) и хрома (IV) в морской воде // Геохимия. 1999. № 5. С. 549–555.

13. Савенко В.С., Шаталов И.А. Растворимость гидроцинкита и физикохимическое состояние цинка в морской воде // Геохимия. 1999. № 10. С. 1134–1136.

14. Савенко В.С., Шаталов И.А. Растворимость минералов и формы нахождения свинца в морской воде // Океанология. 2000. Т. 40. № 4. С. 527–534.

15. Савенко В.С. Физико-химическое состояние таллия (I) и таллия (III) в морской воде // Геохимия. 2001. № 1. С. 95–98.

16. Савенко А.В. Растворимость карбоната и сульфата стронция в морской воде // Геохимия. 2004. № 2. С. 222–232.

17. Савенко А.В. Растворимость родохрозита и физико-химическое состояние марганца (II) в морской воде // Геохимия. 2005. № 8. С. 899–903.

18. Савенко А.В., Савенко В.С. Растворимость CdCO₃ и физико-химическое состояние кадмия в морской воде // Геохимия. 2009. № 8. С. 886–889.

19. Савенко В.С. О физико-химическом состоянии растворенного бериллия в морской воде // Океанология. 2010. Т. 50. № 1. С. 40–42.

20. Савенко А.В., Савенко В.С. О формах нахождения растворенного галлия (III) в морской воде // Геохимия. 2010. № 9. С. 1006–1008.

21. Савенко А.В., Савенко В.С. Растворимость гидроксида алюминия и формы нахождения растворенного алюминия в морской воде // Океанология. 2011. Т. 51. № 2. С. 242–245.

22. Савенко А.В. Экспериментальное определение растворимости кремнезема и коэффициента активности H4SiO40 в нормальной и распресненной морской воде // Океанология. 2014. Т. 54. № 2. С. 189–192.

23. Савенко В.С., Савенко А.В., Покровский О.С. Растворимость BaSO4 и физико-химическое состояние бария в морской воде // Океанология. 2019. Т. 59. № 6. С. 939–943.

24. Савенко А.В., Савенко В.С. Растворимость CaF2 в морской воде нормальной и повышенной солености (в связи с генезисом флюорита в осадочных породах) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2023. № 4. 25. Гордеев В.В. Геохимия системы река–море. М., 2012, 452 с.

Experimental data on the solubility of stable solid phases in seawater show a strong undersaturation of the latter by trace elements. This contradicts the hypothesis of G. Forschhammer (1865), according to which the chemical composition of seawater is controlled by the solubility of solid phases. The reason for this discrepancy is the intensive removal of dissolved trace elements from seawater as a result of sorption, coprecipitation and bioaccumulation-biosedimentation processes.

Саттарова В.В., Аксентов К.И., Астахов А.С. (Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток, e-mail: <u>sval_80@poi.dvo.ru</u>) Геохимическая характеристика осадков восточноарктических морей с акцентом на редкоземельные элементы Sattarova V.V., Aksentov K.I., Astakhov A.S.

(V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute FEB RAS, Vladivostok) Geochemical features of bottom sediments of East Arctic seas with an emphasis on rare earth elements

Ключевые слова: донные осадки, геохимия, редкоземельные элементы, Чукотское море, Восточно-Сибирское море, море Лаптевых

Определены концентрации и рассмотрено пространственное распределение РЗЭ в поверхностных отложениях Восточно-Сибирского арктического шельфа. Повышенное содержание суммы РЗЭ и преобладание легких РЗЭ выявлены в отложениях Лаптевых и западной части Восточно-Сибирского морей в зоне влияния стока р. Лены. Источником РЗЭ был эродированный едомный комплекс вдоль побережья.

Осалконакопление восточно-арктических морях России В характеризуется высоким вкладом терригенного материала, поставляемого крупными речными системами (Колыма, Индигирка, Яна, Лена, Хатанга), во взвеси, которых преобладают продукты разрушения метаморфических и осадочных образований и береговой эрозией [1]. Изучение редкоземельных элементов (РЗЭ) в донных осадках может быть использовано как инструмент, отражающий источники вещества, а также физико-химические характеристики процессов осадконакопления. В лонных осалках арктических морей содержания лантаноидов изучались локально, обычно с неполным спектром РЗЭ Представленная работа является обобщением данных собственных исследований для создания цельной картины поведения РЗЭ в донных отложениях Чукотского, Восточно-Сибирского и Лаптевых морей, используя материал, полученный в ходе нескольких комплексных российско-китайских экспедиций на НИС «Академик М.А. Лаврентьев» в 2016, 2018 гг. (рис. 1) в соответствии с ранее утвержденным планом работы Российско-Китайского центра по изучению океана и климата. Предполагалось проследить закономерности распределения РЗЭ в поверхностном слое донных осадков в связи (сопоставлении) с динамикой водных масс и локализацией источников их поступления.

В работе использованы также образцы донных осадков, полученные в ходе научных экспедиций в 46 и 52 рейсах на НИС «Профессор Хромов» в 2002 и 2004 гг., в рейсе ГИСУ «Север» в 2006 г. Для построения карт

распределения редкоземельных элементов использованы также литературные данные [2]. Анализ гранулометрического состава проб выполнялся на лазерном анализаторе размерности частиц ANALYSETTE 22 (FRITSCH, Германия) по отработанной методике [3]. Определение РЗЭ выполнялось в Аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН методом ИСП-МС на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 с (Agilent Technologies, США) с использованием в качестве внутреннего стандарта ¹¹⁵In при конечной концентрации его в растворе 10⁻⁷%. Правильность определения содержания элементов подтверждена анализом ГСО осадочных отложений ООПЕ 402 (ил кремнистый).

По гранулометрическому составу пробы донных осадков Чукотского моря могут быть подразделены на разности от крупнозернистых песков на прибрежном шельфе и на банках Геральд и Ханна до пелитов, покрывающих внешний шельф, материковый склон и всю глубоководную часть изученного района. Осадки Восточно-Сибирского моря на участках с глубинами более 50 м на 20-50% представляют собой пелитовые илы, а на шельфе – алеврит-пелитовые внутреннем разности с различным соотношением пелита и алеврита. Донные осадки моря Лаптевых – илы с различной примесью алеврита и песка. Внешний шельф моря покрыт алеврито-глинистыми илами. Количество пелитовой фракции варьирует от 23 до 28% (в среднем 26%), алевритовой – от 69 до 76% (в среднем 73%). Для отложений, распространенных на мелководье вдоль западных берегов Новосибирских островов, характерно преобладание песчанистой фракции и плохая сортировка, количество песчаной фракции до 93%

Сумма РЗЭ в поверхностных осадках Чукотского моря варьируют от 62 мг/кг до 169 мг/кг, что несколько ниже, чем в сланцах Северной Америки (172 мг/кг) [4]. Отношение средней суммы легких лантаноидов к сумме тяжелых (LREE/HREE) изменяется от 1.27 до 1.76. Значения цериевой аномалии (Ce_{an}) находится в пределах 0.89–1.08, европиевой (Eu_{an}) – 0.96–1.18. На востоке и юге Чукотского моря, отложения имеют низкие РЗЭ концентрации, что вероятно связано с содержанием в осадках некоторого количества биогенных компонентов [5].

В Восточно-Сибирском море уровень концентраций РЗЭ более высокий, чем в Чукотском море и составляют от 123 мг/кг до 200 мг/кг, при среднем содержании 171 \pm 20 мг/кг, что сопоставимо со средними их содержаниями в сланцах Северной Америки. В пространственном распределении зафиксирована тенденция увеличения суммарных содержаний лантаноидов от Чукотского моря к западной части Восточно-Сибирского моря (рис. 1). Более высокие содержания РЗЭ отмечаются в осадках, отобранных в районе подводной долины р. Индигирка. Отношение LREE/HREE колеблется в пределах 1.31–1.91. Диапазон Се_{ап} от 0.91 до 1.01, значения Eu_{an} находятся в интервале от 0.88 до 1.07.

