



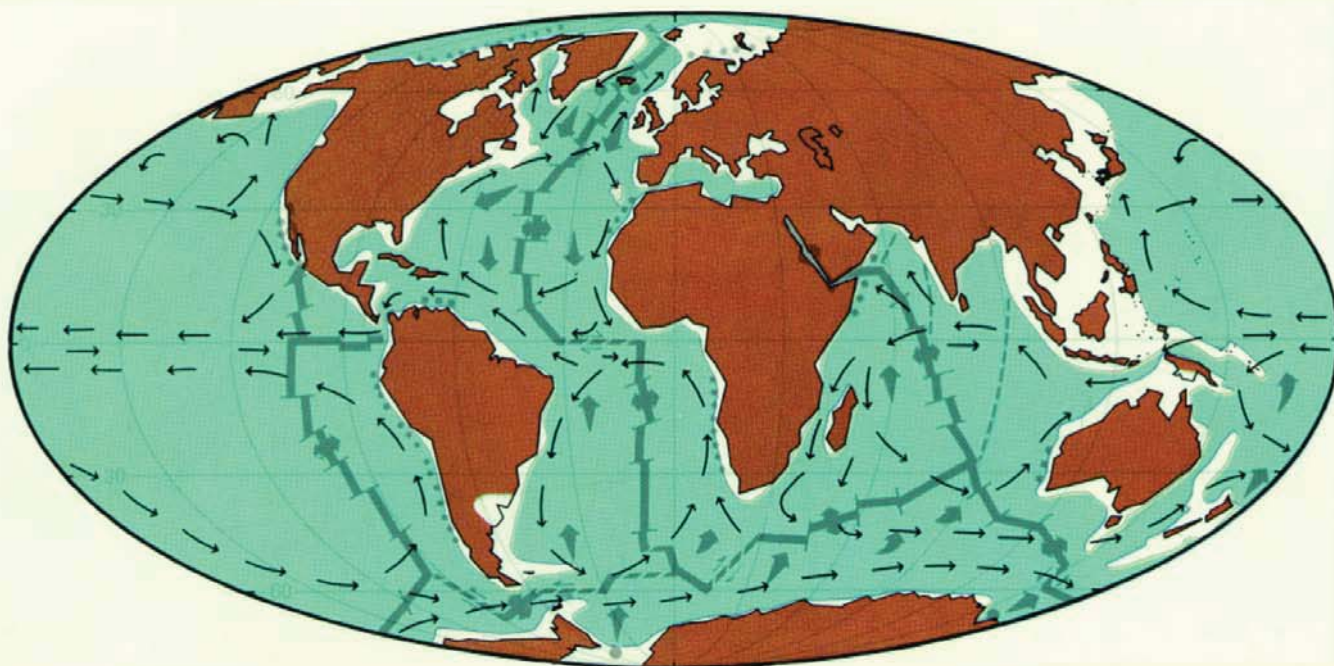
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ИНСТИТУТ ОКЕАНОЛОГИИ  
ИМ. П.П. ШИРШОВА РАН

Материалы  
XXIV  
Международной  
научной  
конференции  
(Школы)  
по морской  
геологии  
Москва

2022

# ГЕОЛОГИЯ МОРЕЙ И ОКЕАНОВ

Том III



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

**ГЕОЛОГИЯ  
МОРЕЙ И ОКЕАНОВ**

**Материалы XXIV Международной научной конференции  
(Школы) по морской геологии**

**Москва, 11–15 апреля 2022 г.**

**Том III**

**GEOLOGY  
OF SEAS AND OCEANS**

**Proceedings of XXIV International Conference on Marine  
Geology**

**Moscow, April 11–15, 2022**

**Volume III**

Москва / Moscow  
ИО РАН / IO RAS  
2022

**ББК 26.221**

**Г35**

**УДК 551.35**

**Геология морей и океанов: Материалы XXIV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Т. III. – М.: ИО РАН, 2022. – 342 с.**

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

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

**ISBN 978-5-6045110-6-0**

**DOI: 10.29006/978-5-6045110-6-0**

Доклады опубликованы в авторской редакции.

Ответственный редактор к.г.-м.н. Н.В. Политова

Рецензенты

академик 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 XXIV International Conference on Marine Geology. Vol. III. – Moscow: IO RAS, 2022. – 342 pp.**

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

Volume III 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 978-5-6045110-6-0**

**ББК 26.221**

**© ИО РАН 2022**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

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

<i>Бережная Е.Д., Дубинин А.В.</i> Накопление элементов группы платины в марганцевых микроконкрециях	18
<i>Ваништейн Б.Г., Ткаченко Г.Г., Семенов П.Б., Серов П.И., Ермакова Л.В.</i> Региональные и локальные закономерности распределения углеводородных и неуглеводородных газов в донных осадках Южно-Китайского моря	23
<i>Добрецова И.Г., Янсон С.Ю.</i> О находке муассанита в сульфидных рудах новых рудных полей Молодёжное и Коралловое в Атлантическом океане	26
<i>Добрецова И.Г., Янсон С.Ю.</i> Околорудные тальковые метасоматиты по биогенным карбонатным осадкам в Атлантическом океане	30
<i>Добрецова И.Г., Янсон С.Ю.</i> Сульфидные руды новых рудных полей Молодёжное и Коралловое в Атлантическом океане	35
<i>Дубинин А.В., Кузнецов А.Б., Римская-Корсакова М.Н., Григорьев Д.Ю.</i> Возраст и источники вещества железомарганцевых конкреций Капской котловины по данным изотопного состава неодима и стронция	39
<i>Ермакова Л.А., Черкашёв Г.А.</i> Переход от разведки глубоководных полезных ископаемых к их разработке: что нас ждет на этом пути? (Правовые и экологические аспекты)	44
<i>Зарубина Н.В., Иванова Ю.М., Михайлик П.Е., Блохин М.Г., Иванов В.В.</i> Определение фазового состава морских железомарганцевых образований Западной Пацифики с применением методики постадийного селективного выщелачивания	47
<i>Иванов В.В., Михайлик П.Е.</i> Золото в железомарганцевых корках С-3 Пацифики	51
<i>Клювиткин А.А., Кравчишина М.Д., Боев А.Г.</i>	56

Вертикальные потоки осадочного вещества на гидротермальных полях южной части хребта Мона по данным краткосрочной постановки АГОС в 2019 гг.	
<i>Козина Н.В., Рейхард Л.Е., Клювиткин А.А.</i> Аутигенные карбонатные образования в районе метановых сипов в желобе Стурфьорд (Баренцево море)	61
<i>Константинова Н.П., Ванштейн Б.Г., Ю Тронг Сон</i> Железомарганцевые корки на континентальном шельфе Вьетнама	66
<i>Лыгина Т.И.</i> Возрастные характеристики внутриплитных вулканических построек центральной части зоны Кларион Клиппертон	69
<i>Лыгина Т.И.</i> Опыт датирования абсолютного возраста базальтов вулканических построек центральной части зоны Кларион Клиппертон	74
<i>Люткевич А.Д., Габлина И.Ф., Дара О.М.</i> Редкие минералы цинка в рудоносных осадках гидротермального узла Победа (САХ)	79
<i>Мелекесцева И.Ю., Масленников В.В., Филиппова К.А., Котляров В.А., Бельтнев В.Е.</i> Таллий в марказит-пиритовых рудах Петербургского гидротермального поля (19°52' с.ш., Срединно-Атлантический хребет)	84
<i>Миноранский Д.Е., Пуляева И.А., Хулапова Т.М., Скопылатов А.С.</i> Инженерно-геологические свойства Fe-Mn корок и подстилающих субстратов	89
<i>Мусатов А.Е.</i> Влияние глобальных оледенений на формирование сульфидных руд полей Зенит-Виктория и Юбилейное (Срединно-Атлантический хребет)	94
<i>Мустафина Ф.И., Черкашёв Г.А.</i> Актуальные экономические вопросы освоения полезных ископаемых Мирового океана	99
<i>Новиков Г.В., Седышева Т.Е., Лобус Н.В., Богданова О.Ю.</i> Природа кобальтоносных железомарганцевых корок гайота Коцебу Магеллановых гор Тихого океана	104
<i>Обжиров А.И.</i> Газогеохимия газогидратов в Охотском море	109

<i>Рейхард Л.Е., Козина Н.В., Новигатский А.Н., Мамочкина А.И., Политова Н.В., Рязанцев К.М.</i>	114
данные о строении и составе железомарганцевых конкреций из донных отложений шельфовых морей Российской Арктики	
<i>Романько А.Е., Имамвердиев Н.А., Викентьев И.В., Рашиди Б., Хейдари М., Савичев А.Т., Полещук А.В.</i>	119
Тектоно-магматические особенности юга Каспийского моря и смежных структур Ближнего Востока, некоторые данные по углеводородам (УВ) и проблемы	
<i>Сергеева И.А., Мусатов А.Е.</i>	124
Первые данные о минеральном и химическом составе руд полей «Коралловое» и «Молодежное» Срединно-Атлантического хребта	
<i>Скопылатов А.С., Пуляева И.А., Хулапова Т.М., Миноранский Д.Е.</i>	129
Природные сорта руды железомарганцевых корок и особенности их вещественного состава	
<i>Судариков С.М., Наркевский Е.В., Петров В.А.</i>	134
Особенности гидрофизической структуры и химического состава гидротермальных плюмов, поля Коралловое и Молодежное, САХ	
<i>Сырбу Н.С., Холмогоров А.О., Легкодимов А.А.</i>	139
Распределение гелия и водорода на привьетнамском шельфе Южно-Китайского моря	
<i>Туманов В.Р., Сафарова С.А.</i>	144
Сопоставление нефтяных компонентов и микрофоссилий в Кольской сверхглубокой скважине	
<i>Якимчук Н.А., Корчагин И.Н.</i>	149
Об обнаружении алмазоносных кимберлитовых вулканов в Черном море прямопоисковыми геофизическими методами	
<i>Якимчук Н.А., Корчагин И.Н.</i>	154
Обнаружение глубинных вулканических комплексов на участках нефтяных сликов в Мексиканском заливе	
<i>Якимчук Н.А., Корчагин И.Н.</i>	159
Особенности глубинного строения в районе Бермудского треугольника по	

результатам обработки данных ДДЗ  
*Romanko A.E., Imamverdiyev N.A., Vikentev I.V., Rashidi B., Heidari M., Savichev A.T., Poleshchuk A.V.* South Caspian Sea – West Baluchestan region, Middle East: some data on Alpine magmatism, tectonics and hydrocarbons (oil-gas), and problems 164

### **Биохимические процессы в морях и океане**

*Будько Д.Ф., Краснова Е.Д.* Химические элементы в брюхоногих моллюсках *Peringia ulvae*, как индикаторы параметров окружающей среды отделяющихся водоемов Белого моря 168

*Ванштейн Б.Г., Иванова В.А., Трофимова Н.Е.* Ресурсы биогенного метана в современных поверхностных донных осадках озера Киву (Руанда) 173

*Ванштейн Б.Г., Семенов П.Б., Малышев С.А., Шатрова Е.В.* Генетические аспекты накопления метана в современных донных осадках озера Киву (Руанда) 176

*Виноградова Е.Л., Дамм Е., Пнюшков А., Крумпен Т.* Шельфовый метан в поверхностных водах над Евразийским склоном в Северном Ледовитом океане 181

*Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А., Тамбиева Н.С.* Оценка отдельных элементов баланса метана в Черном море по концентрациям метана 186

*Григорьев А.Г., Жамойда В.А., Неевин И.А.* Формы нахождения ряда тяжелых металлов в донных осадках восточной части Финского залива 191

*Демина Л.Л., Габлина И.Ф., Будько Д.Ф., Дара О.М., Соломатина А.С., Горькова Н.В., Смирнова Т.* О механизмах накопления рудных металлов в донных осадках гидротермального кластера Победа (17° с.ш. Срединно-Атлантического хребта) 195

*Кокрятская Н.М., Титова К.В.* Биогеохимические процессы в донных осадках водоёмов Субарктики и Арктики 200

*Кудрявцева Е.А., Русанов И.И., Кравчишина М.Д., Политова Н.В., Паутова Л.А., Ключиткин А.А., Храпко* 205

<i>А.Н., Глуховец Д.И., Чульцова А.Л., Саввичев А.С.</i>	
Первично-продукционные характеристики экосистем Европейской Арктики в августе 2020 г.	
<i>Кудрявцева Е.А., Семенова А.С., Кречик В.А., Буканова Т.В., Егоров А.В.</i>	210
Роль зоопланктона в формировании подповерхностного максимума метана в Гданьском заливе Балтийского моря весной и летом 2021 г.	
<i>Леонов А.В., Зобкова М.В.</i>	215
Окисление компонентов органического вещества в воде из разных районов Онежского озера: исследование по результатам длительных БПК-экспериментов	
<i>Леонов А.В., Семеняк Л.В., Чичерина О.В.</i>	220
Роль атмосферного азота в питании водорослей Cyanophytes в экосистеме Каспийского моря: оценка с помощью CNPSi-модели	
<i>Леонова Г.А., Мальцев А.Е., Сулова М.Ю., Бычинский В.А., Кривоногов С.К., Бобров В.А.</i>	225
Геохимия пресноводного диагенеза озерно-болотных отложений Восточного Прибайкалья (на примере озера Котокель и верхового болота Дулиха)	
<i>Литвиненко И.В., Батова Г.И., Вишневская Н.Б., Дараган-Суцова О.И., Короткова Т.А., Куршева А.В., Моргунова И.П.</i>	230
Геохимия в жизни Веры Игоревны Петровой. Памяти учёного и человека	
<i>Литвиненко И.В., Петрова В.И., Куршева А.В., Моргунова И.П., Батова Г.И., Гусев Е.А.</i>	235
Органо-геохимические исследования донных отложений шельфовой зоны моря Лаптевых (по результатам комплексных работ 2018 г.)	
<i>Логвина Е.А., Крылов А.А., Матвеева Т.В.</i>	240
Особенности формирования аутигенных карбонатов газогидратоносной структуры ХАОС (Охотское море)	
<i>Лукьянова О.Н., Чульцова А.Л.</i>	245
Гидрохимические исследования в Баренцевом море в 68-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш», июль–август 2017 г.	
<i>Мальцев А.Е., Кривоногов С.К.</i>	249
Трансформация	



химического состава поровых вод в раннем диагенезе донных отложений озер Норило-Пясинской водной системы (Арктическая зона России)	
<i>Монин В.Л., Рязанцев Г.Б.</i> Предварительная оценка пригодности штормовых выбросов Белосарайского залива Азовского моря для метаногенеза	254
<i>Мошаров С.А., Мошарова И.В., Дмитриева О.А., Семенова А.С., Бубнова Е.С.</i> Оценка параметров первичной продуктивности и факторов, влияющих на формирование потока органического вещества, на Калининградском карбоновом полигоне в летний период	259
<i>Неевин И.А., Рябчук Д.В., Жамойда В.А., Ваништейн Б.Г., Семенов П.Б., Григорьев А.Г.</i> Метан, предельные и непредельные углеводороды в современных донных осадках Финского залива	264
<i>Паутова Л.А., Кравчишина М.Д., Силкин В.А., Чульцова А.Л., Клювиткин А.А.</i> Фитопланктон северо-восточной части Гренландского моря в зоне Полярного фронта	266
<i>Письменюк А.А., Семенов П.Б., Малышев С.А., Ваништейн Б.Г.</i> Предварительные результаты газо-геохимических исследований полигонально-жильных льдов побережья Восточно-Сибирского моря (о. Котельный)	271
<i>Пушкарева Е.М., Федулов В.Ю.</i> Гранулометрический состав, содержание органического углерода и состав гумусовых кислот почв залива Благополучия архипелага Новая Земля	275
<i>Рейхард Л.Е., Козина Н.В.</i> Типоморфные признаки и индикаторные свойства аутигенного барита из донных отложений глубоководных котловин Каспийского и Черного морей	278
<i>Романкевич Е.А., Ветров А.А.</i> Органический углерод в Мировом океане	283
<i>Романкевич Е.А., Ветров А.А.</i> Органическое вещество как индикатор океанологических процессов	288
<i>Рубан А.С., Дударев О.В.</i> Геохимия донных осадков областей разгрузки метан-содержащих флюидов на	293

внешнем шельфе моря Лаптевых	
<i>Русанов И.И., Юсупов С.К., Засько Д.Н., Захарова Е.Е., Самылина О.С., Кадников В.В., Саввичев А.С., Пименов Н.В.</i> К вопросу о генезисе метана аэробной зоны водоемов	298
<i>Севастьянов В.С., Федулов В.С., Федулова В.Ю., Кузнецова О.В., Наймушин С.Г., Душенко Н.В., Кривенко А.П., Винникова А.И., Ткаченко Е.А.</i> Особенности распределения метана и CO <sub>2</sub> по вертикальному разрезу осадков Карского моря	303
<i>Седышева Т.Е., Федоров Д.С., Сапириди А.П.</i> Результаты измерения параметров течений на станциях вертикального гидрозондирования для исследований фоновых экологических характеристик океанской среды	308
<i>Семенов П.Б., Малышев С.А., Шатрова Е.В., Зыков Е.А., Ванштейн Б.Г.</i> Молекулярный состав n-алканов в поверхностных донных осадках различных участков акватории Карского моря	312
<i>Ульянова М.О., Канапацкий Т.А., Малахова Т.В., Мурашова А.И.</i> Распределение метана в донных осадках покмарков Готландской впадины Балтийского моря	316
<i>Ульянцев А.С., Братская С.Ю., Чаркин А.Н.</i> Органический углерод донных осадков Чаунской губы	320
<i>Федулов В.Ю., Беляев Н.А.</i> Органический углерод водной толщи Карского моря	325
<i>Хорошевская В.О., Предеина Л.М.</i> Влияние повышенных концентраций соединений ванадия и молибдена на показатели жизнедеятельности фитопланктона в Таганрогском заливе	330
<i>Шатрова Е.В., Семенов П.Б., Малышев С.А., Письменюк А.А., Ванштейн Б.Г.</i> Растворенное органическое вещество в подземных льдах о-ва Котельный	335
<i>Koukina S.E., Lobus N.V., Shatravin A.V.</i> Abundance, enrichment and partitioning of chemical elements between the filtered, particulate and sedimentary phases in the Cai River estuary (South China Sea)	337

## CONTENTS

### **P.L. Bezrukov memorial symposium “Mineral resources of the World Ocean, hydrotherms on the bottom of the seas and oceans”**

<i>Berezhnaya E.D., Dubinin A.V.</i> The enrichment of PGE in Mn micronodules	18
<i>Vanshtein B.G., Tkachenko G.G., Semenov P.B., Serov P.I., Ermakova L.V.</i> Regional and local patterns in the distribution of hydrocarbon and non-hydrocarbon gases in the bottom sediments of the South China Sea	23
<i>Dobretsova I.G., Yanson S.Yu.</i> About discovery of moissanite in sulfide ores of the new ore fields Molodezhnoe and Corallovoe in the Atlantic Ocean	26
<i>Dobretsova I.G., Yanson S.Yu.</i> Near-ore talc metasomatites from biogenic carbonate sediments in the Atlantic Ocean	30
<i>Dobretsova I.G., Yanson S.Yu.</i> Sulfide ores of the new ore fields Molodezhnoe and Corallovoe in the Atlantic Ocean	35
<i>Dubinin A.V., Kuznetsov A.B., Rimskaya-Korsakova M.N., Grigor'ev D.Yu.</i> Age and sources of ferromanganese nodules in the Cape Basin according to the isotopic composition of neodymium and strontium	39
<i>Ermakova L.A., Cherkashov G.A.</i> Deep-sea minerals: transition from exploration to exploitation. What awaits us along this way? (Legal and environmental aspects)	44
<i>Zarubina N.V., Ivanova Yu.M., Mikhailik P.E., Blokhin M.G., Ivanov V.V.</i> Determination of the phase composition of the marine ferromanganese formations of the Western Pacific using the stepwise selective leaching technique	47
<i>Ivanov V.V., Mikhailik P.E.</i> Gold in ferromanganese crusts from the N-W Pacific	51
<i>Klyuvitkin A.A., Kravchishina M.D., Boev A.G.</i> Vertical particle fluxes at southern part of the Mohns Ridge according to ADOS short-time deployment in 2019	56
<i>Kozina N.V., Reykhard L.E., Klyuvitkin A.A.</i> Autigenic carbonate formations in the area of methane seeps in the Sturfjord trench (Barents Sea)	61

<i>Konstantinova N.P., Vanshtein B.G., Vu Truong Son</i>	66
Ferromanganese crusts on the continental shelf of Vietnam	
<i>Lygina T.I.</i> Age characteristics of intraplate volcanic	69
structures in the central part of the Clarion–Clipperton	
fracture zone	
<i>Lygina T.I.</i> Experience of absolute dating of basalts of	74
volcanic structures in the central part of the Clarion–	
Clipperton fracture zone	
<i>Lytkevich A.D., Gablina I.F., Dara O.M.</i> Rare zinc minerals	79
in ore-bearing sediments of the Pobeda hydrothermal cluster	
(Mid-Atlantic Ridge)	
<i>Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Filippova K.A.,</i>	84
<i>Kotlyarov V.A., Bel'tenev V.E.</i> Thallium in marcasite-pyrite	
ores of the Peterburgskoe hydrothermal field (19°52' N, Mid-	
Atlantic Ridge)	
<i>Minornskiy D.E., Pulyaeva I.A., Khulapova T.M., Skopylatov</i>	89
<i>A.S.</i> Geotechnical properties of Fe-Mn crusts and underlying	
substrates	
<i>Musatov A.E.</i> Influence of global glaciations on the formation	94
of seafloor massive sulfides of fields Zenith-Victoria and	
Jubileinoe (Mid-Atlantic ridge)	
<i>Mustafina F.I., Cherkashev G.A.</i> Current economic issues of	99
the exploitation of mineral resources of the World Ocean	
<i>Novikov G.V., Sedysheva T.E., Lobus N.V., Bogdanova O.Yu.</i>	104
The nature of cobalt-rich ferromanganese crusts of the	
Kotzebue guyote of the Magellanic mountains of the Pacific	
ocean	
<i>Obzhirov A.I.</i> Gasgeochemical of gas hydrate in the Okhotsk	109
Sea	
<i>Reykhard L.Ye., Kozina N.V., Novigatsky A.N., Mamochkina</i>	114
<i>A.I., Politova N.V., Ryazantsev K.M.</i> New data on the	
structure and composition of ferromanganese nodules from	
bottom sediments of the shelf seas of the Russian Arctic	
<i>Romanko A.E., Imamverdiyev N.A., Vikentev I.V., Rashidi B.,</i>	119
<i>Heidari M., Savichev A.T., Poleshchuk A.V.</i> Tectonic-	
magmatic peculiarities of south Caspian Sea and adjacent	

area, Middle East, some data on hydrocarbons (oil, gas), and discussion	
<i>Sergeeva I.A., Musatov A.E.</i> New data on mineralogical and geochemical composition of ore fields «Molodezhnoe» and «Corallovoe», Mid-Atlantic Ridge	124
<i>Skopylatov A.S., Pulyaeva I.A., Khulapova T.M., Minornskiy D.E.</i> Grades of ore of Fe-Mn crust and features of their composition	129
<i>Sudarikov S.M., Narkevski E.V., Petrov V.A.</i> Features of the hydrophysical structure and chemical composition of hydrothermal plumes, Korallovoe and Molodezhnoe fields, MAR	134
<i>Syrbu N.S., Kholmogorov A.O., Legkodimov A.A.</i> Distribution of helium and hydrogen on the Vietnamese shelf of the South-China Sea	139
<i>Tumanov V.R., Safarova S.A.</i> Comparison of oil components and microfossils in the Kola superdeep well	144
<i>Yakymchuk N.A., Korchagin I.N.</i> On the discovery of diamondiferous kimberlite volcanoes in the Black Sea by direct prospecting geophysical methods	149
<i>Yakymchuk N.A., Korchagin I.N.</i> Discovery of deep volcanic structures within oil slicks in the Gulf of Mexico	154
<i>Yakymchuk N.A., Korchagin I.N.</i> Features of the deep structure in the Bermuda Triangle area based on the results of remote sensing data processing	159
<i>Romanko A.E., Imamverdiyev N.A., Vikentev I.V., Rashidi B., Heidari M., Savichev A.T., Poleshchuk A.V.</i> South Caspian Sea – West Baluchestan region, Middle East: some data on Alpine magmatism, tectonics and hydrocarbons (oil-gas), and problems	164