В осадках моря Лаптевых сумма содержаний РЗЭ выше содержаний в

осадках Восточно-Сибирского и Чукотского морей и варьирует от 168 мг/кг до 227 мг/кг, среднее – 196 ± 17 мг/кг. Максимальные содержания лантаноидов приурочены к осадкам прибрежной части шельфа. Изученные осадки показывают относительно высокую концентрацию легких РЗЭ и низкую концентрацию тяжелых. Диапазон цериевой аномалии от 0.92 до 1.13, значения европиевой аномалии находятся в интервале от 0.95 до 1.08.



Рисунок 1. Распределение содержания редкоземельных элементов (мг/кг) в поверхностных донных осадках Восточно-Арктических морей

Спектры распределения РЗЭ в исследованных осадках, нормированные на сланец NASC, для осадков Чукотского моря относительно однотипны и характеризуются довольно пологим, слабовыпуклым в области средних лантаноидов (Sm, Eu и Gd) обликом, отличается от приведенных спектров более низким содержанием РЗЭ (рис. 2). В то же время спектры РЗЭ для взвеси и донных осадков из моря Лаптевых и западной части Восточно-Сибирского моря в существенной мере схожи и, даже в области средних лантаноидов, совпадают, что свидетельствуют об едином источнике их накопления в осадках. При этом спектры для осадков Восточно-Сибирского моря более близки спектру взвеси реки Яна (рис. 2), дренирующей в своем нижнем течении едомные отложения, чем взвеси реки Лена.



Рисунок 2. Нормированное на NASC распределение РЗЭ в поверхностных донных осадках восточно-арктических морей и взвесях рек Лена и Яна

В Чукотском море осадки с максимальными значениями LREE/HREE приурочены к банкам Геральд и Ханна, покрытыми реликтовыми песками, накопившимися при более низком положении уровня моря [6]. Источниками РЗЭ в них могут быть древние четвертичные отложения, размываемые на банках и побережье Чукотского моря. На участках, где современные осадки, повышенными накапливаются значениями LREE/HREE отличается узкая полоса у побережья Чукотки. куда прибрежным течением выносится взвесь Сибирским из Восточно-Сибирского моря. На большей же части Чукотского моря, в зоне распространения водных масс ИЗ Берингова моря, накапливаются тонкозернистые осадки с малым содержанием РЗЭ и низкими значениями LREE/HREE, что указывает на значительную роль в формировании осадков взвеси, поступающей через Берингов пролив. Обогащение РЗЭ отложений восточной части моря Лаптевых и западной части Восточно-Сибирского моря, вероятно, является следствием поступления песчано-илового обломочного материала из рек Лены, Яны, а также при эрозии побережья и Новосибирских островов. Поскольку редкие земли слабо растворимы в воде, следовательно, почти без потерь перемещаются из областей размыва в области осадконакопления [7]. Помимо этого, РЗЭ могут поступать в осадки с материалом ледового разноса, а море Лаптевых и западная часть Восточно-Сибирского моря являются зоной формирования трансполярного дрейфа [8]. В разносе осадочного материала, в том числе плавучим льдом, большую роль играют течения. Течение, которое в проливе Лаптева направлено из моря Лаптевых в Восточно-Сибирское, выносит алевритовый материал, накапливающийся в ареале восточнее пролива.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rachold V. Major trace and rare earth element geochemistry of suspended particulate material of East Siberian rivers draining to the Arctic Ocean. In: Kassens H., Bauch H.A., Dmitrenko I., Eicken H., Hubberten H.-W., Melles M., Tiede J., Timokhov L. (Eds.), Land-Ocean Systems in the Siberian Arctic: Dynamics and History. Berlin: Springer-Verlag, 1999. P. 199–222.

2. Шакиров Р.Б., Сорочинская А.В., Обжиров А.И., Зарубина Н.В. Газогеохимические особенности осадков Восточно-Сибирского моря // Вестник ДВО РАН. 2010. № 6. С. 101–108.

3. Боцул А.И. Лазерный измеритель размеров частиц «Analysette 22»: достоинства, недостатки и некоторые особенности использования при анализе донных осадков // Условия образования донных осадков и связанных с ними полезных ископаемых в окраинных морях. Владивосток, Дальнаука, 2002. С. 114—118.

4. Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L. The "North American shale composite". Its compilation, major and trace element characteristics // Geochem. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 2469–2482.

5. Chen Z., Gao A., Liu Y., Sun H., Shi X., Yang Z. REE geochemistry of surface sediments in the Chukchi Sea // Science in China (Series D). 2003. V. 46. N 6. P. 603–611.

6. Astakhov A.S., Bosin A.A., Kolesnik A.N., Obrezkova M.S. Sediment geochemistry and diatom distribution in the Chukchi sea: application for bioproductivity and paleoceanography // Oceanography. 2015. V. 28. № 3. P. 190–201.

7. Mizens G.A., Ronkin Yu.L., Lepikhina O.P., Popova O.Yu. Trace elements and REE in the Cevonian clastic complexes of the Magnitogorsk Megazone, southern Urals // Geochemistry International. 2006. V. 44. № 5. P. 456–474. DOI: 10.1134/S001670290605003X.

8. Rigor I.G., Wallace J.M., Colony R.L. Response of sea ice to the Arctic Oscillation // Journal of Climate. 2002. V. 15. № 18. P. 2648–2663. http://doi.org/10.1175/1520-0442(2002)015<2648:ROSITT>2.0.CO;2

Concentrations and the spatial distribution of REE in surface sediments of the East Siberian Arctic shelf were studied. Increasing REE content and the predominance of light REE were revealed in the Laptev and western East Siberian Sea sediments in the zone of influence of the Lena River runoff. The source of the REEs was the eroded Yedoma complex along the coast.
Саттарова В.В., Обрезкова М.С.

(Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток, e-mail: <u>obrezkova@poi.dvo.ru</u>)

Распределение тяжелых металлов и диатомовых водорослей в донных осадках Чукотского моря Sattarova V.V., Obrezkova M. S.

(V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute FEB RAS, Vladivostok)

Distribution of heavy metals and diatoms in surface sediments of the Chukchi Sea

Ключевые слова: тяжелые металлы; диатомовые водоросли, донные осадки, Чукотское море

Представлены результаты изучения распределения тяжелых металлов и диатомовых водорослей в донных осадках Чукотского моря. Установлено, что в донных осадках Чукотского моря отсутствуют какие-либо признаки антропогенного загрязнения тяжелыми металлами. Изучение геохимических параметров совместно с распределением диатомовых позволяет получать более содержательную и объективную информацию о процессах осадкообразования в Чукотском море.

Окраинные моря Северного Ледовитого океана в настоящее время испытывают на себе интегрированное воздействие различных природных и антропогенных факторов, влияющих на их экологическое состояние. Продолжается сокращение ледяного покрова Арктики, меняются параметры стока рек, впадающих в арктический бассейн, усиливается воздействие климатических изменений на криолитозону.

Чукотское море – самое восточное из всех российских арктических морей, располагающееся между Азией и Америкой, и прилегающей части Северного Ледовитого океана, отличается от других арктических бассейнов тем, что находится на большой удаленности от районов с развитой промышленностью и в бассейнах рек, впадающих в Чукотское море, отсутствуют промышленные объекты. Однако серьезными источниками поступления загрязнений являются аэрозольный материал, который привносится из Северной Америки, транспортные перевозки и добыча полезных ископаемых. Шельфовая зона акватории содержит нефть и запасы россыпного золота, добычу которого можно вести в промышленных масштабах. Основная потенциальная опасность исходит от планируемой разработки месторождений нефти и газа и морского транспорта, главным образом у побережья Аляски. Исследование содержаний микроэлементов в отложениях Чукотского моря было проведено в работах [1-5 и др.]. Несмотря на довольно продолжительный период исследования Чукотского моря, оно до сих пор слабо изучено, при этом основная часть исследований затрагивало северо-восточную часть моря.

В данной работе определение концентраций тяжелых металлов (TM) в поверхностных осадках Чукотского моря было проведено с целью количественной оценки их пространственного распределения в отложениях арктических морей, оценки состояния загрязнения микроэлементами в осадках с использованием индексов загрязнения, а также выявления возможных источников следовых примесей ТМ посредством многомерного статистического анализа. Данные были использованы для решения следующих задач: (1)определить современное распределение органического углерода (Сорг), макро- и микроэлементов, диатомовых водорослей в поверхностных отложениях Чукотского моря, (2) определить вертикальное распределение металлов в датированных кернах отложений и (3) определить любые антропогенные поступления металлов в отложения. Полученные результаты послужат основой для определения будущих изменений в составе отложений Чукотского моря.