### **Biogeochemical processes in the seas and oceans**

<i>Budko D.F., Krasnova E.D.</i> Chemical elements in Gastropods <i>Peringia ulvae</i> as indicators of environmental parameters of the separating lakes of the White Sea	168
<i>Vanshtein B.G., Ivanova V.A. P., Trofimova N.E.</i> Biogenic	173

methane resources in modern surface bottom sediments of Lake Kivu (Rwanda)	
<i>Vanshtein B.G., Semenov P.B., Malishev S.A., Shatrova E.V.</i>	176
Genetic aspects of methane accumulation in modern bottom deposits of the Lake KIVUВ современных донных осадках озера КИВУ (Ruanda)	
<i>Vinogradova E., Damm E., Pnyushkov A., Krumpen T.</i>	181
Shelf-sourced methane in surface seawater at the Eurasian continental slope (Arctic Ocean)	
<i>Gar'kusha D.N., Fedorov Yu.A., Tambieva N.S.</i>	186
Assessment of individual elements of the methane balance in the Black Sea by methane concentrations	
<i>Grigoriev A.G., Zhamoida V.A., Neevin I.A.</i>	191
Forms of heavy metals occurrence in the bottom sediments of the eastern Gulf of Finland	
<i>Demina L.L., Gablina I.F., Budko D.F., Dara O.M., Solomatina A.S., Gorkova N.V., Smirnova T.</i>	195
On the formation mechanism of the ore metals in bottom sediments of the Pobeda hydrothermal cluster (17°N, MAR)	
<i>Kokryatskaya N.M., Titova K.V.</i>	200
Biogeochemical Processes in Bottom Sediments of Subarctic and Arctic Water Bodies	
<i>Kudryavtseva E.A., Rusanov I.I., Kravchishina M.D., Politova N.V., Pautova L.A., Klyuvitkin A.A., Khrapko A.N., Glukhovets D.I., Chultsova A.L., Savvichev A.S.</i>	205
Primary Production Characteristics of the European Arctic Ecosystems in August 2020	
<i>Kudryavtseva E.A., Semenova A.S., Krechik V.A., Bukanova T.V., Egorov A.V.</i>	210
The Role of Zooplankton in the Formation of the Subsurface Methane Maximum in the Gulf of Gdansk of the Baltic Sea in Spring and Summer 2021	
<i>Leonov A.V., Zobkova M.V.</i>	215
Oxidation of organic matter components in water from different regions of Lake Onega: the study based on the results of long-term BOD experiments	
<i>Leonov A.V., Semeniak L.V., Chicherina O.V.</i>	220
Role of atmospheric nitrogen as a nutrient source for Cyanophytes algae in the Caspian Sea Ecosystem: assessment by means of	

CNPSi-model

- Leonova G.A., Maltsev A.E., Suslova M.Yu., Bychinskiy V.A., Krivonogov S.K., Bobrov V.A.* Geochemistry of freshwater diagenesis of lacustrine-bog sediments of the Eastern Cisbaikalia (on the example of Lake Kotokel and the raised bog of Dulikha) 225
- Litvinenko I.V., Batova G.I., Vishnevskaya N.B., Daragan-Sushchova O.I., Korotkova T.A., Kursheva A.V., Morgunova I.P.* Geochemistry in the life of Vera Igorevna Petrova. In memory of a scientist and a man 230
- Litvinenko I.V., Petrova V.I., Kursheva A.V., Morgunova I.P., Batova G.I., Gusev E.A.* Organic geochemical studies of bottom sediments of the Laptev Sea shelf zone (based on the expedition 2018 results) 235
- Logvina E.A., Krylov A.A., Matveeva T.V.* Features of the authigenic carbonates formation in the CHAOS gas-hydrate-bearing structure of the (Sea of Okhotsk) 240
- Lukyanova O.N., Chultsova A.L.* The results of hydrochemical investigations in the Barents Sea during 68th cruise of the RV *Akademik Mstislav Keldysh*, July–August 2017 245
- Maltsev A.E., Krivonogov S.K.* Transformation of pore waters in early diagenesis of lake sediments in Norilsk-Pyasinov water system (Arctic Russia) 249
- Monin V.L., Ryazantsev G.B.* Preliminary assessment of the suitability of storm emissions of the Belosaraysky Bay of the Azov Sea for methanogenesis 254
- Mosharov S.A., Mosharova I.V., Dmitrieva O.A., Semenova A.S., Bubnova E.S.* Assessment of primary productivity and factors affecting the formation of the organic matter flux in the Kaliningrad Carbon polygon in the summer 259
- Neevin I.A., Ryabchuk D.V., Zhamoida V.A., Vanshtein B.G., Semenov P.B., Grigoriev A.G.* Methane, saturated and unsaturated hydrocarbons in bottom sediments of the Gulf of Finland 264
- Pautova L.A., Kravchishina M.D., Silkin V.A., Chultsova* 266

<i>A.L., Klyuvitkin A.A.</i> Phytoplankton of the north-eastern Greenland Sea in the area of the Polar Front	
<i>Pismeniuk A.A., Semenov P.B., Malyshev S.A., Vanshtein B.G.</i> Preliminary gas-geochemical investigation of ice wedges on the East Siberian coast (Kotelny Is.)	271
<i>Pushkareva E.M., Fedulov V.Y.</i> Soil texture, organic carbon content and composition of humic acids in the soils of Blagopoluchiya Bay (Novaya Zemlya archipelago)	275
<i>Reykhard L.Ye., Kozina N.V.</i> Typomorphic features and indicator properties of the authigenic barite from bottom sediments of deep-water basins of the Caspian and Black seas	278
<i>Romankevich E.A., Vetrov A.A.</i> Organic matter in the Ocean	283
<i>Romankevich E.A., Vetrov A.A.</i> Organic matter as an indicator of oceanological processes	288
<i>Ruban A.S., Dudarev O.V.</i> Geochemistry of sediments at a methane seep site in the outer shelf of the Laptev Sea	293
<i>Rusanov I.I., Yusupov S.K., Zasko D.N., Zakharova E.E., Samylina O.S., Kadnikov V.V., Savvichev A.S., Pimenov N.V.</i> On the question of the genesis of methane in the aerobic zone of water bodies	298
<i>Sevastyanov V.S., Fedulov V.S., Fedulova V.Yu., Kuznetsova O.V., Naimushin S.G., Dushenko N.V., Krivenko A.P., Vinnikova A.I., Tkachenko E.A.</i> Features of the distribution of methane and CO <sub>2</sub> along the vertical profile of the Kara Sea sediments	303
<i>Sedysheva T.E., Fedorov D.S., Sapiridi A.P.</i> Results of measuring the parameters of currents at vertical hydrosounding stations for studying the background ecological characteristics of the ocean environment	308
<i>Semenov P.B., Malyshev S.A., Shatrova E.V., Zikov E.A., Vanshtein B.G.</i> Molecular composition of n-alkanes in surface sediments from the various parts of the Kara Sea water area	312
<i>Ulyanova M.O., Kanapatskiy T.A., Malakhova T.V., Murashova A.I.</i> Distribution of methane in bottom sediments of pockmarks of the Gotland Basin of the Baltic Sea	316



<i>Ulyantsev A.S., Bratskaya S.Yu., Charkin A.N.</i> Organic carbon of the bottom sediments from the Chaun Bay	320
<i>Fedulov V.Y., Belyaev N.A.</i> Organic carbon of the Kara Sea water mass	325
<i>Khoroshevskaya V.O., Predeina L.M.</i> Effect of increased concentrations of vanadium and molybdenum compounds on phytoplankton vital activity of the Gulf of Taganrog	330
<i>Shatrova E.V., Semenov P.B., Malyshev S.A., Pismeniuk A.A., Vanshtein B.G.</i> Dissolved organic matter (DOM) in the ground ice of Kotelny Island	335
<i>Koukina S.E., Lobus N.V., Shatravin A.V.</i> Abundance, enrichment and partitioning of chemical elements between the filtered, particulate and sedimentary phases in the Cai River estuary (South China Sea)	337

***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"***

**Бережная Е.Д., Дубинин А.В.**

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

## **Накопление элементов группы платины в марганцевых микроконкрециях**

**Berezhnaya E.D., Dubinin A.V.**

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

### **The enrichment of PGE in Mn micronodules**

Ключевые слова: железомарганцевые корки, конкреции, микроконкреции, платина, элементы группы платины

Получены первые данные по содержаниям элементов группы платины (Ru, Pd, Ir, Pt) в марганцевых микроконкрециях. Исследуемые микроконкреции обогащены ЭПГ в большей степени, чем конкреции этой же станции. Показано, что источником вещества исследуемых микроконкреций являлась преимущественно гидrogenная взвесь, что объясняет накопление платиноидов.

Рудные отложения Fe и Mn в океане представлены корками, конкрециями и микроконкрециями. В них накапливаются элементы, которые распространены в природе в следовых и ультраследовых количествах. К таким элементам относятся элементы группы платины (ЭПГ). Содержания ЭПГ в океанской воде экстремально низкие ( $10^{-12}$ – $10^{-15}$  моль/кг), что затрудняет их исследование в океане. Так, известны лишь единичные работы по изучению распределения с глубиной в водной толще иридия, родия и палладия [1–3]. Данных о распределении рутения в океане нет.

Накопление редких элементов оксигидроксидами Fe и Mn происходит в результате сорбции и соосаждения из морской воды. При этом химический и минеральный состав этих отложений отражает процессы рудообразования [4]. Они могут дать информацию об источниках элементов группы платины, формах их накопления и поведении в океанских процессах.

На основании новой методики анализа ЭПГ [5] было изучено накопление платиноидов в различных по типу и генезису железомарганцевых рудных образованиях. Материал был представлен не только гидrogenными железомарганцевыми корками, но и корками, состав которых формировался под влиянием гидротермального и гальмиролитического вещества [6, 7]. Для железомарганцевых конкреций (ЖМК) изучено поступление платиноидов из придонной морской воды в диагенезе [8, 9]. Платиноиды значимо связаны с элементами с переменной валентностью (Co, Se), что указывает на подобный механизм накопления – сорбцию и последующее окисление. Было показано, что поступление Ru, Ir и Pt в корки и конкреции происходит из морской воды преимущественно в

окисленном (не самородном) состоянии [7].

В данной работе мы публикуем первые данные по содержанию платиноидов в марганцевых микроконкрециях (МК). Марганцевые микроконкреции образуются и растут в верхнем обводненном слое осадка на границе вода-дно. Они являются результатом стягивания (аккреции) диспергированных в осадках оксигидроксидов марганца и железа. Величина Mn/Fe в образующихся микроконкрециях при окислительном диагенезе может достигать 10. В результате субокислительного диагенеза микроконкреции обогащаются марганцем за счет диффузии из осадков при этом величина Mn/Fe в них может превышать 10.

Исследуемые марганцевые микроконкреции были отобраны из осадков Бразильской котловины Атлантического океана на станции 1536 (горизонты 240–250, 320–330, 360–370 см). Осадки представлены миопелагическими глинами [10]. На поверхности осадков и на горизонте 418 см были найдены железомарганцевые конкреции, которые были проанализированы для сравнения. Химический состав конкреций и микроконкреций показан в табл. 1.

Таблица 1. Состав железомарганцевых конкреций (ЖМК) и микроконкреций (МК) станции 1536 (Бразильская котловина)

	Mn	Fe	Mn/Fe	Co	Ni	Cu	Zn
МК 1536 (240–250)	17.4	5.5	3.2	1482	8350	2172	854
МК 1536 (320–330)	17.0	6.1	2.8	1429	7592	2108	668
МК 1536 (360–370)	23.0	4.2	5.5	839	9300	2152	909
ЖМК, гор. 0	17.8	15.7	1.1	2048	6940	2583	655
ЖМК, гор. 418	19.7	13.1	1.5	2181	7665	2879	713

Примечание. Содержания Al, Ti, Mn, Fe и Mg приведены в %, остальных элементов – в мкг/г.

Величина Mn/Fe в марганцевых микроконкрециях выше (3.2–5.5), чем в седиментационных конкрециях поверхностного горизонта и горизонта 418 см (<2.5). Содержания Zn и Ni в микроконкрециях повышены относительно конкреций, а кобальта – понижены. По соотношению Fe-Mn-10(Co+Ni+Cu) (рис. 1) и составу РЗЭ (рис. 2) изученные конкреции и микроконкреции относятся к гидrogenным образованиям.

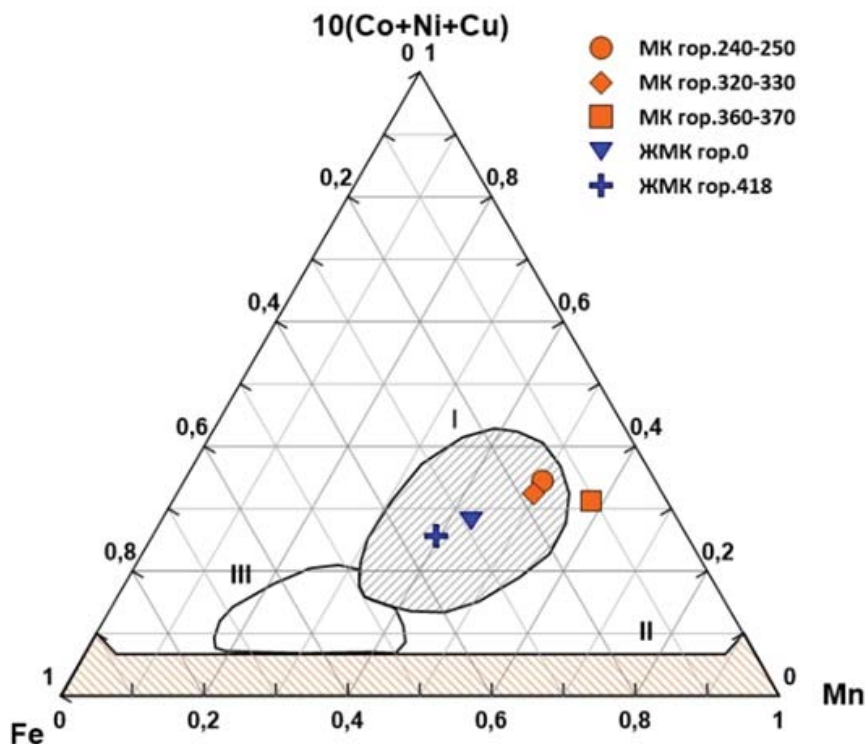


Рис. 1. Составы ЖМК и МК станции 1536 в координатах Fe-Mn-10(Co+Ni+Cu): Показаны: поле глубоководных пелагических конкреций и гидrogenных корок (I), поле гидротермальных железомарганцевых отложений (II) и поле гидротермально-осадочных «металлоносных» осадков и диагенетических конкреций окраин пелагиали океанов (построено по данным [11, 12]).

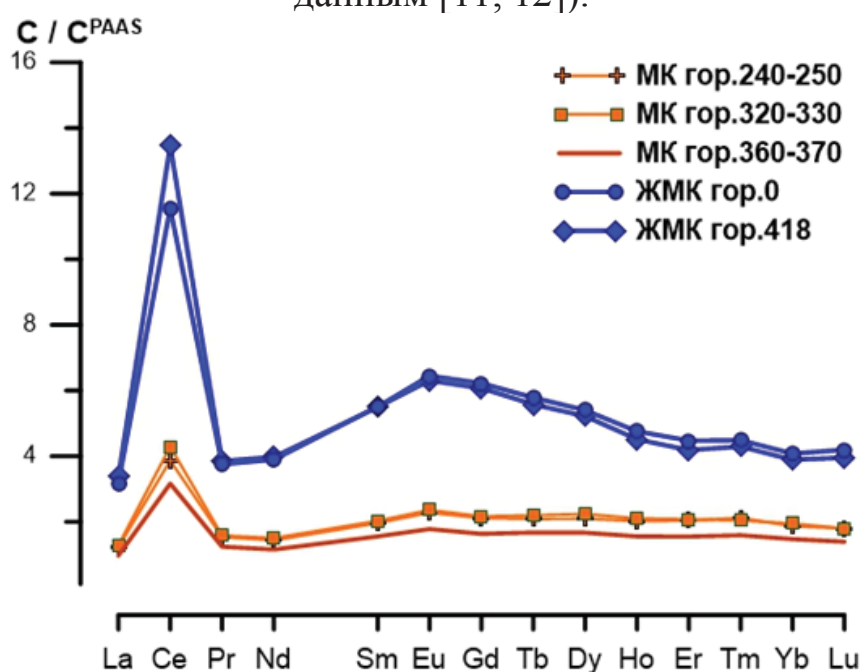


Рис. 2. Составы редкоземельных элементов в ЖМК и МК станции 1536, нормализованные на сланец PAAS [13].

Микроконкреции обогащены ЭПГ в большей степени, чем конкреции станции 1536 (табл. 2). Содержания Ir выше в 2 раза, а содержания платины – почти в полтора. Это неожиданный результат, так как платина и иридий

имеют сходный механизм накопления на оксигидроксидах марганца, как и кобальт и церий. Они тесно коррелируют между собой в железомарганцевых конкрециях и корках [8, 9]. Возможно, состав конкреций отражает долговременные изменения в составе взвешенных оксигидроксилов Fe и Mn. Состав микроконкреций формируется за гораздо более короткое время до захоронения МК в осадке. Палладий не накапливается как в конкрециях, так и в микроконкрециях. Вариации концентраций золота, видимо, связаны с примесью вмещающих осадков. Изменение концентраций рутения не имеет определенных тенденций. Изученные микроконкреции формировались в условиях преимущественно водородной поставки вещества, однако высокие содержания меди и величины Cu/Co предполагают, что в них присутствует заметное количество гидротермального вещества. К тому же, в микроконкрециях горизонта 360–370 см заметно накопление марганца, что привело к изменению Mn/Fe отношения до 5.5. Это сказалось на концентрациях кобальта и никеля, концентрации кобальта уменьшились, никеля возросли. Уменьшилось и содержание платины. Вероятно, такие изменения в составе отражают приток марганца в ходе субокислительного диагенеза.

Таблица 2. Содержания платиноидов (нг/г) в железомарганцевых микроконкрециях (МК) и конкрециях (ЖМК) ст. 1536 Бразильской котловины.

	<b>Ru</b>	<b>Pd</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>
МК 1536 (240–250)	5.7	1.7	7.3	224	2.5
МК 1536 (320–330)	11.9	2.6	7.0	242	0.6
МК 1536 (360–370)	5.7	2.4	8.9	211	0.8
ЖМК, гор. 0	9	2.1	3.3	161	0.3
ЖМК, гор. 418	19	1.1	3.3	174	<0.17

Работа выполнена за счет средств Госзадания по теме № 0128-2021-0004 (обработка результатов) и при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-05-00539 (проведение химических и минералогических исследований).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anbar A.D., Wasserburg G.J., Papanastassiou D.A., Andersson P.S. Iridium in natural waters // *Science*. 1996. V. 273. P. 1524–1528.
2. Lee, D.S. Palladium and nickel in north-east Pacific waters // *Nature*. 1983. V. 305. P. 47.
3. Li S., Chai Z., Mao X. Iridium in the Bering Sea and Arctic Ocean studied by neutron activation analysis // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2006. V. 271. P. 125–128.
4. Дубинин А.В., Римская-Корсакова М.Н., Демидова Т.П. Аномалии

редких элементов в марганцевых микроконкрециях из этмодискусовых илов Бразильской котловины Атлантического океана // Вестник КРАУНЦ. Серия: Науки о Земле. 2020. Т. 48. №. 4. С. 64–84.

5. Berezhnaya E.D., Dubinin A.V. Determination of Platinum Group Elements and Gold in Ferromanganese Nodule Reference Samples // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2017. V. 41. № 1. С. 137–145

6. Бережная Е.Д., Дубинин А.В., Зологина Е.Н., Михайлик Е.В. Геохимия элементов группы платины в железомарганцевой корке гайота Детройт, Тихий океан // *Океанология*. 2021. Т. 61. №. 1. С. 106–115.

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.

8. Berezhnaya E., Dubinin A., Rimskaya-Korsakova M., Safin T. Accumulation of Platinum Group Elements in Hydrogenous Fe–Mn Crust and Nodules from the Southern Atlantic Ocean // *Minerals*. 2018. V. 8. № 7. P. 275.

9. Дубинин А.В., Бережная Е.Д. Послойное распределение элементов группы платины в железомарганцевых конкрециях Капской котловины Атлантического океана // *Геохимия*. 2021. Т. 66. № 1. С. 45–62.

10. Свальнов В.Н., Дмитренко О.Б., Казарина Г.Х., Исаченко С.М., Саранцев Е.С. Четвертичные осадки осевой зоны Бразильской котловины // *Литология и полезные ископаемые*. 2007. № 2. P. 133–152.

11. Bonatti E., Kraemer T., Rydell H. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits // *Ferromanganese deposits of the ocean floor* / Ed. Horn D. Washington (DC): NSF, 1972. P. 149–165.

12. Волков И.И., Дубинин А.В. Редкоземельные элементы в гидротермальных накоплениях железа и марганца в океане // *Литология и полезные ископаемые*. №6. С. 40–56.

13. McLennan S.M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes // *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements, Reviews in Mineralogy* 21. 1989. P. 169–200.

The first data were obtained on distribution PGE (Ru, Pd, Ir, Pt) in manganese micronodules. The studied micronodules are enriched in PGE to a greater extent than the nodules of the same station. It was shown that the micronodules had a hydrogenic origin, which explains the accumulation of PGE.

**Ванштейн Б.Г.<sup>1</sup>, Ткаченко Г.Г.<sup>1</sup>, Семенов П.Б.<sup>1</sup>, Серов П.И.<sup>2</sup>,  
Ермакова Л.В.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>«Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана имени академика И.С. Грамберга», г. Санкт-Петербург, e-mail: vanshbor@mail.ru; <sup>2</sup>Норвежский Университет Арктики, Тромсе)

**Региональные и локальные закономерности распределения углеводородных и неуглеводородных газов в донных осадках Южно-Китайского моря**

**Vanshtein B.G.<sup>1</sup>, Tkachenko G.G.<sup>1</sup>, Semenov P.B.<sup>1</sup>, Serov P.I.<sup>2</sup>,  
Ermakova L.V.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>“Academician I.S. Gramberg All-Russia Scientific Research Institute for Geology and Mineral Resources of the Ocean”, St. Petersburg; <sup>2</sup>The Arctic University of Norway, Tromsø)

**Regional and local patterns in the distribution of hydrocarbon and non-hydrocarbon gases in the bottom sediments of the South China Sea**

Ключевые слова: континентальный шельф, глубоководные осадки, углеводородные газы, неуглеводородные газы

Накопление углеводородных и неуглеводородных газов в донных осадках может происходить или вследствие биологических процессов, определяя их сингенетическую составляющую, или за счет глубинных эманаций, характеризуя эпигенетическую компоненту. Наибольший интерес при проведении площадной газогеохимической съемки представляет выявление эпигенетической составляющей, которая с одной стороны отражает структурно-тектоническое строение исследуемой акватории, а с другой – проявление газовых эманаций, связанных с наличием скоплений углеводородов (УВ) в разрезе осадочного чехла. Этим исследованиям и посвящена данная работа, где на примере газогеохимических исследований современных донных осадков на континентальном шельфе Вьетнама показано соотношение региональных и локальных закономерностей распределения углеродных и неуглеродных газов.

В структурно-тектоническом плане район исследований располагается в зоне сочленения концевых участков трех осадочных бассейнов - Фукханьского, Кыулонгского и Южно-Коншонского, контролирующих зоны или системы сближенных разрывных нарушений северо-восточного и субмеридионального направлений, являющихся частью суперлинеаментов длительного развития и глубокого заложения, поскольку контролируют и магматическую деятельность.

В рельефе дна отражается блоковое структурно-тектоническое строение района исследований. При этом ведущая роль принадлежит дислокациям



северо-восточного простирания, которые проявлены на всей изученной площади. Данные дислокации представлены крутыми склонами гор и фрагментами континентального склона, прямолинейными очертаниями площадок террас, торцовыми сочленениями геоморфологических элементов и их мозаичным рисунком. Подчиненную роль играют дислокации северо-западного простирания, которые отличаются меньшей протяженностью и проявлены в очертаниях подводных каньонов, долинообразных понижений дна, очертаниях гор, торцовых сочленениях геоморфологических элементов. Менее распространены меридиональные геоморфологические линеаменты, характерные в основном, для крайней западной части исследований и одной из наиболее контрастных вытянутых гор в северной трети акватории.

Эти структурные данные были использованы при оценке приуроченности выявленных аномалий углеводородных и неуглеводородных газов к конкретным морфотектоническим структурам.

Опробования донных осадков проводилась в юго-западной части шельфа, захватывающего континентальный скл и глубоководную часть. Всего было выполнено 2000 станций геологического опробования донных осадков, из которых выделялась газовая компонента с последующим определением в ней содержания УВ и неУВ газов.

Распределение донных отложений в пределах концессионных площадей характеризуется зональностью, контролируемой в первую очередь глубиной моря и рельефом дна, а также подводными течениями и сейсмичностью. Так, полосы распространения псаммитов и псефитов на северо-западе полигона приурочены к верхнему шельфу, испытывавшему в период последнего регрессивно-трансгрессивного цикла волновую переработку, и к внешнему краю шельфа, где за счет стоковых течений в районе бровки произошло вымывание более тонкой фракции осадков. Поля распространения донных отложений представлены илами, содержащими песчаные прослои и линзы, приурочены к геоморфологическим ловушкам на континентальном склоне и к его подножью, а также к уступам в рельефе дна, связанных с разломной тектоникой, где происходила разгрузка взвесенесущих потоков. Разрез осадков глубоководной части исследуемой площади в основном представлен алевритоглинистыми илами, в верхней части которого залегают алевритоглинистые илы жидкотекучей консистенцией мощностью до 20 см.

Выше приведенные результаты литофациального анализа были использованы для выявления раннедиагенетических изменений в поверхностных осадках, в частности, преобразования органического вещества как источника поступления метана.

Проведенные комплексные газогеохимические исследования позволяют сделать следующие выводы:

- в газовой фазе позднечетвертичных донных осадков присутствуют

углеводородные и неуглеводородные компоненты. Определены их фоновые и аномальные концентрации, отвечающие соответственно их сингенетичной и эпигенетичной природе. Эпигенетичные аномальные концентрации метана и суммы «тяжелых» углеводородных газов, а также сопутствующих им неуглеводородные газы (в первую очередь,  $\text{CO}_2$ ), отражают их миграционный характер и связь с вероятными скоплениями углеводородов в разрезе осадочного чехла;

- в общем характере площадного распределения эпигенетичных аномалий газообразных углеводородов четко отражается каркасно-блоковая структура глубинного строения исследуемого района, что находит свое отражение и в рельефе дна, развивающегося на основе принципа унаследованности;

- выделяется два типа эпигенетических аномалий в распределении концентраций метана и суммы «тяжелых» углеводородных газов в зависимости от их формы. Аномалии первого типа имеют более или менее изометричную (близкую к овальной) форму и связаны со скоплениями УВ в разрезе осадочного чехла в локальных структурах различного типа. Аномалии второго типа имеют линейную форму (непрерывную и/или прерывистую) и связаны с разрывными нарушениями. Данные аномалии могут быть связаны как с залежами углеводородов в осадочной толще, так и с глубинными (мантийными) эманациями;

- в распределении площадных и линейных аномалий наблюдается четкая контролирующая роль тектонических нарушений северо-восточного и субмеридионального направлений. В меньшей мере проявляется контролирующая роль разломов северо-западного направления. Наиболее контрастно это проявлено на карте эпигенетичных аномальных концентраций суммы «тяжелых» углеводородных газов.

Using the example of gas geochemical studies of modern bottom sediments on the continental shelf of Vietnam, the ratio of regional and local patterns in the distribution of hydrocarbon and non-hydrocarbon gases is shown.

**Добрецова И.Г.<sup>1</sup>, Янсон С.Ю.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>АО Полярная морская геологоразведочная экспедиция, г. Санкт-Петербург, e-mail: dobro54@mail.ru; <sup>2</sup> Ресурсный центр «Микроскопии и микроанализа», Научного парка СПбГУ, г. Санкт-Петербург, e-mail: jansn.sv@gmail.com)

**О находке муассанита в сульфидных рудах новых рудных полей Молодежное и Коралловое в Атлантическом океане**  
**Dobretsova I.G.<sup>1</sup>, Yanson S.Yu.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>JSC Polar Marine Geological Expedition, St. Petersburg; <sup>2</sup>Resource Center "Microscopy and Microanalysis", Science Park of St. Petersburg State University)

**About discovery of moissanite in sulfide ores of the new ore fields Molodezhnoe and Corallovoe in the Atlantic Ocean**

Ключевые слова: Муассанит, глубоководные полиметаллические сульфидные руды, Срединный Атлантический хребет, рифтовая долина, биогенные карбонатные осадки

Муассанит — редкий минерал класса природных карбидов состава SiC (карбид кремния). Образует мелкие бесцветные кристаллы с алмазным блеском. Природный муассанит в ничтожно малых количествах отмечен в некоторых типах метеоритов, в кимберлитах, в вулканической брекчии в северо-западной части Богемии, Недавно муассанит описан и в кислых вулканических породах Акбастау-Кусмурдинской кальдеры, в пемзах вулкана Хангар (Срединный хр. Камчатки) и в вулканических эксгациях в пределах лавового поля Второго конуса Большого трещинного Толбачинского извержения. Нами муассанит был обнаружен на дне Атлантики, в сульфидных рудах рудных полей Коралловое и Молодежное.

На Срединном Атлантическом хребте, в районе 13°с.ш., среди выхода массива габбро, перидотитов и молодых базальтов во время 41-го рейса научно-исследовательского судна «Профессор Логачев» были открыты 2 новых активных рудных поля: Молодежное и Коралловое. Сульфидные руды этих полей по составу преимущественно цинково-медные. Особенностью этих образований является то, что они формировались при диффузной пропитке биогенных карбонатных осадков гидротермальными растворами. Основная масса поднятых массивных сульфидов представлена многоканальными постройками, со сложными структурами. При изучении свежих сколов образцов сульфидных руд в них были обнаружены отдельные зерна, вкрапленные в породе, гнезда и прожилки муассанита (рис. 1а, б, в).

Исследование сульфидных руд с муассанитом выполнено на оборудовании ресурсного центра «Микроскопии и микроанализа Научного парка СПбГУ (договор 04/09 2020 ЕП) с применением методов оптической и электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа.

Образцы подготовлены стандартными для этих методов способами. Распил производился только алмазными пилами. При полировке/шлифовке аншлифов использовались алмазные пасты и спреи. Однако, до

обнаружения муассанита, для части образцов был применен порошок карбида кремния размером ~20 мкм.

Изучены как полированные аншлифы, залитые в эпоксидную смолу, так и необработанные образцы, с поверхности на свежих сколах. Исследование проводилось, в режимах высокого и низкого вакуума с напылением углеродом и без него.

В результате муассанит, часто совместно с опалом, был обнаружен в аншлифах:

— в относительно крупных (до 300 мкм), открытых каналах, секущих сульфидные руды, в которых микрокристаллы и зерна муассанита с натечными формами опала выполняют стенки, иногда полностью закрывая канал (рис. 1г).

— в трещинах в виде тонкоперетертого брекчированного материала, состоящего из вмещающих сульфидов, опала, зерен муассанита, включающих иногда и более крупные брекчированные обломки сульфидов (рис. 1д).

— зернистые агрегаты муассанита с опалом заполняют трещины в массивных сульфидных рудах (рис. 1е).

Кроме того муассанит был обнаружен в виде вкраплений, прожилков и гнезд на свежих сколах исследуемых образцов.

В виду того, что часть образцов была пришлифована порошком карбида кремния, чтобы исключить возможность загрязнения муассанитом в процессе пробоподготовки, были сделаны дополнительные спилы и пришлифовки, используя только алмазные инструменты и расходные материалы. Результат остался прежним. В дополнение были обнаружены гнезда, заполненные муассанитом на глубине ок. 0,5мм от полированной поверхности образца.

Таким образом, муассанит в сульфидных постройках рудных полей Молодежное и Коралловое следует считать природным.

Самым неопровержимым доказательством являются его находки в свежих сколах образцов, не подвергавшихся шлифовально-полировальным операциям.

В аншлифах муассанит обнаружен не только на полированной поверхности, но и в объеме аншлифов.

Размер зерен муассанита варьирует от 5 до 50 мкм и более, что иногда существенно превышает зернистость полировальной пасты (~20 мкм).

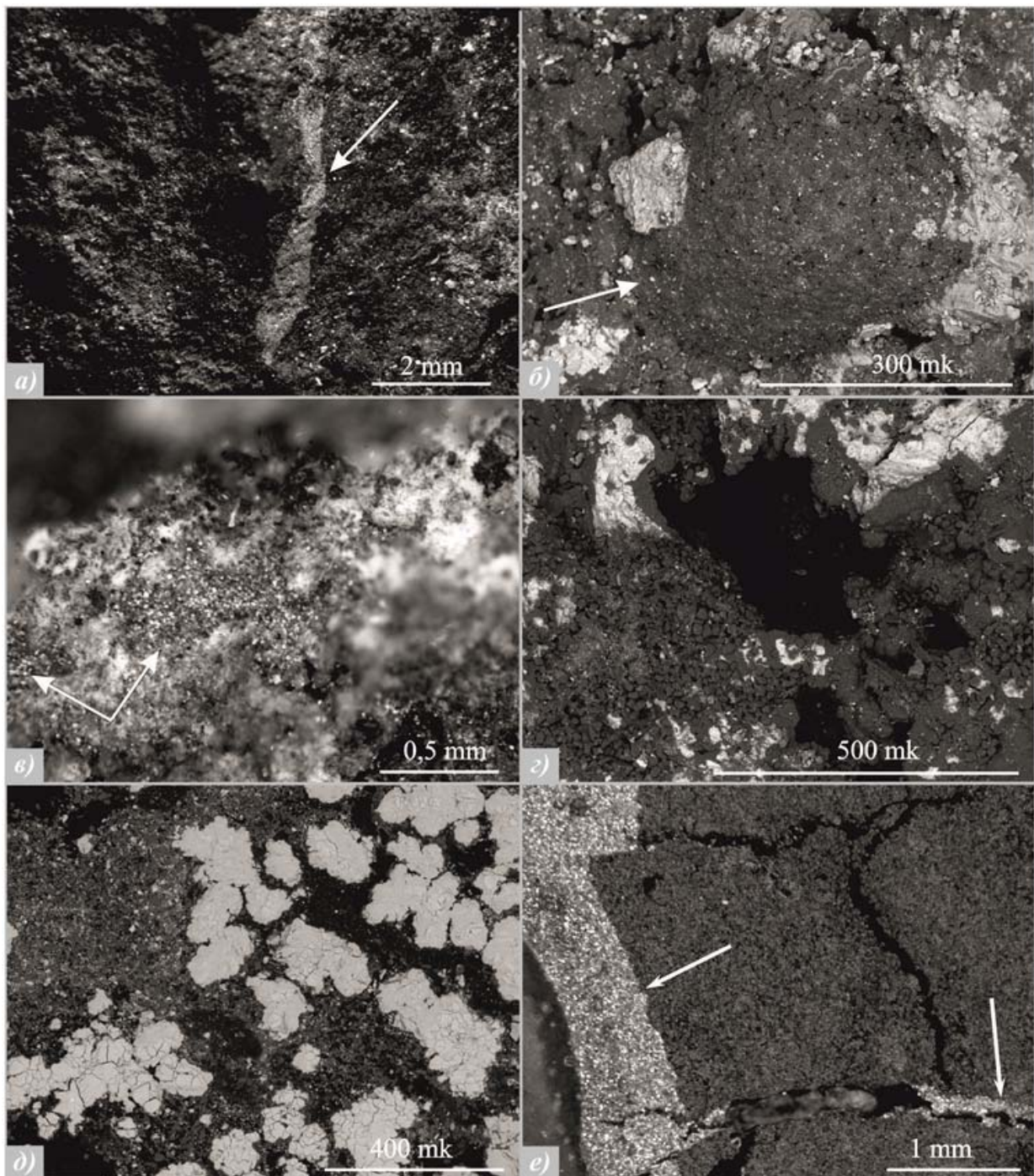


Рис. 1. Оптические фотографии (*а, в, е*) и изображения СЭМ (*б, г, д*) муассанита в медных сульфидных рудах: *а*) прожилков муассанита (показан стрелкой) и рассеянная вкрапленность отдельных зерен (белое) (обр. 41L155-22); *б*) гнездо муассанита куполообразной формы с концентрически-зональной структурой (обр. 41L155-19); *в*) гнезда муассанита (показаны стрелками) в опал-сульфидной наружной корке (обр. 41L158-2); *г*) зерна и кристаллы муассанита с опалом на стенках канала (обр. 41L155-22-2); *д*) брекчированные обломки сульфидов (светлое) в микрозернистой массе, состоящей из муассанита с опалом и сульфидами (обр. 41L155-19); *е*) трещины в массивных сульфидах заполненные муассанитом (показано белыми стрелками) и опалом (обр. 41L155-21-2). Образцы с рудных полей Коралловое (*а, б, г, д, е*) и Молодежное (*в*); *а, б, в* — свежие сколы; *г, д, е* — полированные аншлифы.

Зерна муассанита в большинстве своем приурочены к открытым каналам и трещинам, в то время как закрытые каверны, расположенные поблизости, муассанита не содержат. Такое выборочное заражение было бы невозможно при пробоподготовке.

Учитывая, что изучаемые руды с муассанитом образовались метасоматическим путем при пропитке гидротермальными растворами (вероятно и газами) биогенных карбонатных осадков, можно предположить, что из этих же растворов и газов формировались и кристаллы муассанита, аналогично описанным образованиям в фумаролах Камчатских вулканов [1, 2].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каипов А.Д., Баймуратов М.Н. Муассанит из эффузивно-интрузивных пород Акбастау-Кусмурунского рудного поля // Изв. АН КазССР, сер. Геол. 1970. № 3.
2. Об уникальном минеральном парагенезисе вулканических газов Л.П. Вергасова и др. Вулканизм и связанные с ним процессы. XXIII научной конференции, посвященной Дню вулканолога 2020 г. Материалы конференции.

Moissanite is a rare mineral of the class of natural carbides with the composition SiC (silicon carbide). It forms fine, colorless crystals with a diamond sheen. Natural moissanite is found in negligible amounts in some types of meteorites, in kimberlites, in volcanic breccia in the northwestern part of Bohemia. Recently, moissanite has also been described in felsic volcanic rocks of the Akbastau-Kusmurdinskaya caldera, in pumice stones from the Khangar volcano (Sredinny Range, Kamchatka), and in volcanic exhalations within the lava field of the Second Cone of the Great Fissure Tolbachik Eruption. We found moissanite at the bottom of the Atlantic, in the sulfide ores of the Koralovoye and Molodezhnoye ore fields.

**Добрецова И.Г.<sup>1</sup>, Янсон С.Ю.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>АО Полярная морская геологоразведочная экспедиция, г. Санкт-Петербург, e-mail: dobro54@mail.ru; <sup>2</sup> Ресурсный центр «Микроскопии и микроанализа», Научного парка СПбГУ, г. Санкт-Петербург, e-mail: jansn.sv@gmail.com)

## **Околорудные тальковые метасоматиты по биогенным карбонатным осадкам в Атлантическом океане**

**Dobretsova I.G.<sup>1</sup>, Yanson S.Yu.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>JSC Polar Marine Geological Expedition, St. Petersburg; <sup>2</sup>Resource Center "Microscopy and Microanalysis", Science Park of St. Petersburg State University)

## **Near-ore talc metasomatites from biogenic carbonate sediments in the Atlantic Ocean**

Ключевые слова: Тальковые метасоматиты по биогенным карбонатным осадкам, Глубоководные полиметаллические сульфидные руды, Срединный Атлантический хребет, рифтовая долина,

Во время 41-го рейса научно-исследовательского судна «Профессор Логачев» (2020 г.) на двух новых активных рудных полях: Молодежное и Коралловое, были подняты околорудные тальковые метасоматиты, сформировавшиеся по биогенным карбонатным осадкам, перекрывающим выходы габбро-перидотитовых пород. Метасоматиты представлены отвердевшими обломками и рыхлыми глиноподобными образованиями. В них отмечается гнездовая вкрапленность сульфидов преимущественно медного состава и многочисленные реликты фораминифер. Насыщенность отдельных образцов тальковых метасоматитов сульфидной вкрапленностью позволяет классифицировать их как вкрапленные руды.

При подводном телепрофилировании дна в районе активных рудных полей Молодежное и Коралловое были выявлены обширные поля биогенных карбонатных осадков с признаками литификации и гидротермальных изменений (рис. 1а, б).

В результате опробования драгами были подняты тальковые микрозернистые породы белого цвета, мягкие и пластичные глиноподобные, и тальковые комковатые образования. Тальковые породы содержат вкрапленность сульфидов и множество раковин фораминифер, что позволяет отнести их к тальковым метасоматитам по биогенным карбонатным осадкам (рис. 2).

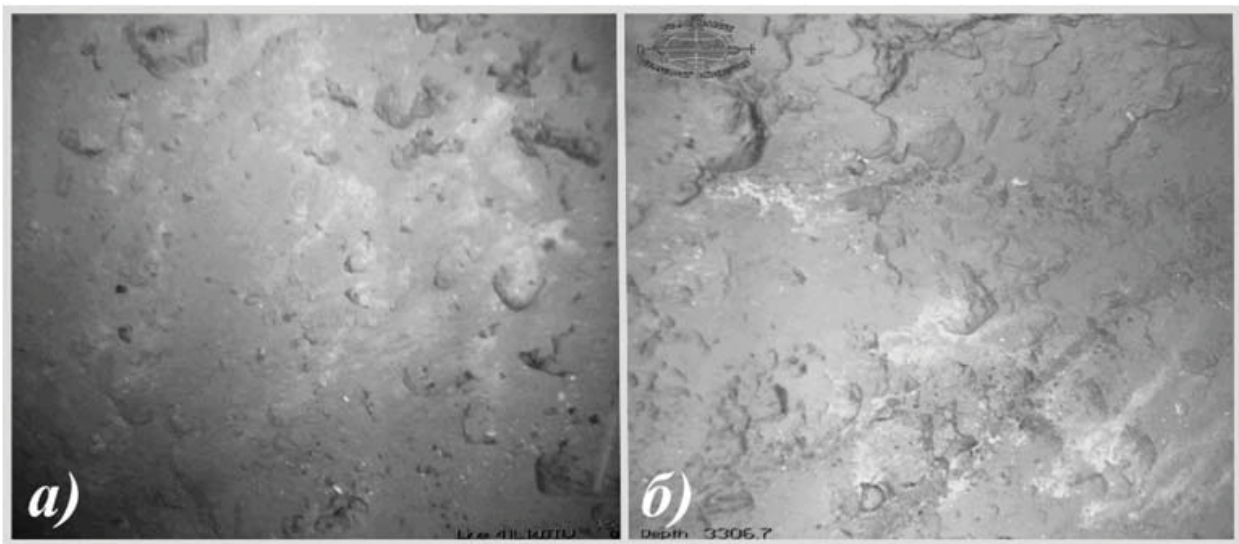


Рис. 1. Фрагменты видеонаблюдений дна: биогенные карбонатные осадки, со следами гидротермальных изменений (белого цвета): *а)* – рудное поле Коралловое. Станция 41L140tv; *б)* – рудное поле Молодежное. Станция 41L137tv

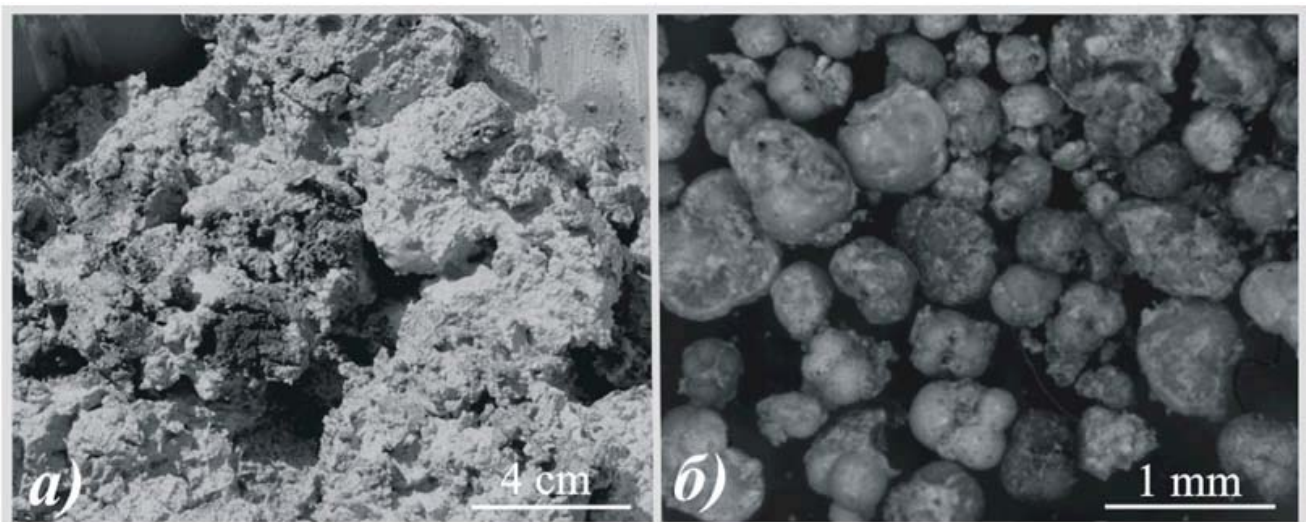


Рис. 2. Оптическая фотография: тальковая глиноподобная порода белого цвета: *а)* — тальковая порода с включениями сульфидов (темное); *б)* — фораминиферы, отмытые из глиноподобной тальковой породы. Образец 41L170-1d

На рудном поле Молодежное тальковые метасоматиты выявлены только визуально при телепрофилировании. Основная масса тальковых метасоматитов по биогенным карбонатным осадкам была поднята на рудном поле Коралловое драгами 41L155d, 41L156d, 41L160d. Они представляют собой уплотненные образования, напоминающие литифицированные осадки.

Для изучения структурно-фазовых характеристик тальковых метасоматитов применялись современные аналитические методы. Рентгенофазовый анализ проведен в ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" при финансовой поддержке



Министерства образования и науки РФ. Оптические, электронно-микроскопические методы исследования выполнены на оборудовании ресурсного центра «Микроскопии и микроанализа Научного парка СПбГУ (договор 04/09 2020 ЕП). Для исследований были подготовлены прозрачно-полированные шлифы и сколы полученных образцов.

В результате проведенных исследований выявлено, что метасоматиты сложены преимущественно тальком моноклинной сингонии с небольшой примесью клинохлора, кварца и доломита, реже лизардита. Практически все исследуемые образцы талька содержат реликты фораминифер.

Тальковые метасоматиты из драг 41L155d и 41L156d — белые комковатые образования, с тонко-рассеянной или гнездовой вкрапленностью сульфидов. В отдельных образцах сульфидная вкрапленность превышает 50 об.%. (рис. 3а, б).