Материалом для данной работы послужили образцы донных осадков, отобранные в 2002, 2004, 2006, 2016 гг.

Пространственное распределение концентраций Соорг и тяжелых металлов в отложениях в районе исследования показало значительные колебания. Концентрации практически всех ТМ были самыми низкими в южной части Чукотского моря в районе Берингова пролива. Химический состав осадков Чукотского моря характеризуется высокими значениями Сорг с максимумом (до 2.7%) на отдельных станциях. Среднее значение Соорг в осадках составляет 1.4%. В распределении органического углерода отчетливо выделяется зона повышенных содержаний в западной части моря и к северу от о. Врангеля, которая может быть оконтурена изолинией 1.5-2.0%. Имеющиеся данные по содержанию аморфного кремнезема в южной части моря [3] свидетельствуют о хорошей корреляции между аморфным кремнеземом и Соорг. Это предполагает поступление органического углерода в осадки совместно с остатками диатомовых водорослей, повышенные концентрации которых наблюдаются в этом районе [6], а высокие содержания Соог в осадках могут быть обусловлены либо увеличением первичной продуктивности в этом месте, либо сносом течениями биогенных остатков с окружающих участков дна. Тяжелый изотопный состав органического углерода из осадков этой зоны также свидетельствует о преобладающей роли планктогенного органического вещества в его формировании [7, 8]. Высокие содержания Соорг (до 3.5%) отмечены в плиоцен-плейстоценовых аллювиальных и прибрежно-морских отложениях скважины, пробуренной вблизи о. Врангеля [9].

Распределение Zn, Cu, Hg, Cr, Ni и As имело сходную картину с максимальными значениями в северной части моря в осадках внешнего шельфа, где распространены тонкодисперсные осадки. При этом область повышенных содержаний Zn отмечается также и в Южно-Чукотской равнине. Вероятно, эти металлы либо адсорбируются на глинах, либо

соосаждаются с гидроокисью железа и марганца. Ранее было показано, что повышенные содержания Сг южнее о. Врангеля обусловлены наличием основных и ультраосновных пород и хромшпинелидов [2]. Распределение Cd показало пространственное распределение с высокими значениями на станциях, расположенных в южной части Чукотского моря, где отмечалось сильное влияние тихоокеанских вод, проникающих через Берингов пролив. Этот район характеризуется повышенным содержанием диатомовых водорослей [10, 11]. Согласно [12], увеличенное поступление Cd на дно может быть связано с осаждением фитопланктона, который привносится высокопродуктивными водами с Берингова моря. Кадмий обладает способностью образовывать прочные комплексы с ионами органических кислот, особенно фульвиного и гуминового ряда. Среди основных процессов, контролирующих распределение данного металла между водной фазой и донными осадками, является адсорбция как по механизму ионного обмена на глинистых и песчаных частицах донных отложений, так и адсорбция по другим механизмам на поверхности адсорбционных минеральных фаз донных отложений, особенно оксигидроксидных, и органических веществ. Распределение Рь отлично от распределения остальных элементов, здесь максимум отмечается лишь на двух станциях - в Беринговом проливе и на северо-востоке от о. Врангеля. Область повышенных значений отмечается на северо-востоке Чукотского моря.

Критерием оценки качества донных осадков с точки зрения возможности оказывать токсичный эффект на водные организмы служили пороговые уровни концентраций токсичных металлов в донных отложениях, разработанные Канадским советом министров по окружающей среде [13]. Полученные нами данные свидетельствует об отсутствии неблагоприятного большинства биологического воздействия тяжелых металлов, 38 исключением умеренных эффектов, вызванные этими элементами [14]. Таким образом, полученные данные подтверждают, что в донных осадках Чукотского моря отсутствуют какие-либо признаки антропогенного загрязнения тяжелыми металлами. Изучение геохимических параметров совместно с распределением диатомовых позволяет получать более содержательную И объективную информацию процессах 0 осадкообразования в Чукотском море.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00469, https://rscf.ru/project/22-27-00469/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Naidu A.S., Blanchard A., Kelley J.J., Goering J.J., Hameedi M.J., Baskaran M. Heavy metals in Chukchi Sea sediments as compared to selected circum-Arctic shelves // Mar. Pollut. Bull. 1997. V. 35. P. 260–269. https://doi.org/10.1016/S0025-326X(96)00154-3 2. Zykov E. Ecological and geochemical characteristics of bottom sediments in the Chukotka-Alaska region // Izvestia: Herzen University Journal of Humanities & Sciences. 2011. V. 141. P. 131–140.

3. Astakhov A.S., Kolesnik A.N., Shakirov R.B., Gusev E.A. Conditions of the accumulation of organic matter and metals in the bottom sediments of the Chukchi Sea // Russ. Geol. Geophys. 2013. V. 54 (9). P. 1056–1070.

4. Trefry J.H., Trocine R.P., Cooper L.W., Dunton K.H. Trace metals and organic carbon in sediments of the northeastern Chukchi Sea. Deep-Sea Res. II Top. Stud. Oceanogr. 2014. V. 102. P. 18–31. https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2013.07.018.

5. Li, L., Liu, Y., Wang, X., Hu, L., Yang, G., Wang, H., Bosin, A.A., Astakhov, A.S., Shi, X., 2020. Early diagenesis and accumulation of redox-sensitive elements in East Siberian Arctic Shelves. Mar. Geol. 429. https://doi.org/10.1016/j.margeo.2020.106309.

6. Astakhov A.S., Bosin A.A., Kolesnik A.N., Obrezkova M.S. Sediment geochemistry and diatom distribution in the Chukchi Sea: application for bioproductivity and paleocenography // Ocenography. 28(3):190-201. 2015. DOI: 10.5670/oceanog.2015.65.

7. Grebmeier J.M., Cooper L.W., Feder H.M., Sirenko B.I. Ecosystem dynamics of the Pacific influenced Northern Bering and Chukchi Seas in the Amerasian Arctic // Progress in Oceanography 2006. V. 71. P. 331–361. http://doi.org/10.1016/j.pocean.2006.10.001.

8. Vetrov A.A., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Peresypkin V.I., Charkin A.N. Composition and genesis of the organic matter in the bottom sediments of the East Siberian Sea // Geochem. Int. 2008. V. 46(2). P. 156–167.

9. Gusev E.A., Andreeva I.A., Anikina N.Y., Bondarenko S.A., Derevyanko L.G., Iosifidi A.G., Klyuvitkina T.S., Litvinenko I.V., Petrova V.I., Polyakova E.I., Popov V.V., Stepanova A.Y. Stratigraphy of Late Cenozoic sediments of the western Chukchi Sea: results from shallow drilling and seismic-reflection profiling // Global and Planetary Change. 2009. V. 68. P. 115–131.

10. Obrezkova M.S., Pospelova V., Kolesnik A.N., Diatom and dinoflagellate cyst distribution in surface sediments of the Chukchi Sea in relation to the upper water masses // Marine Micropaleontology. 2023. V. 178. https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2022.102184.

11. Obrezkova M.S., Tsoy I.B., Kolyada A.E., Shi X., Liu Y. Distribution of Diatoms in the Surface Sediments of the Seas of Eastern Siberia and the Arctic Ocean Distribution of diatoms in seafloor surface sediments of the Laptev, East Siberian, and Chukchi seas: implication for environmental reconstructions // Polar Biology. 2023. V. 46. P. 21–34. https://doi.org/10.1007/s00300-022-03105-5.

12. Chen L., Gao Z. Spatial variability in the partial pressures of CO2 in the northern Bering and Chukchi seas // Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr. 2007. V. 54. P. 2619–2629. https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.08.010.

13. Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian sediment quality quidelines for protection of aquatic life: summary tables, 2001. 5 p. 14. Sattarova V.V., Aksentov K.I., Ivanov M.V., Alatortsev A.V., Kim D.V., Obrezkova M.S. Distribution and assessment of trace metals in modern bottom sediments in the southwestern Chukchi Sea // Marine Pollution Bulletin. 2022. V. 180C. 113797. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113797

The results of studying the distribution of heavy metals and diatoms in bottom sediments of the Chukchi Sea are presented. It has been established that there are no signs of anthropogenic pollution with heavy metals in the bottom sediments of the Chukchi Sea. The study of geochemical parameters together with the distribution of diatoms allows us to obtain more meaningful and objective information about the processes of sedimentation in the Chukchi Sea.

Севастьянов В.С., Федулова В.Ю., Душенко Н.В., Воропаев С.А., Наймушин С.Г., Малова А.Ю.

(Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва, e-mail: <u>vsev@geokhi.ru;</u>)

Вертикальный профиль распределения газов в морских осадках вблизи полуострова Ямал Seventuaney V.S., Feduleya V.V., Dushenka N.V.

Sevastyanov V.S., Fedulova V.Yu., Dushenko N.V.,

Voropaev S.A., Naimushin C.G., Malova A.I.

(Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS) Vertical profile of gas distribution in marine sediments near the Yamal Peninsula

Ключевые слова: морские осадки, газы, органическое вещество, полуостров Ямал

Исследован газовый состав и концентрация (углеводородные газы, серосодержащие газы, азот, водород) в вертикальном профиле донных осадков вблизи полуострова Ямал. Основной закономерностью распределения концентрации CH₄ и CO₂ по вертикальному профилю колонок морских осадков является непрерывный рост концентрации газов с глубиной отбора осадка, связанный с диагенезом органического вещества.

До сих пор особенности диагенеза органического вещества (OB) в арктических морских осадках и происходящие в них микробиологические процессы недостаточно изучены. Это связано с низкими температурами на дне арктических морей и бедностью микрофлоры. Целью исследования являлось получение новых данных о распределении газов в морских осадках и выявление биогеохимических процессов, приводящих к неравномерности их вертикального распределения

В рамках 89-го рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш» в 2022 г. был проведен отбор осадков в Карском море у побережья Ямала и в районе Байдарацкой губы. Результаты предыдущих экспедиций в других районах Карского моря были представлены в работе [1].

С помощью мультикорера и гравитационной трубы большого диаметра было отобрано 85 газовых проб на станциях: 7431, 7434, 7439, 7460, 7440, 7441, 7444 (рис. 1). Газовые пробы из осадков выделяли в насыщенном соляном растворе в гелиевый пузырь и переносили в пенициллиновые флаконы, под солевой затвор, для дальнейшей транспортировки и проведения анализов в лаборатории ГЕОХИ РАН. Дегазация поровых газов из донных осадков объемом 300 мл производили на специальном комплексе дегазации. Бутылки с осадком помещали в ультразвуковую ванну на 20 мин для расщепления и перемешивания осадка, затем нагревали в сушильном шкафу до 50°С в течении 12 ч. Газовый состав и концентрацию выделенных газов определяли на газовом хроматографе КристалЛюкс 4000М.



Рисунок 1. Карта станций пробоотбора 89-го рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш» в Карском море.

Средние концентрации газов в колонках осадков приведены в табл. 1. Видно, что в отдельных колонках донных осадков не обнаружены непредельные углеводороды, что говорит о слабой биологической активности в этих осадках. Отсутствуют этилен (C_2H_4) пропилен (C_3H_6), бутилен (C_4H_8) и изобутан (n- C_4H_{10}). Повышенное содержание CO_2 наблюдалось для осадка прибрежной ст. 7439, при этом содержание CH_4 было минимальным. Максимальное среднее содержание CH_4 наблюдалось для осадка ст. 7444. Такое повышение содержания метана можно объяснить тем, что исследуемый полигон, на котором расположена станция пробоотбора 7444, находится в юго-западной части Карского моря и представляет собой крупную субмеридиональную депрессию со сложно построенным рельефом днища и бортов. По данным высокочастотного профилирования в днище долины на северном участке были выявлены признаки газонасыщенности осадочных толщ, находящиеся над газовой «трубой». Были определены и построены графики (рис. 2) изменения концентрации газов по вертикальному разрезу колонок для CH₄ и CO₂.

Станции		7431	7439	7440	7441	7444	7460
Газы, мкг/л	CO ₂	628.81	1482.36	966.11	633.24	1105.43	1175.01
	CH ₄	111.28	1.41	205.95	2.27	1540.68	11.17
	C ₂ H ₄	н.о.	н.о.	0.04	Н.О.	0.07	Н.О.
	C ₂ H ₆	0.37	0.24	0.42	0.36	0.34	0.28
	C ₃ H ₆	н.о.	Н.О.	н.о.	Н.О.	0.05	н.о.
	C ₃ H ₈	0.29	0.18	0.35	0.29	0.15	0.22
	C ₄ H ₈	н.о.	н.о.	н.о.	0.26	Н.О.	Н.О.
	i-C ₄ H ₁₀	0.05	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.113
	n-C ₄ H ₁₀	0.04	Н.О.	0.18	0.30	0.07	0.10
	COS	0.36	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02
	(CH ₃) ₂ S	1.56	0.96	0.86	0.92	10.33	10.79
	H ₂	4.12	0.21	0.65	1.08	0.35	1.68
	N ₂	1023.73	3399.81	2917.90	4283.81	3988.72	4726.49

Таблица 1. Средняя концентрация газов в осадках Карского моря

Основной закономерностью распределения концентрации CH_4 и CO_2 по вертикальному профилю колонок морских осадков является непрерывный рост концентрации газов с глубиной отбора осадка. Для ст. 7444 концентрация CH_4 возрастала на горизонте 541–545 см в 10^4 раз, а концентрация CO_2 возрастала только на порядок. Похожий характер распределения метана и CO_2 в осадке получен для станций 7431, 7440. Особенно сильный рост концентрации CO_2 возраст концентрации CO_2 наблюдался для колонки ст. 7460. Для колонок станций 7460, 7440, 7444, для которых наблюдался сильный рост концентрация CO_2 с глубиной, характерен высокий коэффициент корреляции (0.84–0.97) между концентрациями CH_4 и CO_2 (табл. 2).

На глубине осадка (492–496 см) колонки 7444 находилось повышенное содержание этилена и этана. Также колонка осадка 7444 характеризуется повышенным содержанием водорода и диметилсульфида, связанные с процессами сульфат-редукции.

Таким образом, было показано, что распределение газов в донных осадках неоднородно и, в основном, связано с биогенными процессами, происходящими в осадке.



Рисунок 2. Распределение концентрации CH₄ и CO₂ по вертикальному разрезу колонок морских осадков

Таблица 2. Коэффициент корреляции (R) между содержанием CO₂ и CH₄ в колонках осадков

Станции	R
7431	0.23
7440	0.97
7441	0.36
7444	0.84
7460	0.96

Авторы признательны руководителю арктической экспедиции рейса № 89 на НИС «Академик Мстислав Келдыш М.Д. Кравчишиной за помощь и поддержку при проведении экспедиционных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания ГЕОХИ РАН FMUS-2019-0013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Севастьянов В.С. и др. Особенности распределения CH₄ и CO₂ в осадках арктических морей // Геохимия. 2023. Т. 68(2). С. 163–172.

Gas composition and concentration (hydrocarbon gases, sulfur-containing gases, nitrogen, hydrogen) in the vertical profile of bottom sediments near the Yamal Peninsula have been studied. The main regularity of CH4 and CO2 concentration distribution along the vertical profile of marine sediment columns is a continuous increase of gas concentration with sediment sampling depth associated with diagenesis of organic matter.