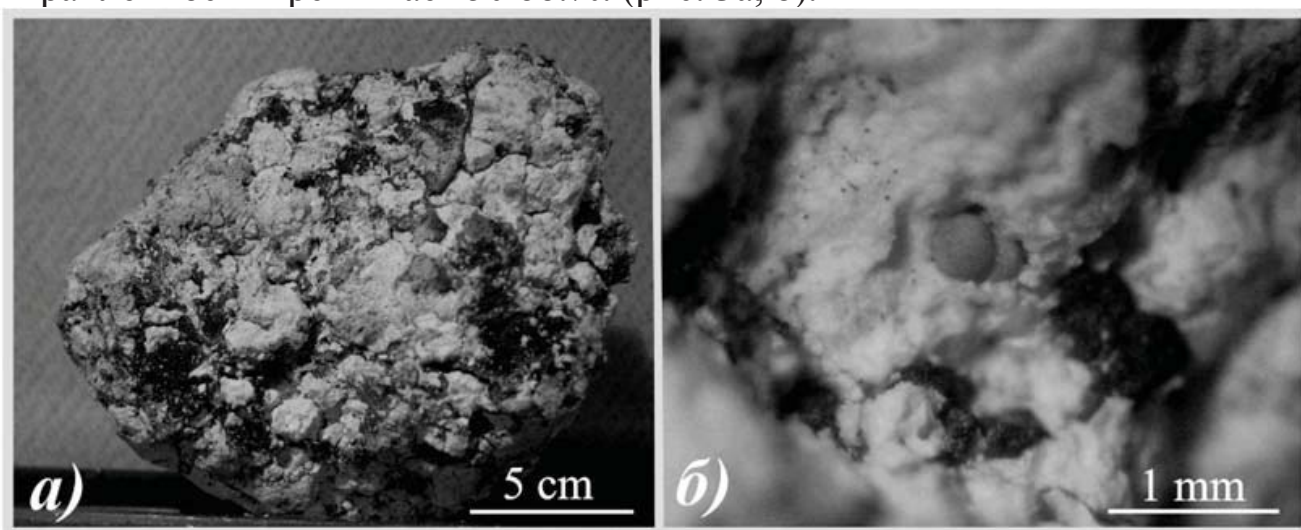


Рис. 3. Оптическая фотография: тальковый метасоматит по биогенным карбонатным осадкам: *a)* — комковатый образец талька, насыщенный сульфидами (темное); *б)* — фрагмент скола образца. Фораминифера в тальке. Темное — халькопирит. Образец станции 41L155d

Тальковые метасоматиты из драги 41L160d, характерного для биогенных карбонатных осадков бежевого цвета, содержат реликты фораминифер. В этих метасоматитах сульфиды не обнаружены, но развиты минералы группы атакамита гидротермального происхождения. Раковины фораминифер здесь как полностью замещены тальком, так и карбонатные, с признаками рекристаллизации кальцита (рис. 4а, б). В пределах одного образца можно наблюдать разнообразные морфологические типы агрегатов талька: массивные плотные выделения; губчатые — характерные для бактериоморфных; многоканальные — фумарольные, сформированные, вероятнее всего, газами.

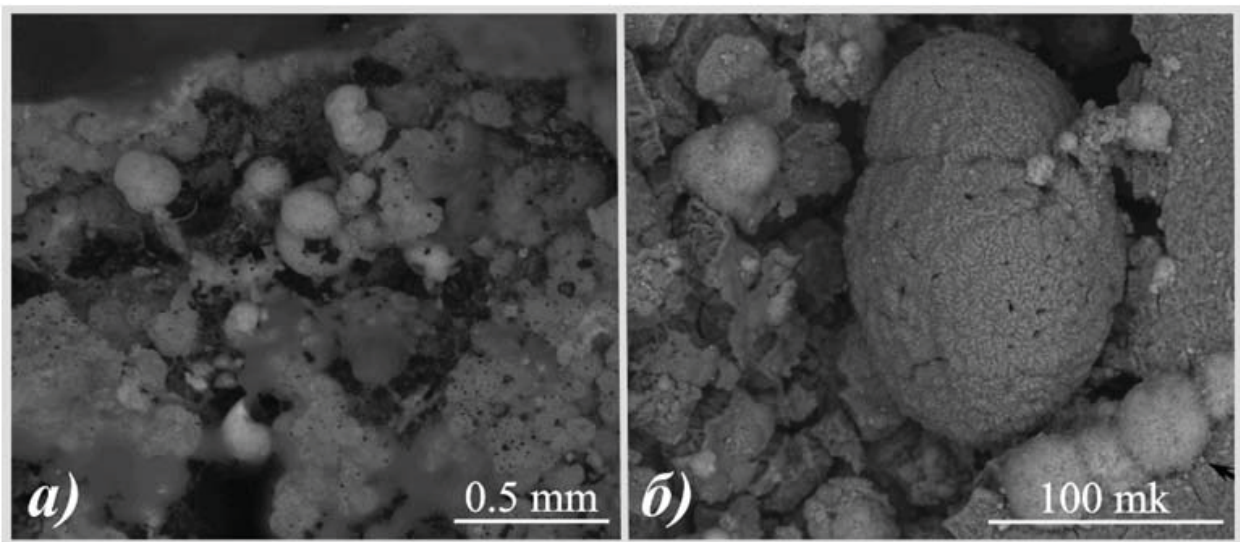


Рис. 4. Тальковый метасоматит по биогенным карбонатным осадкам из станции 41L160d. *а)* — Фораминиферы в тальке. Скол образца, оптическая фотография; *б)* — Большая фораминифера: рекристаллизация кальцита и группа небольших фораминифер полностью замещенных тальком. Изображение СЭМ.

Анализируя полученные результаты можно сделать вывод, что образование тальковых метасоматитов связано с гидротермальными растворами, пропитывающими биогенные карбонатные осадки. Следы изменений биогенных карбонатных осадков, наблюдаемые с помощью подводного телевидения (рис 1), по всей видимости, являются результатом гидротермальной деятельности, в процессе которой происходило оталькование биогенных карбонатных осадков. Об этом свидетельствуют и следующие факты.

1. Многочисленные реликты фораминифер как полностью замещенных тальком, так и сохранивших карбонатный скелет подтверждают образование тальковых метасоматитов по биогенным карбонатным осадкам.
2. Повсеместное присутствие бактериоморфных структур в образцах тальковых метасоматитов из драги 41L160d свидетельствует об их образовании в биогенных карбонатных осадках.

Отдельные образцы тальковых метасоматитов с сульфидами и реликтами фораминифер наблюдались авторами и на рудном узле Победа, на рудном поле Юбилейное и у подножья вулкана с условным названием 17°56' в восточном борту рифтовой долины в блоке 29 Российского разведочного района. Но там при видеонаблюдениях дна не выявлено визуальных следов пропитки осадков гидротермами. Образцы представлены единичными экземплярами.

Гидротермальному генезису талька на дне океана посвящена работа [1]. В статье говорится о наблюдении активного гидротермального источника, поставляющего на дно Карибского моря тальк с опалом и об опал-тальковых холмах, сформированных подобными источниками,

прекратившими свое существование 20 тыс. лет назад.

Авторы благодарят к.г.-м.н. Яговкину М.А. за выполненные рентгенофазовые исследования образцов.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Hodgkinson M.R.S., Webber A.P., Roberts S., Mills R.A., Connelly D.P., Murton B.J. Talc-dominated seafloor deposits reveal a new class of hydrothermal system // Nature Communications. 2015. V. 6. P. 10150.

During the 41 cruise of the research vessel "Professor Logachev" (2020), at two new active ore fields: Molodezhnoye and Korolovoye, near-ore talc metasomatites formed from biogenic carbonate sediments overlapping outcrops of gabbro-peridotite rocks were raised. Metasomatites are represented by solidified fragments and loose clay-like formations. They contain nesting dissemination of sulphides of predominantly copper composition and numerous foraminiferal relics. The saturation of individual samples of talc metasomatites with sulfide dissemination allows them to be classified as disseminated ores.

**Добрецова И.Г.<sup>1</sup>, Янсон С.Ю.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>АО Полярная морская геологоразведочная экспедиция, г. Санкт-Петербург, e-mail: dobro54@mail.ru; <sup>2</sup> Ресурсный центр «Микроскопии и микроанализа», Научного парка СПбГУ, г. Санкт-Петербург, e-mail: jansn.sv@gmail.com)

## **Сульфидные руды новых рудных полей Молодежное и Коралловое в Атлантическом океане**

**Dobretsova I.G.<sup>1</sup>, Yanson S.Yu.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>JSC Polar Marine Geological Expedition, St. Petersburg; <sup>2</sup>Resource Center "Microscopy and Microanalysis", Science Park of St. Petersburg State University)

## **Sulfide ores of the new ore fields Molodezhnoe and Corallovoe in the Atlantic Ocean**

Ключевые слова: Глубоководные полиметаллические сульфидные руды, Срединный Атлантический хребет, рифтовая долина, биогенные карбонатные осадки

Во время 41-го рейса Научно-Исследовательского судна «Профессор Логачев» (2020 г.) было открыто два новых активных рудных поля: Молодежное и Коралловое. Оба поля приурочены к выходу массива габбро-перидотитового состава, частично перекрытому рыхлыми биогенными карбонатными осадками. Здесь же незначительно развиты молодые базальты. Особенностью сульфидных руд этих полей является то, что они представлены как трубами черных курильщиков, так и небольшими постройками в биогенных карбонатных осадках. Кроме того были подняты околорудные тальк-опаловые метасоматиты, развивавшиеся по биогенным карбонатным осадкам.

Новые активные рудные поля Молодежное и Коралловое были выявлены при заверке геофизических аномалий естественного поля (ЕП) с помощью подводного телевидения. Расстояние между полями составляет около 5 км, расположены они в западном борту рифтовой долины Срединно-Атлантического хребта (САХ), в районе 13°с.ш., между рудным полем Ириновское и рудным узлом Ашадзе.

Рудное поле Молодежное залегает на крутом участке склона рифтовой долины в интервале глубин 3500–3550 м. Методом подводного телепрофилирования в его пределах было выявлено рудное тело размером около 100×125 м (опробовано 2-мя драгами). Рудное поле Коралловое расположено на пологом участке склона в интервале глубин 2800–2850 м. Здесь были зафиксированы выходы на поверхность дна трех рудных тел: 1 – 50×40 м (опробовано 3-мя драгами); 2 – 150×100 м (опробовано 5-ью драгами); 3 – 20×30 м (выделено только по теленаблюдениям и не опробовано).

Они приурочены к крупному выходу массива, сложенного габбро и перидотитами с незначительным развитием молодых базальтов

Большая часть площади поверхности дна покрыта карбонатными осадками с редкими выходами обломков коренных пород (рис. 1а).

Рудные тела представлены множеством сульфидных труб, как стоящих вертикально, так и сломанных, лежащих на дне, в большинстве случаев неактивных. На поверхности обнаружены выходы гидротермальных корок и незначительно распространенных металлоносных осадков. Отмечены также сульфидные образования в виде небольших гребневидных выступов над осадочными породами, которые формируют своеобразные петельчатые (ячеистые) структуры, напоминающие «ячейки Бенара» (рис. 1б).

На одной из труб зафиксирована гидротермальная деятельность в виде прозрачных муаровых дымов. Среди развалов сульфидных руд были отмечены муаровые бесцветные высачивания в местах скоплений гидротермальной фауны, а также выявлен сфокусированный источник с черными дымами.

Выходы рудных тел сопровождаются обильными колониями типичной гидротермальной фауны, в основном, двустворчатые моллюски, брахиоподы и крабы. Отмечены также глубоководные кораллы и кремнистые губки.

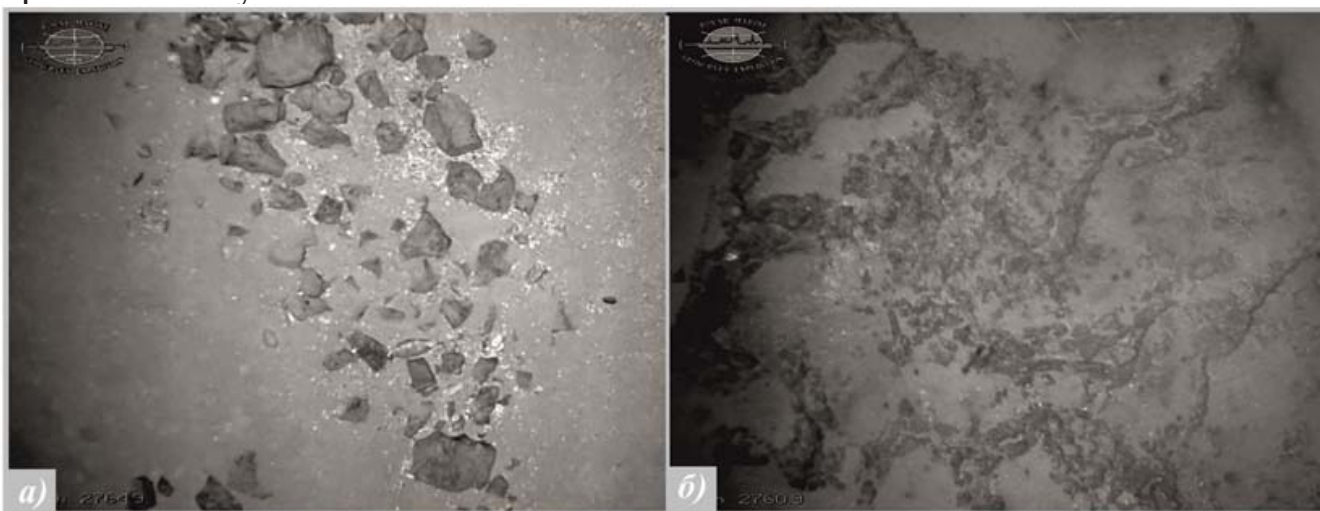


Рис. 1 а, б. Рудное поле Коралловое

а – Карбонатные осадки с редкими выходами обломков коренных пород.

Фрагмент телевизионного профиля 41L142t.

б – Петельчатые (ячеистые) структуры — выделения сульфидных руд в осадках. Фрагмент телевизионного профиля 41L153t

Массивные сульфидные руды были подняты драгой на рудном поле Молодежное и на рудном теле 1 рудного поля Коралловое.

Поднятые образцы представляют собой небольшие многоканальные постройки высотой до 13 см с полыми и запечатанными каналами, а также фрагменты труб. Некоторые постройки обнаруживают перпендикулярные каналы.

Для изучения структурно-фазовых характеристик сульфидных руд применялись современные аналитические методы. Рентгенофазовый анализ проведен в ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" при финансовой поддержке Министерства образования и

науки РФ. Оптические, электронно-микроскопические методы исследования выполнены на оборудовании ресурсного центра «Микроскопии и микроанализа Научного парка СПбГУ (договор 04/09 2020 ЕП). Радиохимическое определение возраста U-Th методом — в лаборатории ФГБОУ ВО «СПбГУ».

В результате проведенных исследований выявлено, что по составу сульфиды можно отнести к медно-цинково-колчеданным. При этом наряду с общим сходством есть и существенные отличия в составе и структуре руд из разных рудных полей. Сульфиды рудного поля Молодежное преимущественно ковеллин-сфалерит-халькопиритовые с опалом, который иногда составляет до 81%. В виде незначительной примеси присутствуют вторичные минералы: борнит, нантоцит, барит, галит, лизардит 2Н1, клинохлор-1МШб, сепиолит, тальк-2М. Также обнаружены эденит, анортит, альбит. Наблюдались обломки свежего вулканического стекла.

Сульфиды рудного поля Коралловое имеют более простой состав и сложены в основном сфалеритом и халькопиритом. В меньшей степени здесь отмечены такие минералы как ковеллин, борнит, атакамит, паратакамит, изокубанит, пирротин, пирит и гематит.

В пределах рудного поля Молодежное распространены околорудные тальк-опаловые многоканальные гидротермальные постройки, которые развивались по биогенным карбонатным осадкам и содержат многочисленные псевдоморфозы опала по фораминиферам. В сульфидных постройках широко распространены дендриты халькопирита.

В образцах рудного поля Коралловое были выявлены зональные сульфидные постройки, с прослойками опала. В одном из образцов наблюдались опаловые прослойки, разбитые системой трещин, по которым развиваются сульфиды меди. Кристаллы халькопирита нередко обнаруживают признаки метасоматического роста.

На наружных стенках построек и во внутренних каналах всех построек сохранились многочисленные реликты раковин фораминифер карбонатного состава. Выявлены псевдоморфозы халькопирита и опала по фораминиферам, с сохранением характерной ячеистой поверхности последних. При этом фораминиферы часто присыпаны микрозернистыми сульфидами.

Результаты радиохимического изучения и определение возраста сульфидов из рудного поля Коралловое U-Th методом показали максимальный возраст 8 тыс. лет, для сульфидов рудного поля Молодежное — менее 6 тыс. лет.

Мощность осадков в колонке, поднятой на рудном поле Коралловое, составила 65 см. Известно, что скорость накопления осадков на САХ, составляет 2 см за тысячу лет. Следовательно, возраст осадков существенно старше и составляет 32.5 тыс. лет.

Анализируя полученные результаты можно сделать вывод, что наряду с

обычными постройками – черными курильщиками – формирование рудных тел происходило и в толще ранее выпавших осадочных пород на основании следующих фактов.

- Образование руд в осадках подтверждают многочисленные реликты фораминифер как в сульфидных, так и в тальк-опаловых многоканальных постройках.
- Метасоматические и дендритовые формы роста кристаллов указывают на рост в плотной среде.
- Морфологические особенности построек, а именно крестообразное пересечение каналов, позволяют предположить их возникновение в вязкой среде, которой могли являться рыхлые биогенные карбонатные осадки.
- Ячеистые структуры, обнаруженные в пределах рудных полей не типичны для данных объектов и потому вызывают особый интерес. В данном случае, подогреваемым слоем могут быть обводненные рыхлые биогенные карбонатные осадки, через которые просачиваются гидротермальные растворы, формируя подобные структуры.

Авторы благодарят к.г.-м.н. Яговкину М.А. и д.г.-м.н. Силаева В.И. за помощь и поддержку в подготовке этой работы

During the 41st cruise of the Research Vessel "Professor Logachev" (2020), two new active ore fields were discovered: Molodezhnoye and Korolovoye. Both fields are confined to the outcropping of the gabbro-peridotite massif, partially overlain by loose biogenic carbonate sediments. Young basalts are also slightly developed here. A feature of the sulfide ores of these fields is that they are represented both by the pipes of black smokers and by small buildings in biogenic carbonate sediments. In addition, near-ore talc-opal metasomatites developed over biogenic carbonate sediments were raised.

**Дубинин А.В.<sup>1</sup>, Кузнецов А.Б.<sup>2</sup>, Римская-Корсакова М.Н.<sup>1</sup>, Григорьев Д.Ю.<sup>1</sup>**

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

dubinin@ocean.ru; <sup>2</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, г. Санкт-Петербург)

**Возраст и источники вещества железомарганцевых конкреций Капской котловины по данным изотопного состава неодима и стронция**

**Dubinin A.V.<sup>1</sup>, Kuznetsov A.B.<sup>2</sup>, Rimskaya-Korsakova M.N.<sup>1</sup>, Grigor'ev D.Yu.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow; <sup>2</sup>Institute of Precambrian geology and geochronology RAS, Sankt-Petersburg)

**Age and sources of ferromanganese nodules in the Cape Basin according to the isotopic composition of neodymium and strontium**

Стронциевая изотопная хемотратиграфия, изотопы неодима, железомарганцевые конкреции, зубы, Капская котловина

Для 9 образцов Fe-Mn конкреций Капской котловины определен возраст по данным метода стронциевой изотопной хемотратиграфии и изотопный состав неодима эмали зубов, найденных в ядерной части конкреций. Показано, что распределение величины  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  гомогенно вдоль зуба и не подвержено изменению в диагенезе. Возраст ядер конкреций составлял от 5 до 24 млн. лет. Распределение изотопов неодима в эмали определяется эволюцией источника РЗЭ. Оно может быть гомогенным, если источник окружающая придонная вода, или меняться вдоль зуба, если меняется изотопный состав придонной воды или поровых вод.

Железомарганцевые конкреции широко распространены в котловинах океанов. Они накапливают стратегически важные элементы сорбционным путем из океанской воды и поровых вод осадков на оксигидроксидах железа и марганца. Источником оксигидроксидов служит взвешенное вещество водной толщи океанов гидрогенного и гидротермального происхождения, а также поток диагенетического марганца из поровых вод вмещающих осадков. Микроэлементный состав конкреций зависит от Mn/Fe отношения, которое возрастает с увеличением доли диагенетического вещества. При изучении конкреций возникают вопросы причин вариаций их состава и их связь со скоростями роста. Эти данные определяют поток элементов в конкреции. Конкреции негомогенны, их нижние части, обращенные в осадки, отличаются по минеральному и химическому составу от верхних и боковых частей, что связано с разной скоростью роста из-за различий в генезисе поставляемого вещества. Для определения скорости роста конкреций используют скорости распада радиоактивных изотопов, полагая



отсутствие обмена с окружающей средой.

Метод стронциевой изотопной стратиграфии позволяет датировать отложения и проводить корреляцию стратиграфических разрезов благодаря построению вариации величины  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в океанской воде с изменением времени [1]. Время пребывания стронция в морской воде на три порядка превышает время ее перемешивания и по этой причине вода в современном океане имеет постоянный изотопный состав 0.709202 [2]. Эта величина однонаправленно росла в течение последних 60 млн лет и это факт позволяет определять возраст аутигенных минералов, которые не обмениваются стронций с окружающей современной водой. К таким минералам относят карбонаты, фосфаты и сульфаты. К сожалению, аутигенные оксигидроксиды Fe и Mn, из которых состоят конкреции, не могут сохранять величину  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и по этой причине для датирования не пригодны. Для определения возраста конкреций мы использовали эмаль зубов хищных рыб, которые встречаются внутри конкреций Капской котловины Атлантического океана. Гомогенность изотопного состава величины  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  контролировалась измерением от трех до 5 образцов эмали вдоль зуба. На эту величину влияют процессы разрушения и диагенетического замещения эмали зуба, а также примесь оксигидроксидов Fe и Mn. Для очистки эмали от примеси оксигидроксидов и алюмосиликатов применяли физические (ультразвук) и химические методы [3]. Наличие оксигидроксидов контролировалось измерением содержания марганца и железа, а алюмосиликатов – измерением содержания алюминия.

Стронций поступает в апатит эмали зубов во время жизни животных и отражает  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  окружающей океанской воды. Накопление редкоземельных элементов, к которым относится неодим, происходит на дне после смерти животного или потери зуба. Вероятным источником неодима для эмали зубов и оксигидроксидов Fe и Mn служит придонная или поровая морская вода [3]. В отличие от стронция неодим не обменивается оксигидроксидами с океанской водой. Изотопный состав неодима в аутигенных минералах осадков океана, включая оксигидроксиды Fe и Mn, используются для определения водных масс и океанской термогалинной циркуляции в прошлом Земли.

Цель данного исследования – определение возраста ядерной части конкреций Капской котловины, представленной зубами хищных рыб, и, следовательно, минимальной скорости роста оксигидроксидных слоев конкреций по данным изотопной хемотратиграфии. Определение изотопного состава неодима в образцах эмали зубов и их оксигидроксидной оболочке позволило выяснить источники вещества в диагенезе.

Материалом послужили биоморфные железомарганцевые конкреции Капской котловины (станция 2188, координаты траления: начало  $33^{\circ}39.65'$  ю.ш. и  $2^{\circ}31.37'$  в.д., глубина 4631 м – конец  $33^{\circ}41.26'$  ю.ш. и  $2^{\circ}31.49'$  в.д., глубина 4703 м). Конкреции отобраны в экспедиции НИС «Академик

Иоффе» в 2009 г. у южного подножия Китового хребта биологическим тралом Сигсби [3]. Все конкреции в ядерной части содержали зубы рыб. Толщина оксигидроксидных слоев варьировала вдоль зубов и содержала шаровидные сростки. Методика очистки апатита эмали зубов и их дальнейшего исследования приведена в работе [3].