Семенов П.Б.¹, Киль А.О.¹, Шатрова Е.В.¹, Лодочникова А.С.¹, Сергеев А.Ю.², Пономаренко Е.П.³, Ковалева О.А.², Пугачева Т.Л.^{3, 4}, Дорохов Д.В.³

(¹ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана имени академика И.С. Грамберга», г. Санкт-Петербург, e-mail: petborsem@gmail.com; ²ΦГБУ «Всероссийский научноисследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского», г. Санкт-Петербург; ³Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва; ⁴Балтийский федеральный университет им. И. Канта, г. Калининград)

Растворенное органическое вещество в газонасыщенных осадках Финского залива (Балтийское море) Semenov P.B.¹, Kil A.O.¹, Shatrova E.V.¹, Lodochnikova A.S.¹, Sergeyev A.Yu.², Ponomarenko E.P.³, Kovaleva O.A.², Pugacheva T.L.^{3,4}, Dorokhov D.V.³

(¹FGBU ""Academician I. S. GRAMBERG All-Russia Scientific Research Institute for Geology and Mineral Resources of the Ocean", St. Petersburg; ²FGBU "A.P. Karpinsky Russian Geological Research Institute", St. Petersburg; ³Shirshov Institute of Oceanology of Russian Academy of Sciences, Moscow; ⁴Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad)

Dissolved organic matter in gas-saturated sediments of the Gulf of Finland (Baltic Sea)

Ключевые слова: растворенное органическое вещество, растворенный органический углерод, растворенный неорганический углерод, Финский залив, Балтийское море

В работе изучался фракционный состав растворенного органического вещества поровой воды газонасыщенных осадков Финского залива методом матричной 3D спектрофлуориметрии. Распределение компонентов флуоресцентного РОВ указывает на резкое обеднение поровой воды биолабильным автохтонным РОВ в верхней части опробованных разрезов и обогащение биохимически устойчивым аллохтонным гуминовым РОВ с увеличением поддонной глубины.

Пробы поровой воды морских донных осадков для изучения фракционного состава растворенного органического вещества (РОВ) были отобраны в ходе 2-х экспедиций: осенью 2022 г. на ПС «Академик Сергей Вавилов» и весной 2023 г. на НИС «Академик Борис Петров». Станции пробоотбора расположены в восточной части Финского залива (рис. 1). Среди опробованных станций пять находятся в зоне газонасышенных сейсмического профилирования сверхвысокого осадков по данным разрешения (АСВ-43, АСВ-51, АБП-23-46, АБП-23-47 и АБП-23-62), одна станция (ACB-46) расположена вне зоны газонасышенности. и рассматривается как «фоновая».



Рисунок 1. Станции пробоотбора

Растворенный органический углерод (РОУ) образует огромный резервуар лабильного углерода, подвергающегося интенсивной минерализации вследствие деятельности микроорганизмов раннем в диагенезе. РОУ является валовым показателем содержания углерода в растворенном органическом веществе (РОВ). РОВ представляет собой сложную и гетерогенную смесь соединений с различными химическими свойствами и молекулярными массами. Разделить РОВ на отдельные соединения и проанализировать каждое из них практически невозможно, поэтому для изучения внутренней неоднородности РОВ используются полуколичественные параметры группового состава. Вследствие простоты инструментального чувствительности исполнения и высокой детектирования, большую популярность в исследованиях группового (молекулярно-фракционного) состава РОВ завоевал метод 3D матричной флуориметрии (EEM). Компоненты группового состава РОВ в данном случае выявляются как флуорофоры, регистрируемые в виде пиков с специфическими спектральными характеристиками [1, 2]. На данном этапе исследований мы использовали метод региональной интеграции (Fraction regional integration, FRI) для качественной и количественной оценки выявленных флуорофоров на матричных спектрах флуоресценции, согласно номенклатуре Кобла [1-3].

Гуминоподобные (humic like DOM) соединения (пики A и C) преобладали во всех кернах, составляя 70-85% от суммарного количества флуорофоров B, T, A, C, подтверждая преимущественно терригенное происхождение РОВ и РОУ в изученных образцах поровых вод.

Наиболее биохимически лабильный (белковоподобный) компонент В (tyrosine-like DOM) (рис. 2) демонстрирует для всех станций отбора проб сходные тенденции в вертикальном распределении, где резкий

отрицательный сдвиг в интервале поддонных глубин 0–30 см сменяется небольшим увеличением содержания этого флуорофора на поддонных глубинах ниже 40 см. Высокое содержание флуорофора В в интервале поддонных глубин 0–5 см может свидетельствовать о локальном избытке лабильного РОВ в поровой воде, которое, вероятно, интенсивно потребляется в интервале 5–30 см.



Рисунок 2. Распределение концентраций компонента В в поровой воде осадочных разрезов

Содержание триптофаноподобного РОВ (компонент Т) (рис. 3) увеличивается с поддонной глубиной в кернах АСВ-43, АБП-23-46; АБП-23-47. В «фоновом» разрезе станции АСВ-46, а также в керне АСВ 51 с самым низким содержанием метана среди кернов газонасыщенных отложений, вертикальное распределение содержания компонента Т не претерпевает существенных изменений. В целом, автохтонное биолабильное РОВ составляет менее 10% от суммы всех выявленных флуорофоров, соответствующий пул РОУ сравнительно невелик.

Гуминоподобные (компоненты A и C) демонстрируют резкое увеличение с поддонной глубиной в интервале 0–50 см и далее увеличиваются с меньшими градиентами либо снижаются с поддонной глубиной (ACB-51; АБП 23-47; АБП 23-62). Обогащение поровой воды осадков гуминовыми компонентами РОВ, вероятно, связано с их постепенной экстракцией из терригенных осадков. Снижение уровня компонентов A и C глубже 50 см, выявленное в разрезах указанных выше станций, вероятно, отражает их постепенную утилизацию в диагенезе гуминоподобных РОВ, составляющих наибольший пул РОУ поровой воды.

По данным концентраций метана и сульфата в опробованных разрезах мы выделяем сульфат-метан транзитную зону (СМТЗ) на глубине примерно 20–30 см. Анализируя полученные геохимические данные в комплексе, можно сделать вывод о том, что резкое изменение содержания лабильного

РОВ в верхних 20–30 см, выше СМТЗ, связано с процессами микробного окисления метана и органического вещества. Глубже, в предполагаемой зоне метаногенеза, наблюдаются признаки утилизации гуминовых РОВ, вероятно, поставляющих в результате длительного процессинга субстраты, подходящие для метаногенеза.



Рисунок 3. Распределение концентраций компонента Т в поровой воде осадочных разрезов

Благодарности. Отбор материала и литологический анализ выполнены в рамках ГЗ (No FMWE-2021-0012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coble P.G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy // Marine chemistry. 1996. V. 51(4). P. 325–346.

2. He W., Hur J. Conservative behavior of fluorescence EEM-PARAFAC components in resin fractionation processes and its applicability for characterizing dissolved organic matter // Water Research. 2015. P. 217–226.

3. Fellman J.B., Spencer R.G., Hernes P.J., Edwards R.T., D'Amore D.V., Hood E. The impact of glacier runoff on the biodegradability and biochemical composition of terrigenous dissolved organic matter in near-shore marine ecosystems // Marine Chemistry. 2010. V. 121(1–4). P. 112–122.

The fractional composition of dissolved organic matter in the pore water of gas-saturated sediments of the Gulf of Finland was studied by 3D matrix spectrofluorimetry. Distribution of fluorescent DOM compounds indicates the sedimentary pore water enrichment in humic compounds with subbottom depth, probably responsible for downcore increase in pore water DOC content.

Федоров Ю.А., Гарькуша Д.Н., Савицкий В.А. (Институт Наук о Земле ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, e-mail: fedorov@sfedu.ru) Метаново-сероводородные флуктуации в донных отложениях малых рек Онежского залива Белого моря Fedorov Yu.A., Gar'kusha D.N., Savitsky V.A. (Institute of Earth Sciences, SFU, Rostov-on-Don) Methane-hydrogen sulfide fluctuations in the bottom sediments of small rivers of the Onega Bay of the White Sea

Ключевые слова: метан, сероводород, донные осадки, малые реки, Онежский залив, Белое море

Исследованы вариации содержания метана и сероводорода в донных отложениях малых рек бассейна Онежского залива Белого моря. Отбор проб производился в фазу малой воды по продольному профилю реки Кянда и в ее притоке р. Маложма, а также в Онежском заливе. Для определения концентраций метана и сероводорода отбирались образцы донных отложений, обнажившиеся во время отлива.

Процессы сульфатредукции и метаногенеза могут идти как симбатно, так и создавать друг другу конкуренцию. Согласно термодинамическим расчетам, в борьбе за молекулярный водород выигрывают сульфатредуцирующие бактерии [1], что вызывает некоторое подавление скорости метаногенеза. В случае образования метана путем ферментации ацетата эти два процесса могут идти параллельно друг другу [2]. При достаточном содержании в донных осадках сульфатных ионов и дефиците соединений, доступных для метановых бактерий-утилитов, метаногенез будет затормаживаться, а сульфатредукция прогрессировать [3]. Для ряда экологических ниш возможно одновременное протекание сульфатредукции и метаногенеза [3, 4]. На генерацию в донных осадках метана и сероводорода определенное влияние оказывает литологический и гидролого-гидрохимический факторы, а также антропогенное воздействие [5-8].

Большой интерес представляет исследование вариаций сочетанного распределения метана (CH₄) и сероводорода (ΣH₂S) по латерали и разрезу донных осадков р. Кянда, впадающей в Онежскую губу Белого моря, и ее притока р. Маложма, характеризующихся большой изменчивостью условий окружающей среды Субарктики, при которых происходит генерация восстановленных газов.

Отбор проб проводился в нижнем течении р. Кянда, в летний период 2014 и 2016 гг., в фазу малой воды (рисунок). Для определения концентраций CH_4 и ΣH_2S отбирались пробы донных отложений, обнажившихся во время отлива; при этом производилось их визуальное литологическое описание. Мощность колонок донных отложений варьировалась от 5 до 25 сантиметров. Отбор, подготовка проб и определение них содержания CH_4 и ΣH_2S выполнялось по методикам [РД 52.24.450-2010, РД 52.24.511-2013].

В работе [10] район исследований нижнего течения р. Кянда по литологическому составу донных отложений был условно разделен на две

зоны: восточную и западную. Отложения восточной зоны представлены алевритовыми грунтами с процентным содержанием алевритовых частиц от 51 до 79%. Донные отложения западной зоны представлены песчаными грунтами, в которых процентное содержание песчаной фракции составляет 75-88%. Согласно схеме, представленной в работе [10], ст. ООЗ относится к западной зоне (рисунок). Во время отбора проб донные отложения здесь не были обнажены. Поверхностный 0-2 см слой данной станции сложен серожелтым песком с незначительной примесью алевритового материала. С глубиной они переходят в рыхлую темно-серую грязеподобную массу с большим содержанием песка и ракуши. Ст. 01КУ располагается на границе Восточной и Западной зоны. В работе [11] ее местоположение отнесено к барьерной зоне. По нашим данным донные отложения здесь до глубины 17 см представлены серыми пластичными илами со слабым запахом сероводорода; сверху залегает ржаво-коричневый наилок. В устьях рек Чикша и Маложма донные отложения представлены серым илом со слабым запахом сероводорода; сверху наблюдается тонкий красно-ржавый наилок. глубиной лонные отложения уплотняются, запах C сероводорода становится резче.



Рисунок. Местоположение станций отбора проб в нижнем течении р. Кянда (по [9] с дополнениями)

На более удаленных от устья р. Кянда станциях (станции 02КМ, 16-23, 03КЛ, 45НЯ) донные осадки в основном представлены алевритовоглинистым илом с незначительными, обычно выклинивающимися с глубиной, песчано-аллювиальными массами в пределах русла реки и песчаными отложениями в зоне осушки, что хорошо согласуется с данными работы [10]. Осушаемая во время отлива поверхность дна этих станций представлена светло-коричневым наилком жидкой консистенции с примазками (размером 0.1–0.3 см) более плотного темно-серого материала. С глубиной донные отложения уплотняются, их цвет меняется на сероватобурый, появляется сильный гнилостный запах.

Концентрации CH₄ в донных отложениях р. Кянда и ее притока р. Маложма изменяются в пределах от <0.01 до 3.52 мкг/г влажного веса (медиана – 0.42 мкг/г, среднее значение – 0.96 мкг/г); концентрации ΣH_2S – от <0.001 до 3.52 мг/г влажного веса (медиана – 0.24 мг/г, среднее значение – 0.54 мг/г) соответственно. В большинстве отобранных проб отложений

наиболее встречаемыми диапазонами концентраций CH₄ являются – 0.11– 1.0 (36% отобранных проб), 0.01–0.10 мкг/г (32%) и 1.01–10.0 мкг/г (29%). Для Σ H₂S наиболее частыми (85%) являются концентрации от 0.11 до 1.0 мг/г (62%) и от 0.011 до 0.1 мг/г (23%). При этом в 2016 г. концентрации как CH₄, так и Σ H₂S были несколько меньше, по сравнению с 2014 г.

Распределение CH₄ в поверхностном 0-2 см слое донных отложений района исследования характеризовалось снижением его концентраций по континууму р. Кянда — Онежский залив. При этом резкое падение содержания СН₄ (в 18.3–34.4 раза) в этом слое наблюдалось на расстоянии 2.5 км от устья реки и ниже на станциях 16-23 (0.02 мкг/г) и 01КУ (0.03 мкг/г), оставаясь таким же низким и в отложениях ст. OO3 (0.02 мкг/г), расположенной в Онежском заливе. Отметим, что максимальные значения содержания СН₄ в поверхностном 0-2 см слое приурочены к станциям 12КМ (3.52 мкг/г), 45НЯ (1.38 мкг/г) и 03КЛ (0.55 мкг/г), на которых вся колонка донных отложений представлена сильно увлажненным алевритовым илом с большим количеством мелкодисперсных растительных остатков. Именно эти станции, характеризуются наибольшей площадью обнажаемых во время отлива илистых отложений и максимальной их мощностью.

Распределение концентрации $\Sigma H_2 S$ в поверхностном 0–2 см слое донных отложений по длине р. Кянда имеет сходную тенденцию с таковым СН₄. Максимальные концентрации ΣH₂S в поверхностном 0-2 см слое были отмечены на станции 03КЛ; достаточно высокие значения (0.1–1.0 мг/г) приурочены к району впадения в реку Кянда реки Маложма; минимальные его концентрации наблюдались в Онежском заливе (ст. ООЗ) и в полосе осушки при отливе. Таким образом, по продольному профилю р. Кянда в направлении Онежского залива наблюдается субпараллельное снижение концентраций CH_4 и ΣH_2S в донных отложениях, которое сопровождается уменьшением содержания алевритовой фракции. Изучение распределения содержания CH₄ и ΣH₂S с глубиной показали их различное поведение. На всех станциях наблюдается повышение концентрации $\Sigma H_2 S$ до глубин 15–20 см, в то время как содержание СН₄ изменяется не так однозначно. На станциях, донные отложения которых характеризуются наибольшим материала (45НЯ, 03КЛ), содержанием тонкозернистого происходит заметное увеличение CH_4 в более глубоких слоях до границ отбора проб (25 см), в то время как распределение CH_4 по вертикали отложений на станции ООЗ, расположенной в пределах полосы осушки (при отливе) в Онежском заливе, имеет обратный характер. На данной станции наблюдается уменьшение содержания СН₄ вниз по разрезу донных отложений от 0.02 мкг/г в поверхностном 0–2 см слое до < 0.005 мкг/г (предел обнаружения) в горизонте 5–10 см и ниже, при этом концентрация $\Sigma H_2 S$ в этом направлении **увеличивается**.

Для донных отложений рек Кянда и Маложма рассчитано процентное содержание CH₄ от суммы изученных восстановленных газов – CH₄ и Σ H₂S (так называемый, коэффициент «метанизации» (по [12])). Коэффициент метанизации варьируется в диапазоне 0.002–3.6% (медиана – 0.2%, среднее значение – 0.5%), и по своим медианным и средним значениям сопоставим со значениями, наблюдаемым в водотоках юга ETP (неопубликованные

данные). Распределение значений коэффициента «метанизации» свидетельствует, что донные отложения Онежского залива по сравнению с реками Кянда и Маложма в большей мере обеднены метаном относительно сероводорода.