Методом стронциевой хемотратиграфии определен возраст ядер 9 конкреций. Для эмали зубов конкреций 2, 3, 4, 6 и 8 он составил порядка 5 млн. лет, для ядер конкреций 1 и 5 – 6 млн. лет. Конкреция 9 имела ядро возрастом 11 млн. лет, и конкреция 7 была самой древней – около 24 млн. лет. Величина  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  оксигидроксидной части конкреций варьировала от таковой для ядер до величины для современной воды Атлантического океана 0.709202 [2]. Например, Fe-Mn слой у основания зуба 2 имел величину  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.709031$ , тогда как в эмали она менялась в пределах 0.709029–0.709035. Не имела влияния и, следовательно, не была контаминирована проба оксигидроксидов у основания зуба конкреции 4 (0.709020). Оксигидроксиды с верхней внешней части зуба и внутри зуба имели величину  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  лишь слегка больше, чем в эмали зуба (0.709021–0.709037). Обе пробы оксигидроксидов Fe и Mn конкреции 5 были контаминированы стронцием современной океанской воды, как и обе пробы с разных частей зуба конкреции 8. У конкреции 9 (возраст ядра 11 млн. лет) единственная проанализированная валовая проба оксигидроксидов по величине  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  соответствовала величине таковой для эмали зуба. Исходя из результатов вариации величины  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в оксигидроксидной части конкреций, следует сделать вывод, что некоторые образцы не имели обмена стронция с современной океанской водой или имели незначительное влияние. Из этого следует, что оксигидроксиды у основания зубов 2 и 4, и оболочка из оксигидроксида конкреции 9 образовались практически сразу после попадания зуба на дно, то есть весьма быстро.

Хотя все изученные конкреции драгированы на одной станции, изотопный состав неодима заметно различается не только между образцами зубов, но и между отдельными их частями. Величина  $\epsilon_{\text{Nd}}$  для эмали зубов конкреций 1 и 2 менялась от –8.3 до –8.8, конкреций 3 и 7 от –8.2 до –8.4, конкреции 5 от –8.5 до –8.7. Несколько более радиогенный неодим обнаружен в конкреции 6 (от –9.0 до –9.1). В конкрециях 8 и 9 изотопный состав неодима эмали зубов менялся направленно от основания зуба до его кончика от –9.1 до –11.6 и от –8.7 до –10.0 соответственно (рисунок). Причиной такого разнообразия в распределении  $\epsilon_{\text{Nd}}$  вероятно стало положение станции у подножия южного склона Китового хребта. Глубже 4000 м в Капской котловине располагается водная масса AABW (Antarctic Bottom Water) с величиной  $\epsilon_{\text{Nd}} = -8.6$ . Эта величина наследуется в эмали зубов конкреций 1, 2, 3, 5 и 7 (рисунок). Судя по возрасту зуба 7, такое положение водной массы сохраняется в течение 24 млн. лет. Выше 4000 м в Капской котловине находится водная масса NADW (North Atlantic Deep

Water), проникая с севера через хребет. Она имеет величину  $\epsilon_{Nd} = -11$ . Вероятно, ядра конкреций 6, 8 и 9 первоначально находились выше по склону, а затем были перемещены на место станции (глубина 4631–4703 м). Причем конкреция 6 перемещена относительно недавно. При жизни животного содержание РЗЭ в эмали зубов весьма низкое (менее 1 мкг/г), оно растет за счет сорбции и диффузии РЗЭ, растворенных в морской воде преимущественно от основания зуба [3]. Таким образом, различие величины  $\epsilon_{Nd}$  вдоль зуба обусловлено изменением изотопного состава источника неодима – придонной воды. Исходно зубы 8 и 9 находились выше по склону в воде NADW с величиной  $\epsilon_{Nd} = -11$  (рисунок). Перемещение зубов ниже по склону произошло достаточно давно, изотопный состав источника неодима изменился, он стал менее радиогенным (AABW), что и привело к наблюдаемому распределению в эмали. Оксигидроксидные части гомогенных по величине  $\epsilon_{Nd}$  ядер конкреций практически наследуют изотопный состав AABW вне зависимости от места взятия пробы в конкреции: основание зуба, боковая часть, кончик зуба или валовая проба. Негомогенные ядра конкреций 8 и 9 имеют различный изотопный состав неодима в разных местах отбора оксигидроксидов.

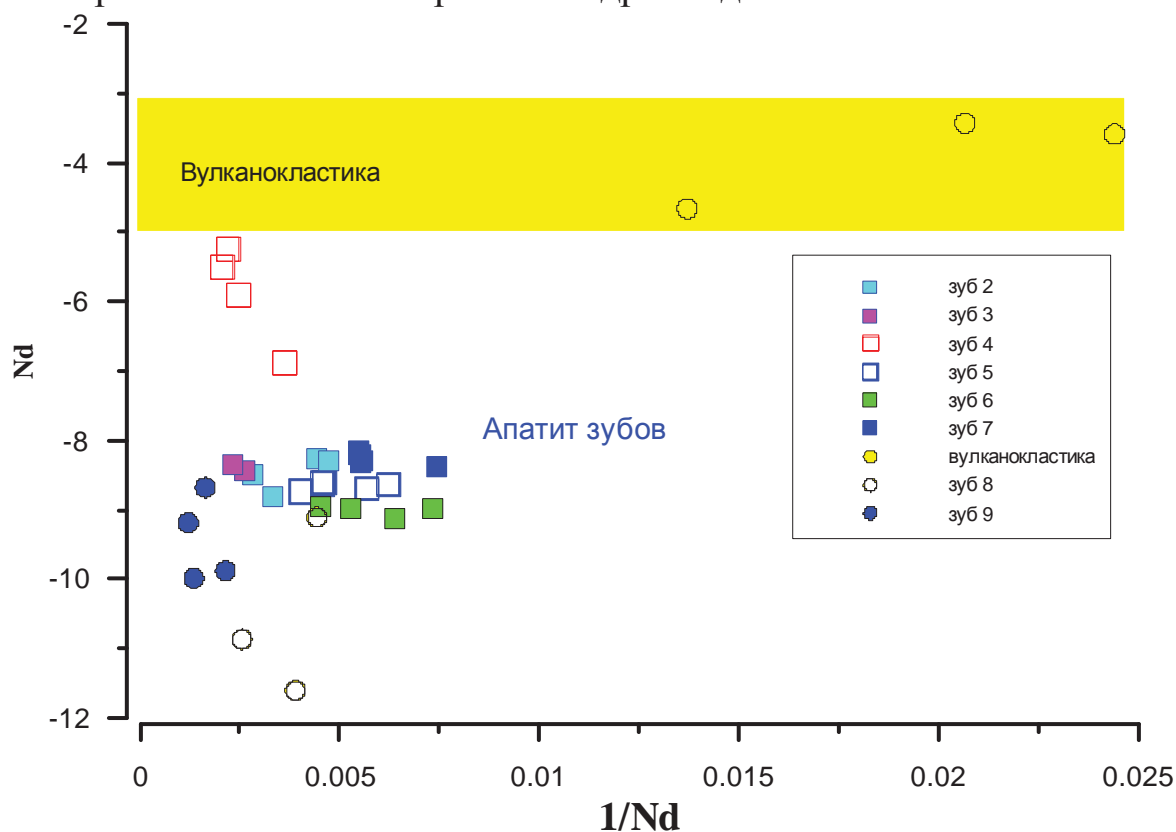


Рисунок. Зависимость изотопного состава неодима от обратной величины его содержания в эмали зубов из ядер конкреций Капской котловины Атлантического океана.

Особый случай – конкреция 4. Изотопный состав неодима в отдельных частях этого образца различается и меняется от основания зуба к его вершине от  $-5.2$  до  $-6.9$ . Такой изотопный состав в воде Капской котловины

не встречается. Менее радиогенный изотопный состав Nd в эмали зубов может быть связан с влиянием поровых вод осадков, источник неодима в которых частично получен при диагенетическом изменении базальтов Китового хребта, имеющих среднюю величину  $\epsilon_{Nd} = -0.6$  [4]. Вулканокластика разной размерности широко представлена в оксигидроксидной части конкреций. Она была вручную отобрана для анализа из оксигидроксидов конкреций 4, 6 и 7 и ее поверхность была предварительно отмыта от оксигидроксидов в 6М HCl. Изотопный состав неодима варьировал от  $-3.4$  в образце 4 до  $-4.7$  в образце 6. Таким образом, вариации  $\epsilon_{Nd}$  в образце 4 могут быть результатом влияния гальмиролиза вулканокластики во время диффузионного проникновения неодима в структуру апатита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-05-00539).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McArthur J.M., Howarth R.J., Shields G.A. Strontium Isotope Stratigraphy // The Geologic Time Scale 2012 / Eds. Gradstein F.M., Ogg J.G., Schmitz M., Ogg G. Amsterdam: Elsevier, 2012. P. 127–144.
2. Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М. Изотопный состав Sr в водах Мирового океана, окраинных и внутренних морях: возможности и ограничения Sr изотопной хемотратиграфии // Стратиграфия, геологическая корреляция. 2012. 20. № 6. С. 3–19.
3. Дубинин А.В., Кузнецов А.Б., Римская-Корсакова М.Н., Сафин Т.Х. Изотопный состав Nd и Sr в эмали зубов из Fe-Mn конкреций Капской котловины: возраст и источники вещества // Геохимия. 2018. № 12. С. 1173–1184.
4. Salters V.J.M., Sachi-Kocher A. An ancient metasomatic source for the Walvis Ridge basalts // Chemical Geology. 2010. V. 273. P. 151–167.

The age according to the method of strontium isotope chemostratigraphy and the isotopic composition of neodymium were determined in the teeth enamel found in the nuclear part of the 9 samples of Fe-Mn nodules in the Cape Basin. It was shown that the distribution of the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  value is homogeneous along the tooth and is not subject to changes in diagenesis. The age of the nodule nuclei ranged from 5 to 24 Ma. The distribution of neodymium isotopes in enamel is determined by the evolution of the REE source. It can be homogeneous, if the source is the surrounding bottom water, or change along the tooth, if the isotopic composition of the bottom water or pore water changes.

**Ермакова Л.А., Черкашев Г.А.**

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

## **Переход от разведки глубоководных полезных ископаемых к их разработке: что нас ждет на этом пути? (Правовые и экологические аспекты)**

**Ermakova L.A., Cherkashov G.A.**

(VNIIOkeangeologia, Saint-Petersburg)

## **Deep-sea minerals: transaction from exploration to exploitation. What awaits us along this way? (Legal and environmental aspects)**

Ключевые слова: разработка глубоководных полезных ископаемых, Международный район морского дна, правовое регулирование, охрана окружающей среды

Проанализированы аспекты готовности перехода к разработке минеральных ресурсов в Международном районе морского дна в сфере правового регулирования и охраны окружающей среды.

Продолжающееся уже третье десятилетие в рамках контрактов с Международным органом по морскому дну (МОМД) освоение глубоководных полезных ископаемых Мирового океана вплотную приблизилось к переходу от стадии разведки к стадии разработки. Что ожидает подрядчиков (прежде всего, российских) на этом пути? Что должно быть выполнено для того, чтобы такой переход стал возможным? Каковы варианты решения проблем и неопределенностей, возникающих из-за новизны и беспрецедентности такой деятельности?

Можно выделить несколько составляющих готовности подрядчика к разработке глубоководных полезных ископаемых:

- правовая (наличие правовой основы для деятельности по разработке минеральных ресурсов морского дна и возможности соблюсти все установленные требования);

- геологическая (достаточное количество разведанных запасов по категории C1 (A, B) по российской классификации или «доказанных» в системе CRIRSCO);

- технологическая (наличие добычного комплекса);

- экологическая (возможность обеспечения надлежащего уровня охраны окружающей среды в ходе разработки);

- экономическая (состояние конъюнктуры рынка и цен на металлы, делающее разработку глубоководных полезных ископаемых экономически выгодной).

В виду объемности и важности каждой из составляющих более подробно

остановимся лишь на двух из них: правовой и экологической.

К настоящему времени до конца не разработана и не утверждена нормативная правовая база деятельности по разработке минеральных ресурсов в Международном районе морского дна. Соответствующий документ (Правила по разработке минеральных ресурсов в Районе (ISBA/25/C/WP.1) [1] планировался к принятию еще в 2020 г., но по ряду причин его утверждение перенесено на более поздний срок. Одна из основных причин – необходимость существенных временных затрат на подготовку стандартов и руководств, в которых будут регулироваться вопросы технического характера, касающиеся разработки минеральных ресурсов в Районе.

Кроме того, принятие ряда стандартов и руководств затруднено (а в некоторых случаях на данном этапе и невозможно) ввиду отсутствия достаточного количества данных и информации (это касается, прежде всего, документов экологической направленности).

Отсутствует правовое регулирование переходного периода между стадиями разведки и разработки.

Российская правовая система в части данной тематики также несовершенна: на национальном уровне отсутствует правовое регулирование деятельности по освоению минеральных ресурсов дна Мирового океана; законодательство Российской Федерации подвержено частым изменениям и местами противоречиво.

Вместе с тем принятие указанных нормативных актов поставит перед подрядчиками целый ряд требований к процедуре подготовки и подачи Заявки на утверждение Плана работ в виде контракта на разработку минеральных ресурсов в Районе и всех необходимых сопровождающих документов.

Одной из наиболее серьезных проблем будущей добычи глубоководных полезных ископаемых является обеспечение охраны окружающей среды. Данная проблема усугубляется недостаточностью знаний и информации об условиях функционирования океанских экосистем (прежде всего, придонных) и населяющих их живых организмов, а также о степени и последствиях (в том числе долгосрочных) воздействия на них разработки минеральных ресурсов морского дна.

Устранение таких пробелов и неопределенностей требует выполнения широкомасштабных фоновых исследований в соответствии с требованиями и рекомендациями МОМД, проведения различных лабораторных и, прежде всего, натурных экспериментов с последующим мониторингом, развития сотрудничества между подрядчиками.

Воздействие на морскую среду может быть уменьшено за счет учета так называемых экологических рисков при создании добычной техники и разработке соответствующих технологий, которые должны быть «экологически привлекательными». Еще одна возможность – это разработка

смягчающих и восстанавливающих мер для нарушенной среды.

Следует отметить, что у российских подрядчиков в данной сфере наблюдается существенное отставание, на преодоление которого осталось совсем немного времени. Вместе с тем без разрешения всех вопросов, касающихся обеспечения надлежащего уровня защиты окружающей среды, переход от стадии разведки минеральных ресурсов дна Мирового океана к стадии их разработки будет невозможен.

Обеспечение готовности перехода от разведки глубоководных полезных ископаемых к их разработке требует консолидированных усилий на всех уровнях (международном, национальном и на уровне подрядчиков). При этом необходимо привлечение и активное участие исследователей и специалистов из различных отраслей знаний.

### **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: 05.09.2021).

Legal and environmental aspects of the availability to move on from exploration to exploitation to deep-sea minerals in the Area are analyzed.

**Зарубина Н.В., Иванова Ю.М., Михайлик П.Е.,  
Блохин М.Г., Иванов В.В.**

(Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, e-mail: zarubina@fegi.ru)

**Определение фазового состава морских  
железомарганцевых образований Западной Пацифики с  
применением методики постадийного селективного  
выщелачивания**

**Zarubina N.V., Ivanova Yu.M., Mikhailik P.E., Blokhin M.G.,  
Ivanov V.V.**

(Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, e-mail: zarubina@fegi.ru)

**Determination of the phase composition of the marine  
ferromanganese formations of the Western Pacific using the  
stepwise selective leaching technique**

Ключевые слова: железомарганцевые образования, химическая пробоподготовка, селективное выщелачивание, фазовый анализ, Западная Пацифика

В работе рассмотрены химико-аналитические аспекты подготовки проб морских железомарганцевых образований Западной Пацифики методикой постадийного селективного выщелачивания для определения их фазового состава. Изучено поведение отличных по минеральному и химическому составу образцов на различных этапах пробоподготовки.

В лаборатории аналитической химии ДВГИ ДВО РАН уже на протяжении почти 10 лет ведутся работы по изучению фазового состава образцов ЖМО из различных частей Мирового океана с применением методики селективного выщелачивания [1–4]. Как известно, все морские ЖМО состоят из 4 фаз: (1) – легкорастворимая биогенная, (2) – марганцевая, (3) – железистая и (4) – остаточная алюмосиликатная. Взятая за основу методика была предложена А. Koschinsky и Р. Halbach в 1995 году [5]. Следует отметить, что к настоящему времени не существует единого подхода к рассматриваемой проблематике и не предложено единой методики по извлечению форм основных рудообразующих и сопутствующих им металлов. Экспериментальные исследования в данном направлении нами по-прежнему продолжаются.

Предложенная нами [6] схема фазового анализа включала:

1) Обработка ацетатным буфером ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  1N +  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  1N, pH=5) в течение 5 часов при комнатной температуре в соотношении навеска – реагент 1:50. При этом происходило извлечение карбоната кальция, связанных с ним элементов и высвобождение сорбированных ионов. Навеска образца составляла 1 г. После обработки смесь



фильтровалась. Фильтрат минерализовался в микроволновой печи с использованием концентрированной азотной кислоты и анализировался методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Остаток промывался деионизированной водой тип I, высушивался. Часть остатка передавалась на рентгеноструктурный анализ, а также бралась навеска для последующей обработки;

2) Ранее используемая для растворения Mn фазы методика с применением 0.2 М раствора гидроксилamina солянокислого ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) и временем выщелачивания в течение 24 часов показала неполное извлечение оксидов и гидроксидов марганца (не более 85% от валовой концентрации). Нами было проведено исследование с использованием в качестве экстрагента соединений марганца 0.5 М гидроксилamina солянокислого в течение 3-х минут. Полнота извлечения составила до 99%. Данная схема была описана в работе [7]. После чего поступали также, как и после первой обработки (остаток промывали, высушивали). Растворы анализировались методами ИСП-АЭС и ИСП-МС после разрушения гидроксилamina концентрированной азотной кислотой;

3) Навеска остатка после 2-го этапа обрабатывалась смесью 0.2 М щавелевой кислоты/оксалата аммония ( $\text{pH}=3.5$ ) в соотношении навеска-раствор 1:175 в течение 12 часов при комнатной температуре. Фильтрат выпаривался до влажных солей, обрабатывался концентрированной азотной кислотой для разрушения органической фазы. После выпаривания остаток растворялся в разбавленной азотной кислоте. Полученные растворы анализировались методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Настоящая вытяжка позволяла выделить оксиды и гидроксиды железа;

4) Навеска твердого остатка после предыдущей обработки, представляющего собой алюмосиликатную фазу, озолялась вместе с фильтром в муфельной печи при  $T=600^\circ\text{C}$  и обрабатывалась в тefлоновом бюксе в смеси кислот  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  при нагревании до влажных солей и растворялась в разбавленной азотной кислоте. Растворы анализировались методами ИСП-АЭС и ИСП-МС.

В соответствии с предложенной схемой нами были проанализированы пробы железомарганцевых образований Западной Пацифики, представленные образцами Fe-Mn конкреций, отобранными на пересечении рифтовой долины Восточно-Тихоокеанского поднятия и трансформного разлома Сикейрос. В их составе преобладает плохо упорядоченный тодорокит, присутствуют также частицы бузерита-2 (аналитик Н.Н. Баринов) [8]. Химический их состав отличается аномально высокими содержаниями Mn и низкими – Fe. Также были изучены конкреции и корки из зоны разлома Кларион. Для данных образцов имеется тенденция к уменьшению содержания в их составе Mn и увеличения Fe.

Данные образцы были проанализированы как по методике селективного выщелачивания, так и на валовое содержание определяемых элементов. Для

определения валового содержания главных рудообразующих элементов, малых элементов и микроэлементов в исследуемых образцах ЖМО были использованы методы гравиметрии (определение ППП и SiO<sub>2</sub>), метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (определение Ti, Al, Fe, Ca, Mg, Mn, K, Na, P) и метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (определение Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Th и U). Содержание кремнезема в породах определялось гравиметрическим методом после разложения навески образца сплавлением с безводным карбонатом натрия. Для разложения проб ЖМО с целью перевода их в раствор и последующей подготовки к валовому элементному анализу методами ИСП-АЭС и ИСП-МС был применен способ открытого кислотного разложения с использованием смеси кислот HF, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>.

При рассмотрении полученных результатов особое внимание было уделено поведению Mn и Fe фаз на 2 и 3 этапах пробоподготовки, так как именно взаимопроникающие оксигидроксиды этих элементов отвечают за накопление важных геохимических индикаторов – ряда микроэлементов, включая РЗЭ и Y.

Полученные нами данные по растворению Mn фазы на 2 этапе, с использованием в качестве экстрагента 0,5 М гидроксиламина солянокислого в течение 3-х минут, свидетельствуют о практически полном растворении соединений марганца и извлечении связанных с ним элементов до 99%.

Изучение поведения соединений Fe показало неполноту их растворения на 3 этапе после обработки смесью 0.2 М щавелевой кислоты/оксалата аммония (рН=3.5) для некоторых образцов. В частности, для конкреций из района Восточно-Тихоокеанского поднятия и трансформного разлома Сикейрос, характеризующихся низким содержанием Fe на уровне 1–2%, большая его часть (50–70%) связывалась с алюмосиликатной матрицей и растворялась на 4 стадии пробоподготовки. Дополнительное изучение этих образцов методом сканирующей электронной микроскопии показало наличие в их составе минералов железа и его интерметаллидов с Cr, Ni, Cu, Zn, Ti, Pt, Ce, Pb, As, не поддающихся разложению смесью реагентов, применяемых в соответствии с классической методикой на 3 этапе процедуры селективного выщелачивания.

Таким образом, в работе были рассмотрены химико-аналитические аспекты подготовки проб морских железомарганцевых образований Западной Пацифики методикой постадийного селективного выщелачивания для определения их фазового состава. Изученное поведение отличных по минеральному и химическому составу образцов на различных этапах пробоподготовки показало различие в степени полноты перевода в раствор соединений Fe в зависимости от форм нахождения его соединений в

структуре ЖМО.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-17-00015, <https://rscf.ru/project/18-17-00015/>.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Блохин М.Г. Новые данные о распределении редкоземельных элементов и иттрия в гидротермально-осадочных Fe-Mn корках Японского моря по данным фазового анализа // Доклады Академии наук. 2014. Т. 454. № 3. С. 322–327.
2. Ханчук А.И., Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Блохин М.Г. Особенности распределения редкоземельных элементов и иттрия в минеральных фазах железомарганцевой корки гайота Детройт, Тихий океан // Доклады Академии наук. 2015. Т. 465. № 4. С. 479–483.
3. Ivanova Yu.M., Mikhailik P.E., Mikhailik E.V., Zarubina N.V., Blokhin M.G. Chemical Composition and Genesis of Ferromanganese Crusts from the Sonne Ridge (Kuril Basin, Sea of Okhotsk) // Russian Geology and Geophysics. 2019. V. 60. № 9. P. 1026–1042. doi: 10.15372/RGG2019063
4. Mikhailik P.E., Khanchuk A.I., Mikhailik E.V., Zarubina N.V., Blokhin M.G. Compositional Variations and Genesis of Sandy-Gravel Ferromanganese Deposits from the Yōmei Guyot (Holes 431, 431A DSDP), Emperor Ridge // Minerals. 2019. V. 9. № 11. P. 709. doi: 10.3390/min9110709
5. Koschinsky A., Halbach P. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: genetic implications // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. P. 5113–5132.
6. Mikhailik P.E., Mikhailik E.V., Zarubina N.V., Blokhin M.G. Distribution of Rare-Earth Elements and Yttrium in Hydrothermal Sedimentary Ferromanganese Crusts of the Sea of Japan (from Phase Analysis Results) // Russian Geology and Geophysics. 2017. V. 58. № 12. P. 1530–1542. doi:10.1016/j.rgg.2017.11.013
7. Мурдмаа И.О., Кашинцев Г.Л., Скорнякова Н.С. и др. Железомарганцевые конкреции центральной части Тихого океана. М.: Наука, 1986. 344 с.
8. Волохин Ю.Г., Мельников М.Е., Школьник Э.Л. и др. Гайоты Западной Пацифики и их рудоносность. М.: Наука, 1995. 368 с.