Проанализирована корреляционная связь между концентрациями СН₄ и $\Sigma H_2 S$. Несмотря на то, что в отдельных колонках донных отложений нередко наблюдается наличие тесной обратной связи между этими ингредиентами. для всего массива данных коэффициент корреляции между концентрациями СН₄ и Σ H₂S показывает слабую связь (r = 0.19; P > 0.05). Фигуративные точки на построенном для всего массива данных графике располагаются в виде двух групп точек (ветвей). Одна группа точек легла параллельно оси ординат, другая – оси абсцисс. Первая группа точек характеризуется ростом содержания ΣH₂S при относительно стабильно низком содержании CH₄, вторая наоборот отличается тем, что содержание СН₄ увеличивается, а флуктуации $\Sigma H_2 S$ не столь контрастны. Характер распределения восстановленных газов в донных отложениях, в том числе, выражающийся в наличии на графике двух групп точек, подтверждает описанные выше для нижнего течения р. Кянда различия в литологических, а, следовательно, и в гидрологических и физико-химических условиях. Эти различия определяют взаимоотношения метаногенов и сульфатредукторов – от подавления метаногенеза сульфатредукцией до синтрофной взаимосвязи между ними (см. например, [13]) и, как следствие, уровень концентраций CH_4 и ΣH_2S и их распределение по продольному и вертикальному профилю отложений нижнего течения р. Кянда. В частности, подавление метаногенеза сульфатредукцией, выражающееся на графике в низких концентрациях CH_4 при относительно высоких концентрациях ΣH₂S, наблюдается, если елинственным процессом, контролирующим метаногенез. является редукция СО₂ водородом, а сульфатных ионов вполне достаточно для генерации H₂S [3]. Такие гидролого-гидрохимические условия характерны для нижнего течения р. Кянда, куда насыщенные сульфатными ионами морские воды проникают на несколько километров выше устья [9, 14].

Сравнение концентраций СН₄ в донных отложениях исследованных малых рек Онежского залива и водотоков устьевой области р. Северная Двина [15, 16], также относящихся к бассейну Белого моря, показывает его более высокие концентрации в последних. Это, вероятно, обусловлено мощным антропогенным влиянием сточных вод крупных промышленных предприятий (целлюлозно-бумажное производство) и коммунального хозяйства г. Архангельск на донные отложения устьевой области р. Северная Двина.

Авторы признательны в.н.с. Северо-Западного отделения ИО РАН А.Б. Коробову, с.н.с. Гидрохимического института Н.С. Тамбиевой и всем, кто помогал в проведении исследований. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00671, <u>https://rscf.ru/project/22-27-00671/</u> в Южном федеральном университете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Winfrey M.R., Zeikus I.G. Effect of sulphate on carbon and electron flow during microbial methanogenesis in freshwater sediments // Appl. Emviron. Microbiol. 1977. V. 22. № 2. P. 275–281.

2. Кузнецов С.И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Изд. "Наука", Ленингр. отд., 1970. 440 с.

3. Федоров Ю.А. и др. Метан в водных экосистемах. Ростов-на-Дону – Москва: ЗАО «Ростиздат», 2007. 330 с.

4. Oremland R.S., Taylor B.F. Sulfate reduction and methanogenesis in marine sediments // Geochim. et cosmochim. acta. 1978. V. 42. № 2. P. 209–214.

5. Федоров Ю.А., Тамбиева Н.С., Гарькуша Д.Н. и др. Теоретические аспекты связи метаногенеза с загрязнением воды и донных отложений веществами неорганической и органической природы // Изв. ВУЗов. Сев.-Кавк. регион. Сер. Естеств. науки. № 4. 2000. С. 68–73.

6. Федоров Ю.А., Гарькуша Д.Н., Доценко И.В., Афанасьев К.А. Метан и сероводород в лечебных сульфидных грязях (на примере озера Большой Тамбукан) // Изв. ВУЗов. Сев.-Кавк. регион. 2014. № 3. С. 102–109.

7. Федоров Ю.А., Гарькуша Д.Н., Тамбиева Н.С. и др. Влияние гранулометрического состава донных отложений озера Байкал на распределение метана и сульфидной серы // Литология и полезные ископаемые. 2018. № 4. Приложение. С. 3–15.

8. Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А. Факторы формирования концентраций метана в водных экосистемах. Ростов-на-Дону; Таганрог: Изд-во Южного федерального университета, 2021. 366 с.

9. Федоров Ю.А. и др. Ртуть в воде малых рек бассейна Онежского залива Белого моря // Докл. РАН. 2019. Т. 487. № 1. С. 93–96.

10. Лукьянов С.А., Шварцман Ю.Г. Гранулометрический состав донных отложений устьевых зон малых рек Онежского залива Белого моря // Вестник САФУ. Сер. Естеств. науки. 2013. № 2. С. 28–34.

11. Fedorov Yu.A., Ovsepyan A.E., Zimovets A.A. et al. Mercury Distribution in Bottom Sediments of the White Sea and the Rivers of Its Basin // Handb. Environ. Chem. V 82. 2018. P. 207–240.

12. Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А. Метан и сероводород в донных отложениях водохранилищ и прудов бассейна Азовского моря // Изв. ВУЗов. Сев.-Кавк. регион. Сер. Естеств. науки. 2022. № 3. С. 37–53.

13. Cappenberg T.E., Jongejan E., Kaper J. Anaerobic breakdown process of organic matter in fresh-water sediments // Microbiol. Ecol. 1978. P. 91–99.

14. Лещев А.В., Коробов В.Б., Федоров Ю.А. и др. Первые комплексные исследования реки Кянда и ее маргинального фильтра, Онежский залив Белого моря (22 июля–3 августа 2014 г.) // Океанология. 2015. Т. 55. № 5. С. 850–851.

15. Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А., Хромов М.И. Метан в воде и донных отложениях устьевой области Северной Двины (Белое море) // Океанология. 2010. Т. 50. № 4. С. 534–547.

16. Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А. Метан в воде и донных отложениях устьевой области Северной Двины в зимний период // Океанология. 2014. Т. 54. № 2. С. 178–188.

Variations of methane and hydrogen sulfide content along the trunk and section of bottom sediments of small rivers of the Onega Bay basin of the White Sea have been studied. Sampling was carried out in the low water phase. To determine the concentrations of methane and hydrogen sulfide, samples of bottom sediments exposed during low tide were taken.

Ярощук Е.И., Саттарова В.В., Аксентов К.И.

(Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток, e-mail: <u>e.yaroshchuk@poi.dvo.ru</u>)

Геохимические особенности донных осадков Берингова моря и северо-западной части Тихого океана Yaroshchuk E.I., Sattarova V.V., Aksentov K.I. (V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute FEB RAS, Vladivostok) Geochemical features of bottom sediments of Bering Sea and northwest part of the Pacific

Ключевые слова: донные осадки, геохимия, ртуть, редкоземельные элементы, Берингово море, Тихий океан

Получены данные о содержании и распределении органического углерода, тяжелых металлов (Cu, Ni, Cr, Hg, As, Pb, Cd, Zn), а также фракционировании редкоземельных элементов в донных осадках Берингова моря и северо-западной части Тихого океана. На основе данных датирования по свинцу-210 оценена средняя скорость осадконакопления в Беринговом море. В изученных осадках определены значения коэффициента обогащения (EF).

Берингово море является ключевым районом, характеризующимся высокой продуктивностью и чувствительной динамикой экосистем [1, 2]. Оно отделено от Тихого океана цепью Алеутских и их западным продолжением – Командорскими островами. Максимальная глубина моря составляет 4420 м [3]. Гидрологический режим Берингова моря определяется субарктическими климатическими условиями, характером водообмена с Чукотским морем и Тихим океаном, рельефом дна, материковым стоком и сезонным распреснением поверхностных вод при таянии льдов. Терригенный материал поступает в море, главным образом, со стоком больших рек – Анадыря, Юкона и Кускоквима, дренирующих две трети общей площади водосборного бассейна моря [3]. Благодаря своему специфическому географическому положению, сезонному появлению морского льда, высокой первичной продукции и богатым биологическим ресурсам, Берингово море играет важную роль в глобальном углеродном биогеохимическом цикле. В свою очередь органический углерод принимает участие в биодоступности и метилировании неорганической ртути. Оба элемента мигрируют преимущественно в газообразном состоянии и, распространяясь в атмосфере, являются глобальными поллютантами. Другие тяжелые металлы (TM), в том числе и редкоземельные элементы (РЗЭ), устойчивы в окружающей среде и могут накапливаться в живых организмах, представляя серьезную экологическую проблему. Целью данной работы являлось определение элементного состава донных отложений, закономерностей распределения ΤM И РЗЭ. оценка

геохимического фона ТМ, то есть тех концентраций, которые были накоплены в доиндустриальный период. Для этого был выбран керн донных отложений (LV95-5), который продатирован радиоизотопным методом на основе свинца-210. В работе также использованы образцы поверхностных осадков, полученные в ходе научных экспедиций в 2013 г. на НИС «Академик М.А. Лаврентьев» (рис. 1).