The paper considers the chemical-analytical aspects of the Western Pacific ferromanganese formation samples preparation by the stepwise selective leaching technique to determine their phase composition. The samples behavior with different mineral and chemical composition was studied at various stages of sample preparation.

**Иванов В.В., Михайлик П.Е.**

(Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, e-mail: mikhailik@fegi.ru)

**Золото в железомарганцевых корках С-З Пацифики**

**Ivanov V.V., Mikhailik P.E.**

(Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok)

**Gold in ferromanganese crusts from the N-W Pacific**

Ключевые слова: железомарганцевые корки, золото, Тихий океан.

В работе рассмотрено распределение Au в Fe-Mn корках формирующихся в различных геодинамических обстановках. Показано, что возможным дополнительным источником золота в гидrogenных кобальтбогатых корках гайотов могут служить гидротермальные флюиды, продуцируемые в периоды вулканотектонических активизаций.

Первые данные о содержании золота в морских Fe-Mn образованиях были получены Р.С. Харрисом с соавторами [1] для железомарганцевых конкреций (ЖМК) Тихого, Атлантического и Индийского океанов. Показано, что оно изменяется в пределах от 0.21 до 8.28 мг/т. ЖМК океанских абиссальных котловин характеризуются хотя и повышенной среди осадочных пород, но все же низкой концентрацией Au [2] по сравнению с кобальтбогатými Fe-Mn корками (КМК), залегающими на подводных горах [3]. Так, в пределах рудной провинции Кларион-Клиппертон (Тихий океан) содержание Au в конкрециях составляет 4.5 мг/т [3]. КМК, приуроченные к подводным поднятиям, в среднем содержат 30 мг/т Au, причем эти величины возрастают от Атлантического океана к Индийскому и достигают максимума в Тихом (6, 21 и 35 мг/т соответственно) [3]. Однако редко встречаются образцы с относительно высокими содержаниями этого металла. К примеру, в КМК Атлантики (поднятие Сьерра-Леоне) в одном из семи проанализированных слоев установлено содержание золота 156 мг/т при его среднем значении около 75 мг/т. Валовая проба КМК с вершины западного конуса гайота НВ-9 рудного поля Маркус-Уэйк (Тихий океан) содержит 75 мг/т золота [4]. Названная подводная горная цепь входит в состав области наивысшего экономического потенциала КМК. Она характеризуется максимальными для Мирового океана средним содержанием данного металла – 55 мг/т [3].

В ходе детального исследования Fe-Mn образований С-З Пацифики нами были определены аномально высокие содержания золота (до 1390 мг/т). Изучению этого феномена посвящена данная работа.

Материалом для работы послужили образцы Fe-Mn образований драгированные с гайотов Детройт (D13), Зубова (33Д17-1) и подводной горы Медведь Гамми (DR29-11), а также подводного вулкана Беляевского

(2069), Японское море (рис. 1).

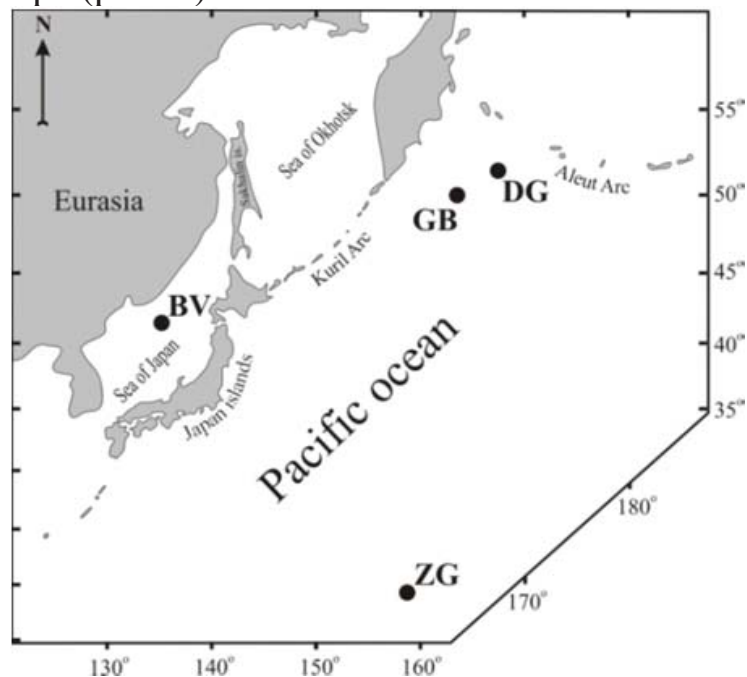


Рис. 1. Схема местоположения железомарганцевых корок. DG – гайот Детройт, ZG – гайот Зубова, GB – подводная гора «Медведь Гамми», BV – подводный вулкан Беляевского.

Для комплексного физико-химического анализа корок использовано оборудование Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН.

Исследование внутреннего строения Fe–Mn корок в срезах штуфов, аншлифах и сколках, а также прицельный отбор из них микропроб были проведены с применением оптических микроскопов Stemi DV4 и AxioPlan 2 (Zeiss, Германия).

Основной минеральный состав оценен методом качественной порошковой дифрактометрии на рентгенофазовом спектрометре MiniFlex II (Rigaku, Япония).

Акцессорные минералы изучены с широким применением аналитической сканирующей электронной микроскопии. Были задействованы сканирующие электронные микроскопы (СЭМ): JSM-6490LV (Jeol, Япония) с энерго (ЭДС)- и волнодисперсионным (ВДС) спектрометрами Oxford INCA Energy и INCA Wave; EVO 50XVP (Zeiss) с ЭДС Oxford INCA Energy и автоэмиссионный LYRA 3 XMH (Tescan, Чехия) с ЭДС AZtec X-Max 80 Standard (Oxford Instruments, Великобритания), системой AZtecFeature (Oxford Instruments) и пакетом ПО AZtec для автоматизации поиска, классифицирования и элементного анализа минеральных фаз.

Концентрации макро- и микроэлементов определялись методами масс-спектрометрии.

Содержание Au определено атомно-абсорбционным методом в режиме электротермической атомизации на спектрофотометре AA-6800 (Shimadzu,

Япония) по методике химической пробоподготовки с экстрагированием (предварительным выделением соосаждением с теллуrom), что позволяет избавиться от влияния различных примесей, в том числе железа [5].

По минералого-геохимическим признакам образцы с гайотов Детройт и Зубова, а также подводной горы «Медведь Гамми» относятся к гидrogenным Fe-Mn коркам (КМК), а япономорский образец к гидротермальным образованиям.

Полученные выводы о гидrogenном происхождении корок гайотов Детройт, Зубова и подводной горы «Медведь Гамми», а также анализ литературных данных о распространении золота в железомарганцевых образованиях в Тихом океане позволили предположить, что здесь мы вправе ожидать концентрации золота в пределах средней величины по Тихому океану (30 мг/т, [3]) и среднего значения в области наивысшего экономического потенциала КМК (55 мг/т, [3]), приуроченной к Магеллановым, Маршалловым и Срединно-Тихоокеанским подводным горам и гайотам.

Выполненные анализы по распределению золота в КМК гайота Детройт показали, что его содержания в них вдвое превышают (67–68 мг/т) его среднюю величину для Тихого океана. Наибольшее количество Au определено для самого молодого слоя образца гайота Зубова – 1390 мг/т.

Такие высокие концентрации данного элемента в КМК указывают на его дополнительный источник, так как сорбция из морской воды (Au – 50–150 фмоль/л, [6]) и/или замещение не играют определяющую роль в накоплении золота железомарганцевым веществом [7].

Высокие значения содержаний Au в исследуемых Fe-Mn корках явились основанием поиска его минералов-носителей. Изучение образцов КМК в СЭМ позволило обнаружить микропластинки самородного золота в КМК гайотов Детройт и Зубова (рис. 2а, b, с).

В образце с подводной горы «Медведь Гамми» в Fe-Mn веществе самородное золото не было визуализировано. Однако золотина размером около 60 мкм была обнаружена в глинистом субстрате (подложке) корки (рис. 2d). В Fe-Mn корке подводного вулкана Беляевского установлены микрозерна этого минерала (< 2 мкм).

Периоды "не отложения" (разрушения, дезинтеграции) Fe-Mn вещества связываются с глобальными эпохами вулканотектонических активизаций тихоокеанской литосферы. В результате этих глобальных перестроек происходило возобновление вулканизма на юрско-меловых подводных горах и гайотах Тихого океана, с образованием наложенных построек имеющих кайнозойское время формирования как в северо-западном сегменте Тихого океана [8], так и в северо-восточном [9].

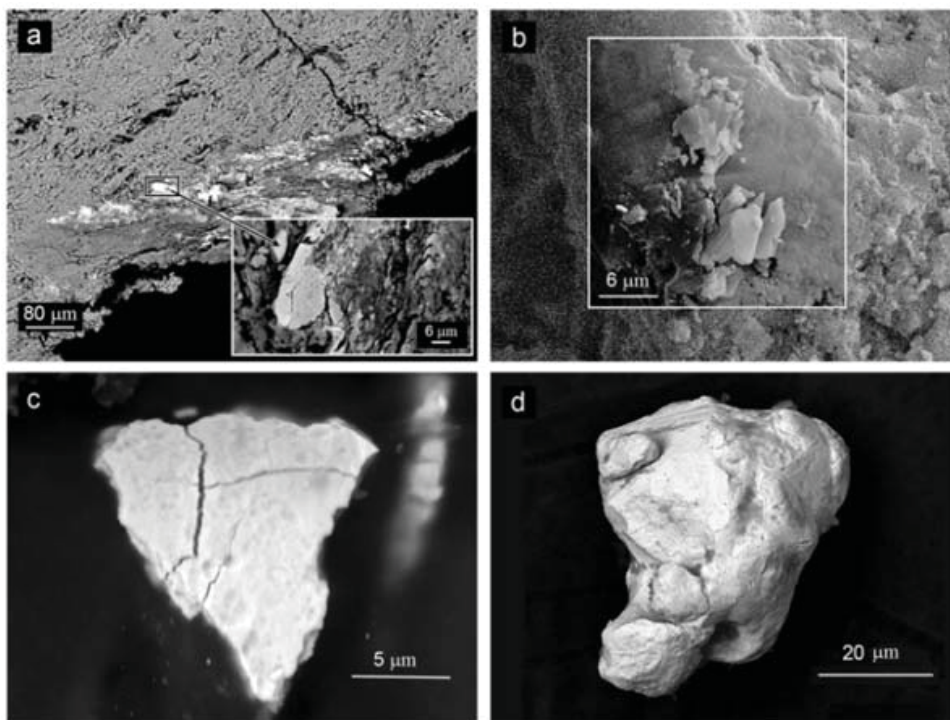


Рис. 2. Скопление частиц золота в железомарганцевых корках. Гайот Детройт, а – интервал 58–103 мм, б – интервал 38–58 мм; с – Гайот Зубова; д – подводная гора «Медведь Гамми».

Гидротермальные флюиды обогащены золотом относительно морской воды [1] примерно в 1000 раз. Это является следствием формирования его высоких концентраций в глубоководных полиметаллических сульфидах различных геодинамических обстановок. Мы предполагаем, что дополнительная поставка золота в изученных железомарганцевых корках связана с гидротермальными флюидами, продуцируемые в эпохи вулканотектонических активизаций.

С учетом результатов модельных экспериментов по активному участию микроорганизмов (бактерий, микроводорослей, микромицет, дрожжей и др.) в самороднометалльном минерагенезе в различных средах [10–12], мы полагаем, что в КМК ключевую роль в кристаллогенезисе основной массы акцессорных минералов благородных металлов и их элементов-спутников играют биогеохимические процессы.

Полученные данные могут указывать на то, что формирование золотой минерализации в условиях гидрогенного железомарганцевого минералообразования, возможно, осуществлялось, за счет поставки золота гидротермальными растворами в периоды вулканотектонических активизаций тихоокеанской плиты, а отложение его металлических фаз, с большой долей вероятности, является следствием биоминерализации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-17-00015, <https://rscf.ru/project/18-17-00015/>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harris R.C., Crocket J.H., Stainton M. Palladium, iridium and gold in deep

- sea manganese nodules // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1968. V. 32 (10). P. 1049–1056.
2. Keys R.R., Scott R.B. Precious metals in ocean-ridge basalts: implications for basalts as a source rock for gold mineralization // *Econ. Geol.* 1976. V. 71 (4). P. 705–720.
  3. Bolton B., Ostwald J., Monzier M. Precious metals in ferromanganese crusts from the south-west Pacific // *Nature*. 1986. V. 320. P. 518–520.
  4. Асавин А.М., Аникеева Л.И., Казакова и др. Распределение редких элементов и платиноидов в слоистых железомарганцевых корках // *Геохимия*. 2008. №12. С. 1251–1279.
  5. Чурсанов Ю.В., Старовойтов А.В. Атомно-абсорбционное определение золота в анализаторе с электротермической атомизацией и предварительным выделением соосаждением с теллуrom // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: химия*. 2013 № 15. С. 18–24.
  6. Kenison Falkner K., Edmond J. M. Gold in seawater // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1990. V. 98 (2). P. 208–221.
  7. Hein J.R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T.A. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources // *Ore Geol. Rev.* 2013. V. 51. P. 1–14.
  8. Мельников М. Е., Плетнев С. П, Анохин В.М. и др. Вулканические постройки на гайотах Магеллановых гор (Тихий океан) // *Тихоокеанская геология*. 2016. Т. 35. № 6. С. 46–53.
  9. Мирлин Е.Г., Лыгина Т.И., Асавин А.М., Чесалова Е.И. Вулкано-тектоническая активность океанской литосферы в восточном секторе Тихого океана // *Океанологические исследования*. 2019. Т. 47. № 1. С. 198–222.
  10. Павлова Л.М., Шумилова Л.П., Радомская В.И. и др. Биосорбция химических элементов из многокомпонентных растворов биомассой микроскопических грибов // *ДАН*. 2019. Т. 488. № 4. С. 425–428.
  11. Reith F., Rogers S.L., McPhail D.C., Webb D. Biomineralization of Gold: Biofilms on Bacterioform Gold // *Science*. 2006. V. 313. P. 233–236.
  12. Shuster J., Reith F. Reflecting on Gold Geomicrobiology Research: Thoughts and Considerations for Future Endeavors // *Minerals*. 2018. V. 8. P. 401.

The paper considers the distribution of Au in ferromanganese crusts formed in various geological settings. It has been shown that a possible additional source of gold in hydrogenic cobalt-rich crusts can be hydrothermal fluids produced during volcanic rejuvenated stage.



**Клювиткин А.А., Кравчишина М.Д., Боев А.Г.**

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

**Вертикальные потоки осадочного вещества на гидротермальных полях южной части хребта Мона по данным краткосрочной постановки АГОС в 2019 г.**

**Klyuvitkin A.A., Kravchishina M.D., Boev A.G.**

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

**Vertical particle fluxes at southern part of the Mohns Ridge according to ADOS short-time deployment in 2019**

Ключевые слова: седиментационные ловушки, осадочное вещество, вертикальный поток, гидротермальный плюм.

Обсуждаются первые результаты исследований вертикальных потоков осадочного вещества в гидротермальной седиментосистеме субполярного участка Срединно-Атлантического хребта под влиянием гидродинамических факторов, воздействующих на распространение гидротермального плюма.

Наиболее эффективные проявления гидротермальной активности в океане – это высокотемпературные источники растворов и газов. Так называемые черные и белые курильщики создают насыщенные частицами плюмы, поднимающиеся на сотни метров над морским дном [1]. Изучение гидротермальных плюмов в настоящее время – это важная составляющая океанологических исследований в силу значительного влияния высокотемпературных флюидов на баланс химических элементов в океане. Цель данной работы – оценить потоки вещества и состав оседающих частиц в гидротермальной седиментосистеме южной части хр. Мона под влиянием гидродинамических факторов, воздействующих на распространение гидротермального плюма.

Гидротермальные проявления в южной части хр. Мона были открыты в экспедиции BIODEEP-05 норвежского научно-исследовательского судна «G.O. Sars» в 2005 г. Исследования развивались в последующих экспедициях в разных направлениях. Но прямой сбор осаждающегося вещества гидротермальных плюмов с помощью седиментационных ловушек в этом районе выполнен нами впервые.

Краткосрочная постановка автоматической глубоководной седиментационной обсерватории (АГОС) с седиментационными ловушками (СЛ) проводилась в 75-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» в начале лета 4–8 июня 2019 г. на гидротермальных полях Троллвегген и Сория Мория (рис. 1). Использованы малые цилиндрические СЛ МСЛ-110. Пробосборники заполнялись фильтратом морской воды с горизонта постановки. Для регистрации параметров среды на придонном горизонте

АГОС-1 были установлены акустический измеритель течения Nortek Aquadopp и CTD-профилограф SBE37, а на двух нижних горизонтах АГОС-2 – термографы RBRduet. Перед постановкой и после подъема АГОС выполнены CTD-зондирования судовым комплексом SBE911plus.

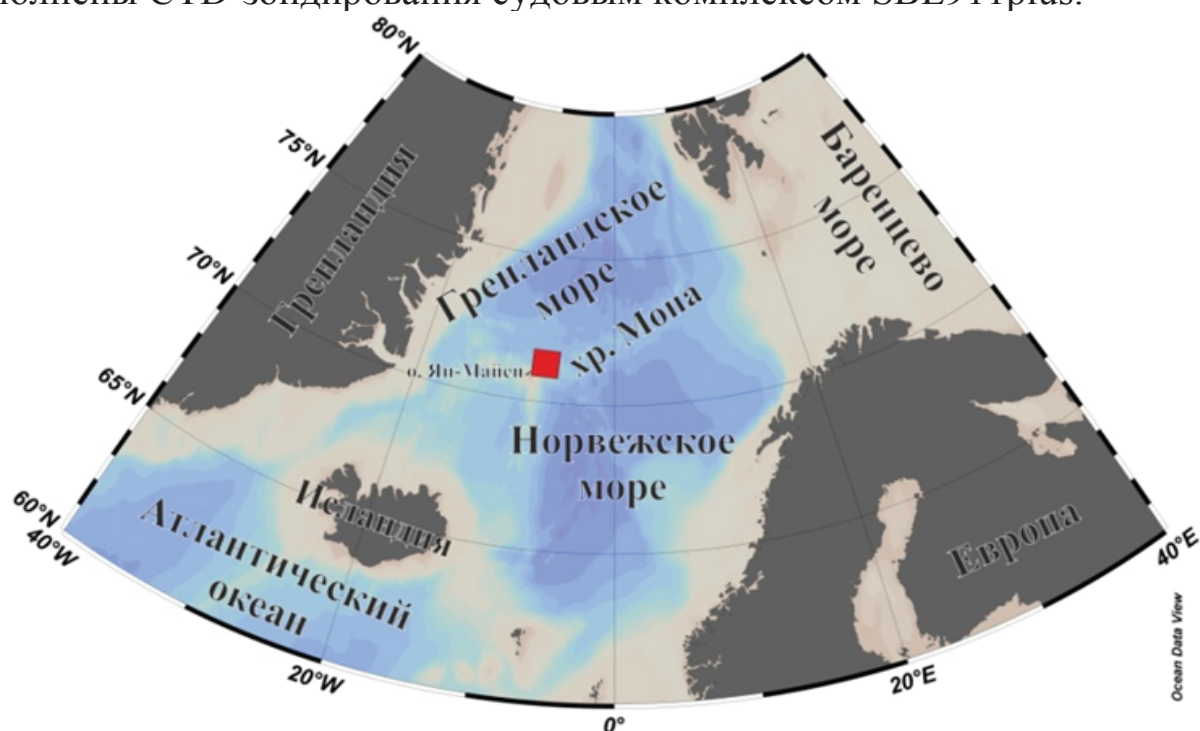


Рис. 1. Карта-схема района исследования.

В ловушечном материале определено содержание Si и Al фотоколориметрическим методом (аналитик Е.О. Золотых) и органического ( $C_{\text{орг}}$ ) и карбонатного ( $C_{\text{карб}}$ ) углерода методом кулонометрического титрования на анализаторе углерода АН-7529 (аналитик Л.В. Демина). Рассчитано содержание  $\text{CaCO}_3$ , литогенного вещества (ЛВ), и биогенного кремнезема ( $\text{SiO}_{2\text{био}}$ ). Состав частиц изучен с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) VEGA-3sem TESCAN с системой рентгеноспектрального микроанализа Oxford INCA Energy 350.

Температурный фон в придонных слоях (до 100 м от дна) составил  $-0.13 \div -0.12^\circ\text{C}$  для поля Троллвегген и  $-0.26 \div -0.13^\circ\text{C}$  для поля Сориа Мория. CTD-зондирования выявили у дна положительные температурные аномалии амплитудой  $0.64^\circ\text{C}$  на первом и  $2.49^\circ\text{C}$  на втором поле соответственно.

В придонном слое поля Троллвегген зафиксирован перенос вод в северо-восточном направлении (рис. 2), что практически совпадает с пространственной ориентацией рифтовой долины в зоне исследования. При этом движение воды носило возвратно-поступательный характер с полусуточным приливным циклом. Скорости течения изменялись от 0.3 до 18.7 см/с, в среднем 6.1 см/с. В придонном горизонте зафиксированы многочисленные, хаотично возникающие, кратковременные положительные аномалии температуры амплитудой до  $0.86^\circ\text{C}$ . К этим же пикам привязаны минимумы концентраций растворенного  $\text{O}_2$ , а также максимумы коэффициента обратного рассеяния звука взвесью. Очевидно, что ловушки

в придонном горизонте на поле Троллвегген попадали в область влияния гидротермального плюма, что и было целью постановки.

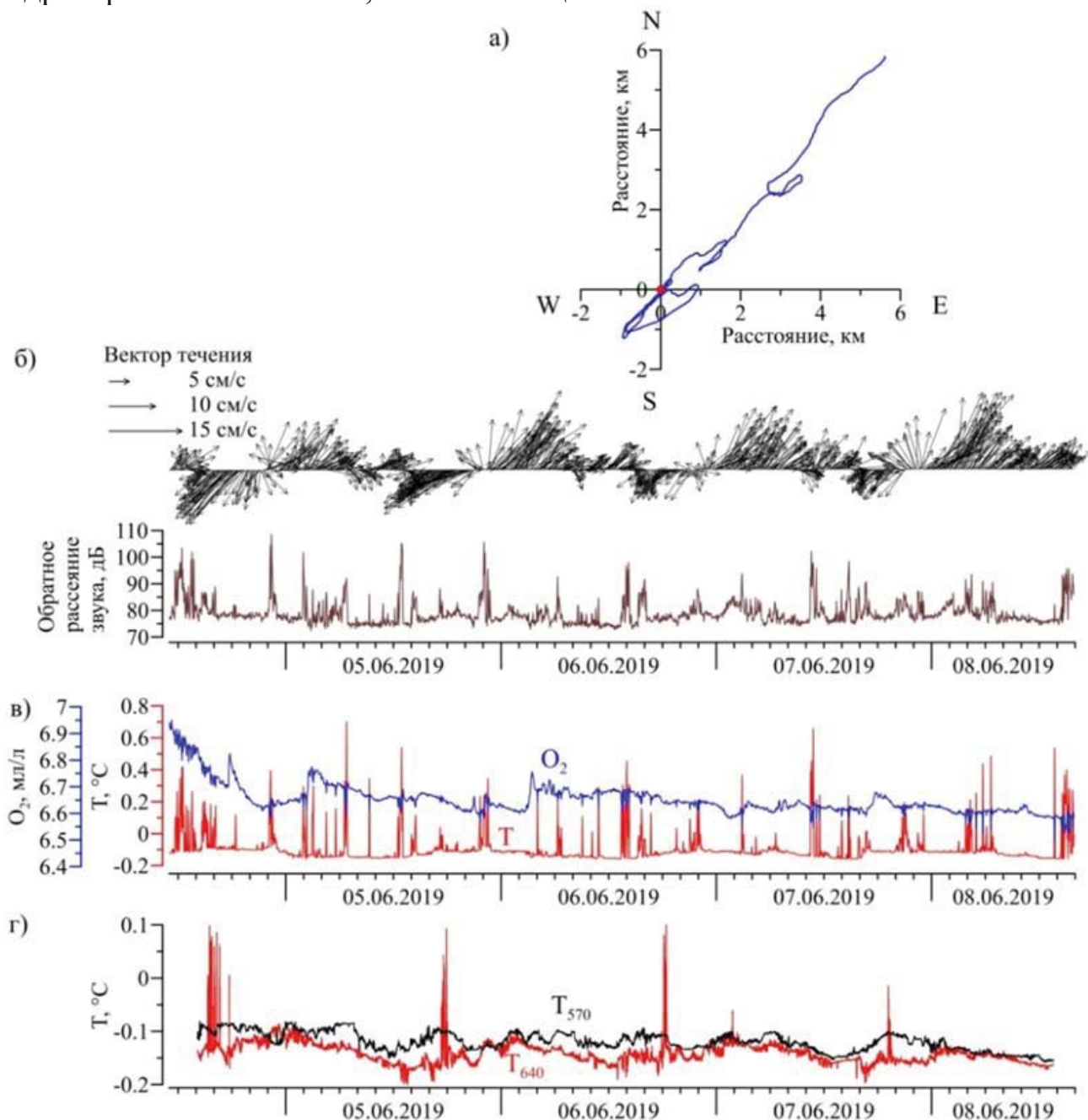


Рис. 2. Параметры водной толщи в точках постановки АГОС: прогрессивная векторная диаграмма течения (а), вектор течения и обратное рассеяние звука взвесью на поле Троллвегген (б), температура (Т) и растворенный кислород ( $O_2$ ) на поле Троллвегген (в), температура на придонном (Т640) и следующем от дна (Т570) горизонте на поле Сория Мориа (г).

В придонном слое на поле Сория Мориа также зафиксированы пики температуры, но с гораздо меньшей амплитудой ( $\sim 0.25^\circ\text{C}$ ). Повышение температуры отмечалось 1 раз в сутки и было привязано к фазе прилива. На следующем горизонте от дна (570 м) подобные температурные аномалии не обнаружены, т.е. вблизи источника гидротермальный плюм распространяется в субгоризонтальном направлении в 10–30 м от дна, что также подтверждено STD-зондированиями.

Максимум потока осадочного вещества ( $279 \text{ мг/м}^2/\text{сут}$ ) выявлен на горизонте 150 м на поле Троллвегген. Глубже, с 270 м до дна, потоки варьировали в пределах  $85\text{--}130 \text{ мг/м}^2/\text{сут}$ . Минимум потоков зафиксирован в промежуточном слое 450–570 м на обеих АГОС. Выявлено небольшое увеличение потоков в придонном слое.

Полученные значения потоков, в целом, несколько выше, чем в среднем для изучаемого региона. В период работы АГОС наблюдалось цветение микроводорослей, что подтверждается высокими концентрациями хлорофилла «а» в поверхностном слое (до  $5.4 \text{ мг/л}$ ) и высоким потоком хлорина на подповерхностном горизонте АГОС-1.

Потоки частиц в придонном слое исследованного полигона намного ниже, чем на гидротермальных полях Срединно-Атлантического хребта  $25\text{--}40^\circ \text{ с.ш.}$  Потоки вещества значительно варьируют на разных гидротермальных полях, но все они превышают таковые величины, полученные на полях Троллвегген и Сория Мориа [2–4].

Таким образом, интенсивность гидротермальных проявлений изученных нами полей и влияние гидротермального плюма на водную среду существенно ниже, чем на других известных гидротермальных полях САХ, что отмечалось ранее [5].

По значению вертикальных потоков частиц поля Троллвегген и Сория Мориа наиболее близки к полю Лаки Страйк. Ранее было показано также сходство этих полей по составу донных осадков [5].

В составе осаждающегося материала преобладало биогенное вещество ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{C}_{\text{орг}}$ ,  $\text{SiO}_{2\text{био}}$ ), достигая в верхнем слое АГОС-1 (150 м)  $\sim 99\%$ .  $\text{C}_{\text{орг}}$  варьировал от  $19\%$  до  $40\%$  с максимумом в подповерхностных горизонтах. Отмечено практически постоянное во всей водной толще высокое содержание биогенного кремнезема ( $22.5\text{--}28.7\%$ ), при этом максимум потока  $\text{SiO}_{2\text{био}}$  приурочен к подповерхностным и достигает  $69.3 \text{ мг/м}^2/\text{сут}$ . Максимум  $\text{CaCO}_3$  в потоке также выявлен в подповерхностных горизонтах. Поток ЛВ возрастает ниже эвфотического слоя и остается практически неизменным ( $13.6\text{--}19.7 \text{ мг/м}^2/\text{сут}$ ) от 270 м до дна на обеих станциях, составляя  $12.8\text{--}21.8\%$  вещества в ловушках.

Придонные горизонты, подверженные влиянию поставки вещества из высокотемпературных гидротермальных флюидов, по соотношению основных макрокомпонент потока явно не выделяются. Обращает на себя внимание только незначительное уменьшение содержания в потоке основного маркера ЛВ Al на  $13\text{--}22\%$  от вышележащего горизонта, при том, что суммарный поток не уменьшается, а даже возрастает на  $15\text{--}20\%$ . Очевидно, увеличение потока происходит все-таки за счет поставки гидротермального материала, имеющего состав, отличный от среднего для верхнего слоя земной коры, на основании которого обычно рассчитывается содержание ЛВ во взвеси.

По данным СЭМ во всей толще воды, кроме придонных горизонтов

обоих полей, преобладало биогенное вещество и частицы породообразующих минералов пелитовой и мелкоалевритовой размерности.

В придонном горизонте поля Троллвегген выявлено значительное количество минералов гидротермального генезиса. Преобладают крупные, до 140 мкм, кристаллиты гипса, сформированные в результате свободного роста. Микрорезисталлиты барита содержат значительную изоморфную примесь Sr. Барит образует минеральную ассоциацию и сростки с сульфидами Fe, Cu, Zn. Сульфидные минералы формируют пористые почковидные массы с размерами отдельных сферолитов <0.5 мкм, и только пирит образует правильные октаэдры и кубоктаэдры размером до 3 мкм. Обнаружены волокнистые агрегаты (нити и сферы) аморфного кремнезема с примесью Fe и Ca, часто закрученные в спирали.

Минеральное вещество придонного горизонта поля Сориа Мория представлено частицами глинистых минералов, единичными частицами породообразующих минералов, стекловидными нитями, сростками кристаллов барита и сульфидами Fe, Cu, Zn. Сульфидные минералы представлены хорошо окристаллизованными октаэдрами пирита и сфалерита до 6 мкм, а также фазами сложного состава в форме дендритов и сплошных масс. Главное отличие между двумя полями – полное отсутствие на поле Сориа Мория кристаллитов гипса и более низкое содержание агрегатов аморфного кремнезема.

Авторы благодарят экипаж и научный состав НИС «Академик Мстислав Келдыш» за помощь в экспедиции, а также проф. А.Ю. Леин за помощь в постановке научных задач и обсуждении результатов исследования.

Сбор и анализ проб выполнены при финансовой поддержке РФФ, проект № 20-17-00157. Работа АГОС обеспечена грантом РФФИ № 19-05-00787.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисицын А.П. // Мировой океан. Т. II. М.: Научный мир, 2014. С. 331–571.
2. Khripounoff A., Comtet T., Vangriesheim A., Crassous P. // J. of Marine Systems. 2000. V. 25. № 2. P. 101–118.
3. Khripounoff A., Vangriesheim A., Crassous P. et al. // Journal of Marine Research. 2001. V. 59. № 4. P. 633–656.
4. Lukashin V.N., Rusakov V.Y., Lisitzin A.P. et al. // Exploration and Mining Geology. 1999. V. 8. № 3–4. P. 341–353.
5. Кравчишина М.Д., Леин А.Ю., Боев А.Г. и др. // Океанология. 2019. Т. 59. № 6. С. 1039–1057.

The first results of vertical particle flux studies in the hydrothermal sediment system of the subpolar area of the Mid-Atlantic Ridge under the influence of hydrodynamic factors affecting the propagation of the hydrothermal plume are discussed.

**Козина Н.В., Рейхард Л.Е., Ключиткин А.А.**

(<sup>1</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: kozina\_nina@bk.ru)

**Аутигенные карбонатные образования в районе метановых сипов в желобе Стурфьорд (Баренцево море)**

**Kozina N.V., Reykhard L.E., Klyuvitkin A.A.**

(<sup>1</sup>Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

**Autigenic carbonate formations in the area of methane seeps in the Sturfjord trench (Barents Sea)**

Ключевые слова: аутигенные карбонаты, донные отложения, Баренцево море, сипы, минеральный состав, фрамбоидальный пирит, геохимические исследования

Исследованы карбонатные образования в донных отложениях на западной континентальной окраине Баренцева моря в районе желоба Стурфьорда. Проведены литолого-минералогические и геохимические исследования карбонатных образований и вмещающих осадков. Установлено, что карбонатные образования сложены преимущественно аутигенными карбонатными минералами (Mg-кальцитом, арагонитом, сидеритом, доломитом).

Проявления метановых газово-флюидных высачиваний наблюдаются на шельфах и континентальных склонах внутренних и окраинных морей по всему миру, в том числе и арктических морях [1–6]. Зоны разгрузки метановых газово-флюидных высачиваний обычно сопровождаются специфической геохимической обстановкой придонных и поровых вод осадков, благоприятствующей процессам аутигенного минералообразования [4]. С большинством из известных проявлений метановых сипов связано формирование в толще осадков (реже – на поверхности морского дна) карбонатной минерализации, при этом основным источником углерода является микробное окисление метана. Во многих случаях карбонатная минерализация ассоциирует с газогидратами метана [4]. Значительно реже встречаются холодные газово-флюидные потоки, несущие наряду с метаном также другие химические компоненты. [4]. В частности, находки аутигенных карбонатных образований являются важными для восстановления условий седиментации и осадконакопления в арктических морях. Как известно, аутигенные минералы являются основными индикаторами среды, в которой происходило формирование отложений, а также процессов преобразования осадков [1–3, 7].

В настоящей работе представлены результаты литолого-минералогических и геохимических исследований коркоподобных образований, представленных аутигенными карбонатами, и вмещающих их донных осадков из зоны выходов метаносодержащих растворов и газовых струй из осадочных толщ (холодные метановые сипы) в желобе Стурфьорд

(Баренцево море).

Материалом для исследования послужили донные осадки, отобранные на западной континентальной окраине Баренцева моря в районе желоба Стурфьорда (80-й рейс НИС «Академик Мстислав Келдыш», 2018 г.) (рис. 1а) [8–9]. Отбор донных осадков был выполнен мультикорером на станции 6841 в местах выходов метансодержащих растворов и газовых струй из осадочных толщ (холодные метановые сипы) в желобе Стурфьорд. Длина колонки составила 26 см, отбор проб донных осадков для аналитических исследований производился через каждый 1 см.

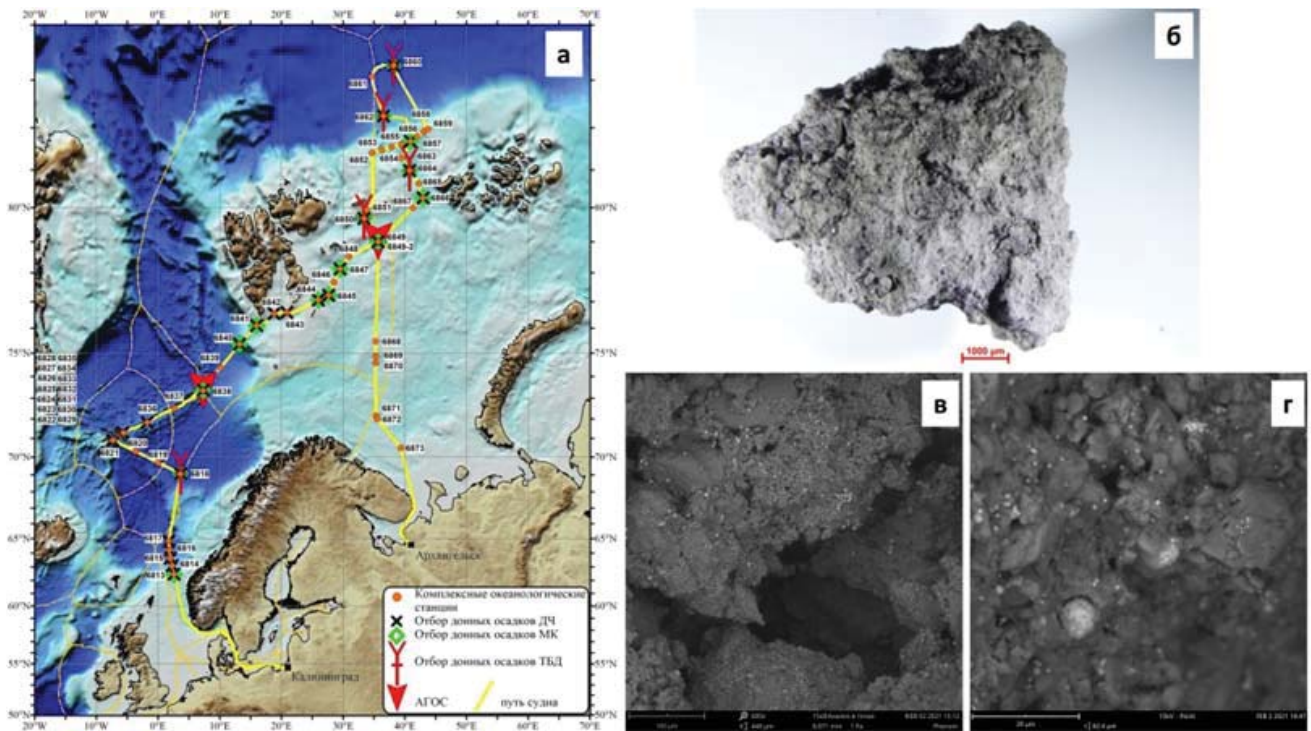


Рис. 1. а) Карта места отбора проб, б) карбонатное образование (интервал 15–16 см, ст. 6841), в–г) микрофотографии свежих сколов карбонатных образований: фрамбоидальный пирит в Mg-кальцитовом цементе, кристаллы Mg-кальцита, обломочные зерна кварца.

Литологическое описание осадка проводилось по методике принятой в ИО РАН [10]. Цвета осадка определяли с помощью каталога «Munsell soil color book», 2012. Минералогические исследования выполнялись комплексом методов: методом оптической микроскопии с помощью стереомикроскопа Nikon SMZ25; методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в сочетании с энерго-дисперсионной спектроскопией (ЭДС) на сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX с интегрированным детектором ЭДС; методом рентгеновской дифракции (РД) на рентгеновском дифрактометре «MiniFlex 600». Геохимические исследования были выполнены методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Осадки, отобранные мультикорером, представлены алевроитопелитовыми илами с большим количеством погонофор и их трубок.

Верхний слой осадка (0–1 см) – окисленный, алевроито-пелитовый ил темно-серовато-коричневого цвета (2.5Y/3/2), интервал 1–2 см представлен переходным слоем, а с 2 см отложения представлены восстановленными алевроито-пелитовыми илами темно-оливково-серого цвета (5Y/3/2) с примазками и микропрослоями гидротроилита. Во всей толще осадка присутствует сильный запах сероводорода.

С глубины 2 см в отложениях были обнаружены карбонатные коркоподобные образования (корки) различных оттенков серого цвета (от светло-серого до темно-серого), плотные, крепко сцементированные, размером от 0.5 до 4.5 см. Во всех корках отмечаются пустоты в виде каверн. В составе карбонатных корок отмечается обломочный материал, представленный кварцем и полевыми шпатами.

По данным микроскопических исследований, уточненных по результатам РД, минеральный состав вмещающих донных осадков представлен главным образом кварцем (42–60%), полевыми шпатами (плагиоклазом – до 14% и калиевым полевым шпатом (кпш) – до 9%) и глинистыми минералами (гидрослюда – до 13%, каолинитом – до 9%, хлоритом – до 3%, смешаннослойные минералы – до 3%). В осадках наблюдается высокое содержание аутигенных минералов групп карбонатов (Mg-кальцит – до 20%, доломит – до 6%, сидерит – до 3%, кальцит – до 3%), сульфатов (гипс – до 6%), сульфидов (пирит – до 2%) и гидроокислов железа (гетит – до 5%).

Минеральный состав карбонатных корок по данным РД представлен преимущественно Mg-кальцитом (до 78%). Содержание арагонита достигает 5%, сидерита – до 4%, доломита – до 1%. Содержание сульфидов, представленных пиритом, достигает 6%.

Методом СЭМ подтверждено, что состав цемента карбонатных корок представлен главным образом Mg-кальцитом, как в виде кристаллов, так и в виде сплошной волокнистой массы. В поровом пространстве корок развиваются призматические кристаллы арагонита. В качестве включений в цементе присутствуют фрамбоиды и скопления кристаллитов пирита (рис. 1 в-г).

Геохимические исследования показали, что содержание MgO в карбонатных образованиях варьирует в пределах 3.7–4.0%, CaO – 25.0–34.3%.

В результате проведенных исследований карбонатных образований и вмещающих осадков, отобранных в месте выходов холодных метановых сипов, установлено, что карбонатные образования сложены главным образом аутигенными карбонатами (Mg-кальцитом, арагонитом, сидеритом, доломитом). Выявленные в корках включения аутигенного фрамбоидального пирита, по всей видимости, образовывались в парагенезе с Mg-кальцитом.

Дальнейшие исследования позволят установить механизмы и условия



образования аутигенных коркоподобных образований.

Авторы выражают благодарность организатору экспедиционных работ Кравчишиной М.Д., капитану и экипажу НИС «Академик Мстислав Келдыш», Новичковой Е.А., Малафееву Г.В., Исаченко С.М. и всему научному составу за помощь в проведении экспедиции, Косорукову В.Л. и Карандашеву В.К. за участие в выполнении аналитических исследований.

Минералогические исследования выполнены в рамках государственного задания ИО РАН (тема № 0128-2021-0006); экспедиционные исследования, отбор и обработка проб, первичные аналитические исследования проведены за счет гранта РФФИ № 20-17-00157; часть экспедиционных исследований и геохимические исследования проведены за счет гранта РФФИ № 19-77-00015.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кравчишина М. Д., Леин А. Ю., Саввичев А. С. и др. Аутигенный Mg-кальцит на метановом полигоне в море Лаптевых // *Океанология*. 2017. Т. 57. №1. С. 194–213.
2. Kravchishina M.D, Lein A.Yu, Flint M.V. et al. Methane-Derived Authigenic Carbonates on the Seafloor of the Laptev Sea Shelf // *Front. Mar. Sci.* 2021. V. 8. 690304. doi: 10.3389/fmars690304.
3. Леин А.Ю., Иванов М.В. Биогеохимический цикл метана в океане. М.: Наука, 2009. 576 с.
4. Деркачев А.Н., Николаева Н.А., Баранов Б.В. и др. Проявление карбонатно-баритовой минерализации в районе метановых сипов в Охотском море на западном склоне Курильской котловины // *Океанология*. 2015. Т. 55. № 3. С. 432–443.
5. Рубан А.С., Рудмин М.А., Гершелис Е.В. и др. Аутигенные минералы в донных осадках сиповых областей моря Лаптевых // *Известия Томского политехнич. университета. Инжиниринг георесурсов*. Т. 331. № 7. С. 24–36.
6. Hong W.-L., Torres M. E., Carroll J. L. et al. Seepage from an arctic shallow marine gas hydrate reservoir is insensitive to momentary ocean warming // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. 15745. doi: 10.1038/ncomms15745.
7. Kozina N.V., Reykhard L.E., Dara O.M. et al. Characteristic property of the formation of authogenic minerals in bottom sediments of the South Caspian basin under conditions of hydrogen sulfide contamination // *Oceanology*. (in print). 2021.
8. Ключиткин А.А., Новигатский А.Н., Политова Н.В. и др. Исследования Европейской Арктики в 80-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» // *Океанология*. 2021. Т. 61. № 1. С. 156–158.
9. Отчет 80-ого рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш». Т.1. Москва. 2020.
10. Безруков П.Л., Лисицын А.П. Классификация осадков современных морских водоемов // *Геологические исследования в Дальневосточных морях*. Тр. ИО АН СССР. Т. XXXII. М.: АН СССР, 1960. С. 3–14.

On the western continental margin of the Barents Sea in the area of the Sturfjord trough were studied carbonate formations in the bottom sediments. Lithological-mineralogical and geochemical studies of carbonate formations and host sediments were carried out. It was found that the carbonate formations are composed mainly of autigenic carbonate minerals (Mg-calcite, aragonite, siderite, dolomite).

# **Константинова Н.П.<sup>1</sup>, Ванштейн Б.Г.<sup>1</sup>, Ю Тронг Сон<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>«ВНИИОкеангеология», г. Санкт-Петербург, e-mail: vanshbor@mail.ru; <sup>2</sup>«Северный центр исследования морских ресурсов и окружающей среды», г. Ханой, e-mail: vtson.mgmc@gmail.com,)

## **Железомарганцевые корки на континентальном шельфе Вьетнама**

### **Konstantinova N.P.<sup>1</sup>, Vanshtein B.G.<sup>1</sup>, Vu Truong Son<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>VNIIOkeangeologia, St. Petersburg; <sup>2</sup>Northern center marine resources-environment, Hanoi)

## **Ferromanganese crusts on the continental shelf of Vietnam**

Ключевые слова: железомарганцевые корки, континентальный шельф Вьетнама

Приведена минералого-геохимическая характеристика железомарганцевых корок, отобранных на двух гайотах в ходе экспедиционных работ на континентальном шельфе Вьетнама. Анализ аналитических данных и условия залегания железомарганцевых корок указывают на их гидрогенный генезис с сильным влиянием терригенного фактора.

Интерес к океаническому железомарганцевому оруденению, проявленному преимущественно в виде гидроксидных корок и конкреций, обусловлен перспективами его промышленного освоения. Железомарганцевые корки Мирового океана могут служить источником рудных, редких и редкоземельных элементов (Co, Mn, Ni, Zr, Nb, Te, Bi, Mo, W, Pt, Th и РЗЭ), востребованных в мировой экономике, в т.ч. в высокотехнологичных ее отраслях.

Скопления корок известны в Тихом, Индийском и Атлантическом океанах. Наиболее крупные поля сосредоточены в пределах глубоководной рудной провинции северо-западной приэкваториальной зоны Тихого океана [1–3].

При этом не менее важным аспектом этих образований является их генезис, т.к. позволяет внести существенный вклад в познание железомарганцеворудного процесса в целом, и в частности, в океане.

Железомарганцевые образования были обнаружены на двух вулканических поднятиях (рисунок) в период проведения экспедиционных исследований на континентальном шельфе Вьетнама сотрудниками ФГБУ «ВНИИОкеангеология», выполняемых в рамках контрактных работ с СОК «Вьетгазпром» (2009–2010 гг.), и совместных исследований с Вьетнамскими специалистами «Северного центр исследования морских ресурсов и окружающей среды» (NCMRE) по заказу Министерства природных ресурсов и экологии Социалистической Республики Вьетнам.

Аналитические исследования включали определение минерального и химического состава корок. При изучении минерального состава

использовались оптические методы, методы электронной микроскопии, рентгенофазовый анализ (СПБГУ) и метод микрофракции электронов (института Океанологии им. П.П. Ширшова, аналитик Богданова О.Ю.). Определение рудных элементов выполнялось атомно-абсорбционным методом (ВНИИОкеангеология). В лаборатории ФГУП «ВИМС» выполнялись аналитические исследования на содержания 53-х элементов методом ИСП МС. Возраст определялся методом избыточного  $^{230}\text{Th}$  в научной лаборатории геоморфологических и палеогеографических исследований полярных регионов и Мирового океана (СПБГУ).