Рисунок 1. Схема расположения станций. Условные обозначения: 1 – датированная по ²¹⁰Pb колонка (наши данные); 2 – датированная по ²¹⁰Pb колонка [4]; 3 –поверхностные донные осадки

Анализ гранулометрического состава проб выполнялся на лазерном анализаторе размерности частиц ANALYSETTE 22 (FRITSCH, Германия) по отработанной методике [5]. Содержание общего органического углерода было определено на анализаторе TOC-VCPN с приставкой для сжигания твердых проб SSM-5000A (SHIMADZU, Япония), определение ртути - на атомно-абсорбционном спектрометре PA915M с пиролитической приставкой ПИРО915+. Общий химический анализ выполнялся в Центре коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН методом ИСП-МС на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 с (Agilent Technologies, США) с использованием в качестве внутреннего стандарта 115In при конечной концентрации его в растворе 10–7% и методом ИСП-АЭС на спектрометре iCAP 6500Duo (Thermo Electron Corporation, США) с добавлением внутреннего стандарта раствора кадмия (концентрация 10–4%). Правильность определения содержания элементов подтверждена анализом ГСО осадочных отложений: ООПЕ 402 (ил кремнистый) и ООПЕ 201 (ил вулканно-терригенный).

Донные отложения со станций, расположенных вдоль Камчатки, представлены терригенными и терригенно-диатомовыми осадками серозеленого цвета с песчанисто-алевритовой и миктитовой структурами. Отложения возвышенностей Обручева и Дейтройт терригенные смектиталевритовые, светло-коричневые незначительным количеством с диатомовых и карбонатов. Донные отложения Берингова моря серозеленого до темно-серого цвета мягкие. По гранулометрическому составу поверхностные осадки относятся к алеврито-пелитам, исключение составляет проба со станции LV63-15, имеющая песчанистую структуру. Исследуемые отложения относятся к терригенным с незначительным содержанием диатомей и их обломков, спикул губок. В поверхностных осадках Берингова моря и северо-западной части Тихого океана средние концентрации органического углерода (Сопг) составляют 1.16%, никеля – 34.4 мг/кг, меди – 43.1 мг/кг, мышьяка – 8.80 мг/кг, кадмия – 0.22 мг/кг, свинца – 8.83 мг/кг, хрома – 63.9 мг/кг, цинка – 95.5 мг/кг, ртути – 51 мкг/кг. По данным Wedepohl (1995), средняя концентрация Ni в верхнем слое земной коры составляет 18.6 мг/кг, Cu - 14,3 мг/кг, As - 2.0 мг/кг, Cd -0.102 мг/кг, Pb – 17 мг/кг, Cr – 35 мг/кг, Zn – 52 мг/кг и Hg – 56 мкг/кг.

Согласно проведенной датировки колонки LV95-5, средняя скорость осадконакопления в Беринговом море составила на горизонте 0–6 см – 0.30 см/год и на горизонте 6–20 см – 0.13 см/год, что согласуется с данными [4], полученными для колонки LV63-23. Для оценки степени аномальности тяжелых металлов в донных отложениях использовали коэффициент обогащения (EF) [6]. Средние фоновые значения для изученных осадков составляли: Al (5,4 %), As (3,8 мг/кг), Cd (0,28 мг/кг), Cu (20,1 мг/кг), Cr (65,4 мг/кг) Ni (25,2 мг/кг), Zn (75,5 мг/кг) и Pb (7,86 мг/кг), Hg (43 мкг/кг). Согласно полученным результатам EF осадки исследуемого района характеризуются незначительным обогащением As и Cu (EF = 2), скорее всего это связано с влиянием природных факторов. По остальным элементам EF \leq 1, что указывает на отсутствие обогащения [7].

Суммарное содержание РЗЭ в исследованных пробах варьирует от 46.29 (ст. LV63-9) до 98.06 мг/кг (ст. LV63-20), среднее составляет 77.44 мг/кг. Рассматривая спектр распределения РЗЭ в донных осадках Берингова моря, можно отметить, что в целом он характеризуется пологим обликом с незначительным подъемом в области средних и тяжелых РЗЭ (рис. 2).



Рисунок 2. Нормированное на Северо-Американский сланец NASC распределение РЗЭ в донных отложениях Берингова моря (а) и северозападной части Тихого океана (б)

Эти спектры в определенной мере сходны со спектрами РЗЭ в осадках северо-западной части Тихого океана, однако имеют более выраженную положительную европиевую аномалию. Состав РЗЭ почти на всех станциях имеет незначительный дефицит церия (Ce_{an} = 0.90–0.94). Отмечаются три станции (LV63-15, LV63-20, LV63-23), где обращает на себя внимание характер спектров распределения РЗЭ в осадках. Здесь наблюдается незначительное увеличение легких РЗЭ (параметр LREE/HREE > 1). Осадки северо-западной части Берингова моря, включая и станции на хр. Ширшова, по нормированному распределению лантаноидов близки к осадкам Анадырского залива [8], здесь осадконакопление происходит в основном под влиянием выносов р. Анадырь, которые переносятся западной ветвью крупного циклонического круговорота поверхностных вод и в результате ледового разноса.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00469, https://rscf.ru/project/22-27-00469/

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grebmeier J.M., Overland J.E., Moore S.E., Farley E.V., Carmack E.C., Cooper L.W., Frey K.E., Helle J.H., McLaughlin F.A., McNutt S.L. A major ecosystem shift in the northern Bering Sea // Science. 2006. V. 311. P. 1461–1464.

2. Sigler M.F., Harvey H.R., Ashjian J., Lomas M.W., Napp J.M., Stabeno P.J., Van Pelt T.I. How does climate change affect the Bering Sea ecosystem? // EOS Trans. Am. Geophys. Union. 2010. V. 91. P. 457–458.

3. Лисицын А.П. Процессы современного осадкообразования в Беринговом море. М.: Наука, 1966. 574 с.

4. Hu L., Liu Y., Xiao X. et al. Sedimentary records of bulk organic matter and lipid biomarkers in the Bering Sea: A centennial perspective of sea-ice variability and phytoplankton community// Marine Geology. 2020. V. 429. № 106308. doi.org/10.1016/j.margeo.2020.106308.

5. Боцул А.И. Лазерный измеритель размеров частиц «Analysette 22»: достоинства, недостатки и некоторые особенности использования при анализе донных осадков // Условия образования донных осадков и связанных с ними полезных ископаемых в окраинных морях. Владивосток: Дальнаука, 2002. С. 114—118.

6. Loring D.H. Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments // ICES J. Mar. Sci. 1991. https://doi.org/10.1093/icesjms/48.1.101

7. Varol M. Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques // J. Hazard. Mater. 2011. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.051

8. Аникиев В.В., Дударев О.В., Колесов Г.М., Боцул А.И., Сапожников Д.Ю. Распределение и седиментационные потоки химических элементов в системе взвесь–донные осадки для эстуария р. Анадырь–Берингово море // Геохимия. 1997. № 3. С. 320–330.

Data of the content and distribution of organic carbon, heavy metals (Cu, Ni, Cr, Hg, As, Pb, Cd, Zn), as well as the fractionation of rare earth elements in the bottom sediments of the Bering Sea and the northwestern part of the Pacific Ocean were obtained. Based on lead-210 dating data, the average sedimentation rate in the Bering Sea was estimated. In the studied sediments, the values of the enrichment factor (EF) were determined.

Научное издание Сборник

ISBN 978-5-6051054-1-1 DOI: 10.29006/978-5-6051054-1-1-2023

Геология морей и океанов Материалы XXV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии.

Том II.

Москва, Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, 2023. – 240 с.



ISBN 978-5-6051054-1-1