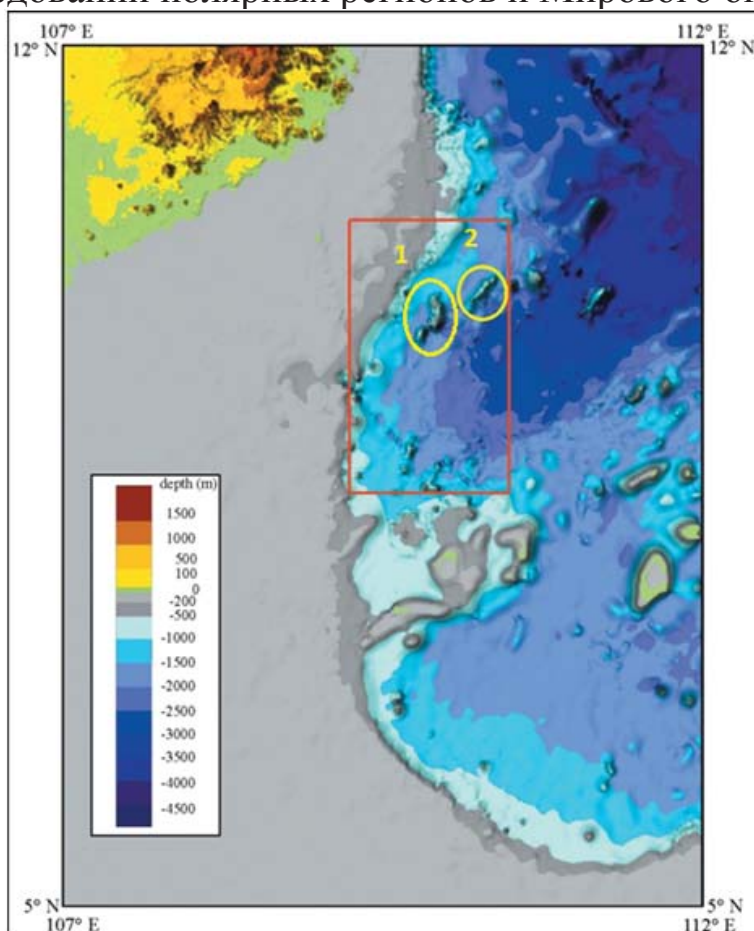


Рисунок.  
Батиметрическая карта  
исследуемой площади и  
расположение гайотов,  
где проводилось  
драгирование. 1 –  
вулканическое поднятие  
1; 2 – вулканическое  
поднятия 2

В результате проведенных исследований было показано, что основная масса изученных железомарганцевых образований континентального шельфа Вьетнама представлена срастаниями мелкодисперсных слабокристаллизованных оксидов и гидроксидов железа и марганца в тесном срастании друг с другом. Наиболее распространенные марганцевые фазы представлены слоистыми и псевдослоистыми оксидами марганца: вернадитом, бузеритом I, смешаннослойным асболан-бузеритом и бернесситом. Среди гидроксидов железа наиболее часто встречается гетит, в меньших количествах присутствуют Mn-фероксигит и Fe-X фаза, представляющая собой сростки ультратонких структурных фрагментов лепидокрокита и гематита с неупорядоченной общей структурой.

Химический состав анализируемых образцов характеризуется пониженными значениями всех рудных элементов и марганцевого модуля

по отношению к корковым образованиям наиболее перспективных площадей их распространения в пределах Тихого океана. По характеру изменения средних значений содержаний основных рудных и редкоземельных элементов, а также железомарганцевого модуля исследуемые морфотипы образуют единых генетический ряд: субстрат, пропитанный гидроокислами железа и марганца → конкреции → корки. В этом направлении происходит закономерное увеличение средних значений Fe, Cu, Co, Ni, а также Zn и Pb.

С точки зрения генезиса железомарганцевых образований наибольший интерес представляет рассмотрение изменчивости содержаний группы редкоземельных элементов (РЗЭ). Изученные ЖМО характеризуются пониженными значениями суммы РЗЭ, среднее значение которого составляет 0,077 %, что в два раза ниже по отношению к пелагическим гидрогенным корковым образованиям из других районов Мирового океана, залегающих в том же интервале глубин, что и изученные ЖМО (700-1000 м). Во всех образцах фиксируется отчетливая Се-аномалия, среднее значение которой составляет 2,74. Эти данные, а также среднее значение отношения ЛРЗЭ/ТРЗЭ (0,82) соответствуют значениям для нефосфатизированных пелагических гидрогенных железомарганцевых корок, приводимых в работе А.Б Дубинина [4]. Как и в случае пелагических гидрогенных корок, в анализируемых образцах отмечается линейная зависимость между трехвалентными РЗЭ и содержанием железа.

Таким образом, анализ данных по вещественному составу и условиям залегания ЖМО Южно-Китайского моря свидетельствует об их преимущественно гидрогенном происхождении с сильным влиянием терригенного фактора.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев С.И., Аникеева Л.И., Казакова В.Е., Александров П.А., Задорнов М.М., Кузнецов В.Ю., Петухов С.И., Куликов Н.Н., Торохов М.П., Черномордик А.Б., Бурский А.З. Кобальтбогатые руды Мирового океана. Санкт-Петербург: ФГУП ВНИИОкеангеология, 2002.
2. Мельников М.Е. Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик: ФГУПП ГНЦ «Южморгеология», 2005. 230 с.
3. Hein J.R., Koschinsky A. Deep-Ocean Ferromanganese Crusts and Nodules // Treatise on Geochemistry. 2014. P. 273–291.
4. Дубинин А.В., Успенская Т.Ю., Гавриленко Г.М., Рашидов В.А. Геохимия и проблемы генезиса железомарганцевых образований островных дуг западной части Тихого океана // Геохимия. 2008. № 12. С. 1280–1303.

Mineralogical and geochemical characteristics of ferromanganese crusts from two guyots of the Vietnam's continental shelf are presented. Analytical data and occurrence conditions of ferromanganese crusts indicate their hydrogenic genesis with a strong influence of the terrigenous factor.

**Лыгина Т.И.**

(АО «Южморгеология», г. Геленджик, e-mail: lygina\_52@mail.ru)

**Возрастные характеристики внутриплитных  
вулканических построек центральной части зоны  
Кларион–Клиппертон**

**Lygina T.I.**

(JSC «Yuzhmorgeologiya», Gelendzhik)

**Age characteristics of intraplate volcanic structures in the  
central part of the Clarion–Clipperton fracture zone**

Ключевые слова: базальты, вулканические постройки, абсолютный возраст, зона Кларион–липпертон, Тихий океан

Данные, полученные по результатам K/Ar датировок образцов базальтов вулканических построек, свидетельствуют о многоэтапности вулканической деятельности во внутриплитных условиях центральной части зоны Кларион–Клиппертон и наиболее широком ее проявлении на ранне-среднемиоценовом этапе.

Проблема природы и самого существования гидротермальной и вулканотектонической активности во внутриплитной геодинамической обстановке до сих пор остается дискуссионной. Признаки внутриплитной эндогенной активности неоднократно обнаруживались на площади зоны Кларион–Клиппертон (ЗКК) начиная с конца 70-х годов прошлого века, в том числе и по результатам работ ГНЦ «Южморгеология» [1–4].

Новые свидетельства вулканотектонической активности океанического дна получены в последние годы на площади Российского разведочного района (РРР-ЖМК, площадь 75 тыс. км<sup>2</sup>, расположен в центральной части ЗКК), в результате широкомасштабных комплексных геолого-геофизических работ, направленных на разведку Российского месторождения железомарганцевых конкреций и включающих батиметрические съемки набортными и придонными многолучевыми эхолотами, гидролокацию бокового обзора, акустическое профилирование, фототелевизионную профильную съемку и донное опробование различными пробоотборниками.

На этом сравнительно небольшом участке дна закартировано множество разноранговых вулканических построек центрального типа высотой от сотни до полутора тысяч метров (максимальная зарегистрированная в РРР-ЖМК высота одной из гор составляет 1430 м), с поперечными размерами в основании до 15 км. Среди построек имеются одновершинные вулканы и многовершинные вулканические массивы. Вулканы образуют цепочки, вытянутые в направлении, параллельном простиранию основных трансформных разломов Кларион и Клиппертон (ВСВ направление). В то же время в ориентации длинных осей массивов и вулканических цепочек

просматривается субмеридиональное направление, соответствующее простирацию структур локального рельефа (рис. 1).

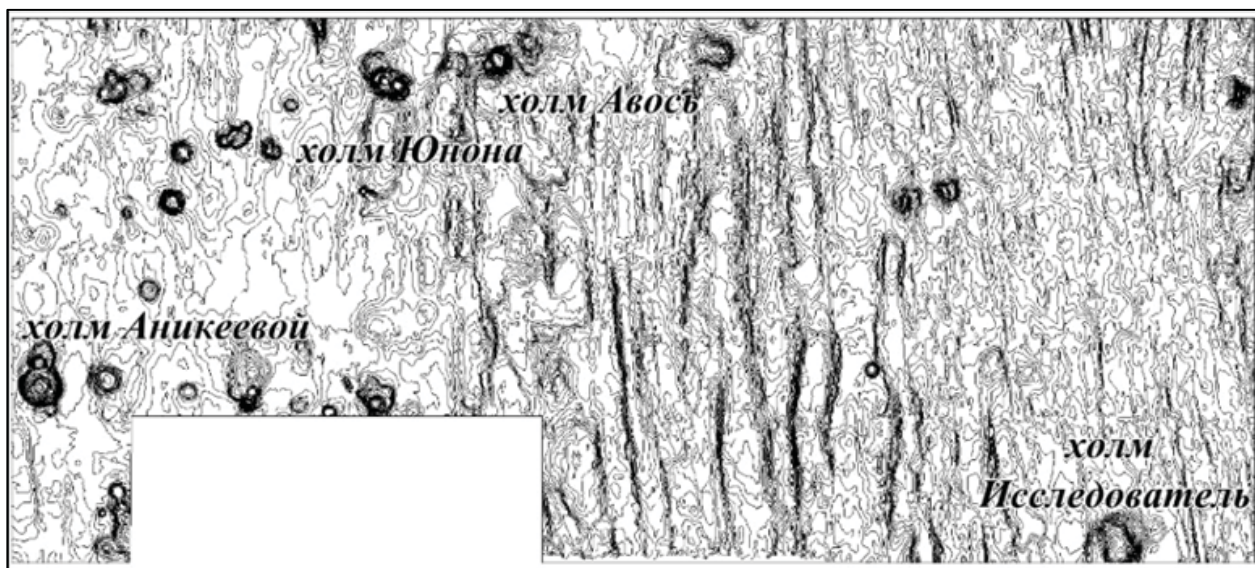


Рис. 1. Вулканические постройки на участке РРР-ЖМК площадью 14000 км<sup>2</sup> (приведенные названия построек зарегистрированы и утверждены международными организациями Intergovernmental Oceanographic Commission of UNESCO (IOC) и International Hydrographic Organisation (ИНО) на XXIV и XXV заседаниях GEBCO в 2011 и 2012 годах)

В верхней части ряда вулканов обнаружены кратеры или кальдеры, заполненные осадками. В вершинной части большинства построек осадки отсутствуют, что свидетельствует об относительной молодости этих вулканов. На вершинах других построек на вулканитах залегает осадочная толща, сложенная карбонатными и глинистыми породами мощностью в несколько десятков метров. Карбонатный состав нижней части осадочной толщи установлен по характеру волновой картины на геоакустических профилях (сейсмоакустический комплекс ВСД) и подтвержден результатами опробования трубками и дночерпателями. Геологический возраст карбонатов определен в интервале от среднего эоцена до позднего олигоцена, что свидетельствует об относительной древности этих построек.

Вулканические постройки размещены по площади района неравномерно (рис. 1). На рисунке представлен участок площадью 14 000 км<sup>2</sup>, на котором обнаружено 54 конусообразные постройки высотой от 100 до 700 м, что соответствует плотности размещения построек в среднем 1 вулкан/260 км<sup>2</sup>. При этом большая часть вулканов сконцентрирована в западной части рассматриваемого участка, связанной с вершинной поверхностью крупного регионального поднятия Восточное (ВРП): здесь на площади 4 250 км<sup>2</sup> закартировано 36 построек, что соответствует плотности 1 вулкан /118 км<sup>2</sup>. На остальной площади участка (9750 км<sup>2</sup>), связанной с восточным склоном ВРП, обнаружено всего 18 построек, которые размещены с гораздо меньшей плотностью: 1 вулкан/541 км<sup>2</sup>.

Внутри участка с наиболее плотным размещением вулканических построек эти структуры распространены также неравномерно. Примером могут служить два смежных участка ВРП площадью 813 и 480 км<sup>2</sup>, детально изученных работами разведочной стадии (рис. 2).

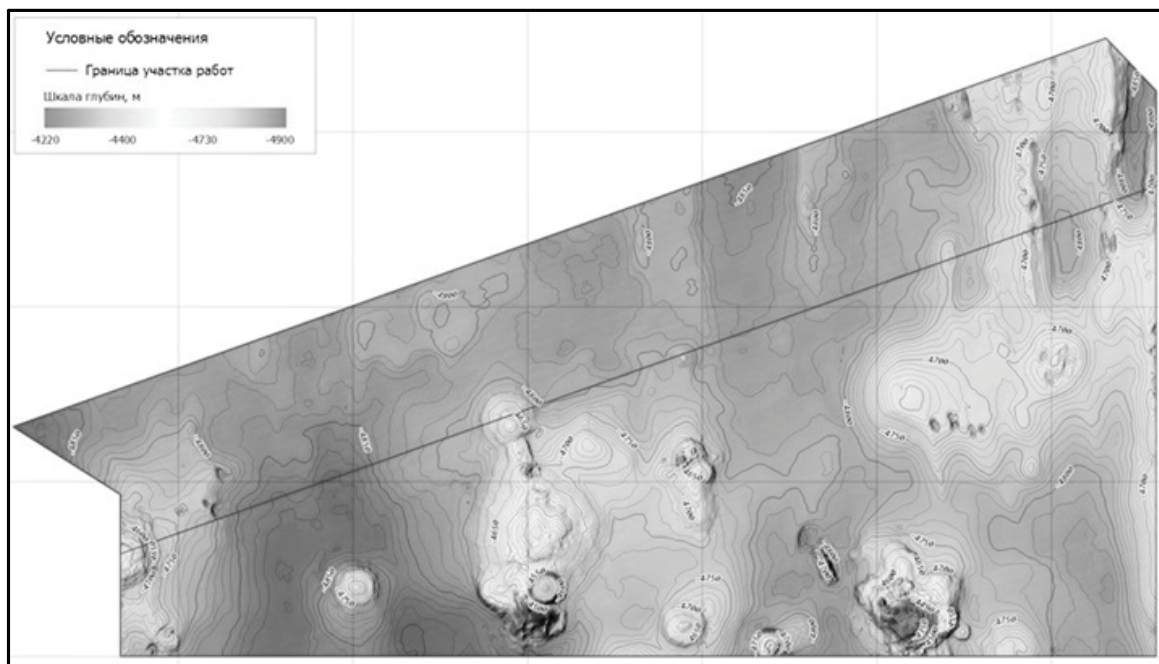


Рис. 2. Вулканические постройки на участке общей площадью 1293 км<sup>2</sup>

На южном участке площадью 813 км<sup>2</sup> по результатам разведочных работ закартировано 9 вулканических построек высотой от 100 до 600 м, что соответствует плотности 1 вулкан/90 км<sup>2</sup>. В число этих построек входят 8 одиночно стоящих вулканов и один сложно построенный вулканический массив, вытянутый в субмеридиональном направлении на 15 км при ширине до 7 км и состоящий из пяти разновеликих и разновозрастных построек, расположенных на едином основании. Одиночно стоящие вулканы размером от 1 до 6.5 км в поперечнике, в основном, имеют конусообразную, изометричную в плане или более сложную форму. Постройки, осложняющие многовершинный вулканический массив, также имеют разные размеры (от 1 до 4 км в поперечнике) и еще более разнообразную форму: среди них выделяются два островершинных вулкана правильной конусообразной формы, плосковершинная постройка, имеющая форму усеченного конуса и увенчанная на вершинной поверхности острым пиком, крупная плосковершинная постройка, вытянутая в субмеридиональном направлении, с соотношением осей 1:1.6, и наиболее высокая и сложнопостроенная хребтообразная постройка многоугольной формы, осложненная пятью отрогами и слегка вытянутая в ЗСЗ направлении. На трех вулканах, расположенных в северной части массива, зафиксирована осадочная толща мощностью до 85 м; на двух южных постройках осадки отсутствуют, что говорит об их относительной молодости. В отличие от южного полигона, северный участок площадью 480 км<sup>2</sup> представлен



плоской равниной, не осложненной вулканическими постройками (рис. 2).

Наряду с относительно крупными вулканами на площади РРР-ЖМК выявлено широкое распространение более мелких магматогенных структур, представляющих собой штоки и непротяженные линейные тела типа даек, также сложенные базальтовыми породами. Большой частью высота этих тел не превышает 50 м (иногда до 100 м); диаметр штоков или поперечные размеры линейных тел составляют сотни метров, протяженность до 1–2 км. Эти структуры, обнаруженные в разных структурно-геоморфологических обстановках, наиболее часто приурочены к дизъюнктивным границам морфотектонических структур. Некоторые из штоков располагаются внутри воронкообразных врезов, сформировавшихся в карбонатных породах над магматическими внедрениями базальтового состава [4].

Вулканическая природа и крупных построек, и мелких структур подтверждена результатами геологического опробования – все изученные постройки сложены нормально- и умеренно-щелочными базальтами.

Для 30 структур на материале 63 образцов определен абсолютный возраст базальтов К-Аг методом (аналитик А.В. Лебедев) (рис. 3).

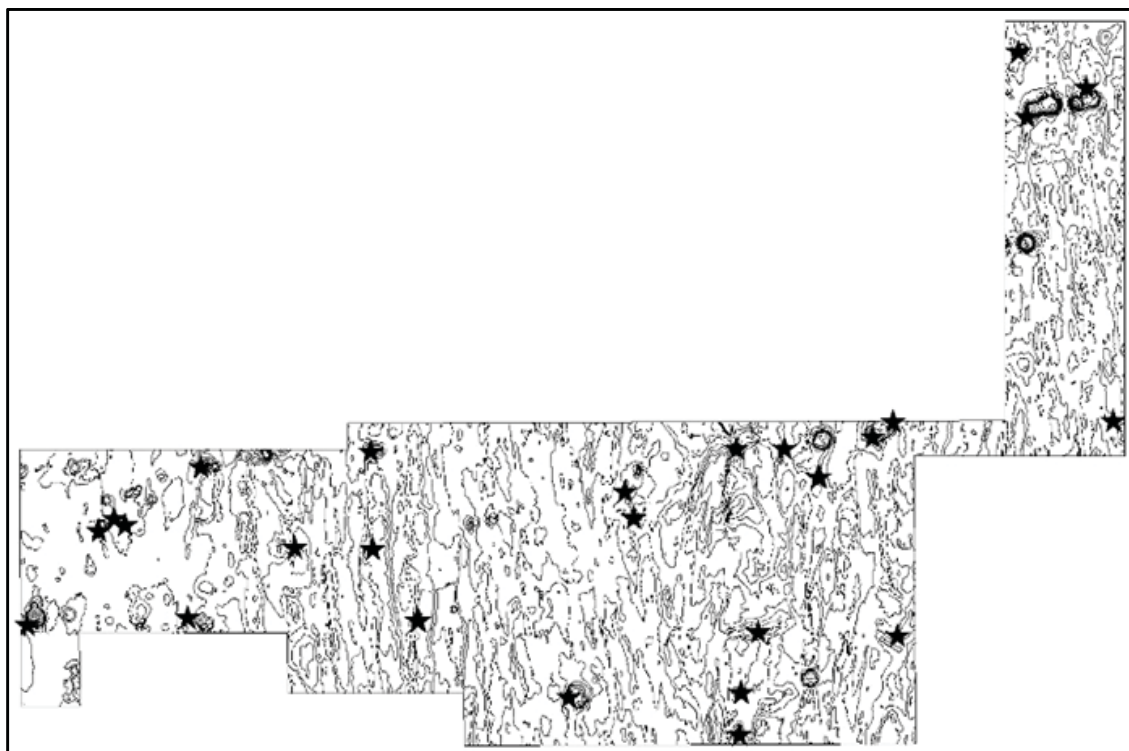


Рис. 3. Участки определения абсолютного возраста базальтов вулканических построек РРР-ЖМК (отмечены звездочками)

По данным К-Аг датировок, возраст построек определен в интервале от среднего эоцена до позднего миоцена (от  $39.5 \pm 2.5$  до  $9.6 \pm 0.7$  млн. лет). Наиболее древние датировки (средний и поздний эоцен, от  $39.5 \pm 2.5$  до  $35.0 \pm 2.0$  млн. лет) зафиксированы для пяти образцов субщелочных базальтов, поднятых с двух вулканических построек, расположенных на вершинной поверхности ВРП. Эти датировки близки к возрасту

базальтового ложа данной части ЗКК (средний эоцен, 42 млн. лет, [5]) или несколько моложе его. Вторым по частоте встречаемости (13 определений) является ряд датировок, соответствующих интервалу от границы эоцен/олигоцен до границы олигоцен/миоцен (от  $33.7 \pm 1.6$  до  $22.0 \pm 3.0$  млн лет), полученных для образцов семи структур, локализованных как на вершинной поверхности ВРП, так и на его склоне. Подавляющее большинство датировок (45 из 63 определений) соответствует миоценовому этапу. При этом наибольшее число определений (40 определений по 20 объектам) приходится на период «ранний–средний миоцен» (от  $23.0 \pm 3.0$  до  $11.6 \pm 0.8$  млн. лет). Миоценовый вулканизм зафиксирован во всех структурно-геоморфологических зонах участка. Самые молодые, позднемиоценовые образцы базальтов (от 11.4 до 8.9 млн. лет) получены с вершины горы Феодосия и с небольшого штока на пьедестале горы Камчатка.

Полученные данные убедительно свидетельствуют о многоэтапности вулканической деятельности во внутриплитных условиях ЗКК и наиболее широком ее проявлении на ранне-среднемиоценовом этапе.

В работе использованы геологические материалы, полученные в рамках госконтрактов №№ 19/01/101-32, 25/01/101-5, 14/18/1800-4.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gardner J.V., Dean W.E., Blakely R.J. Shimada Seamount: an example of recent mid-plate volcanism // *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1984. V. 95. № 7. P. 855–862.
2. Юбко В.М. Магматические образования северной приэкваториальной области Северо-Восточной котловины (Тихий океан) // *Геологическое строение Северо-Восточной котловины Тихого океана*. Геленджик, НИПИОкеангеофизика, 1988. С. 26–35.
3. Лыгина Т.И. Внутриплитная вулканическая и гидротермальная активность в океане – новые факты // *Природа*. 2010. № 5. С. 36–45.
4. Юбко В.М., Лыгина Т.И. Внутриплитные вулканогенно-гидротермальные системы зоны Кларион-Клиппертон Тихого океана // *Докл. РАН*. 2015. Т. 462. № 4. С. 452–455.
5. Pälke H., Lyle M., Nishi H., Raffi I., Gamage K., Klaus A., and the Expedition 320/321 Scientists, 2010. *Proceedings of the Integrated Ocean Drilling Program, 320/321: Tokyo (Integrated Ocean Drilling Program Management International, Inc.)*. <https://doi.org/10.2204/iodp.proc.320321.2010>.

The data obtained from the results of potassium-argon dating of basalt samples from the central part of the Clarion–Clipperton fracture zone indicate a multi-stage volcanic activity in the intraplate conditions of the CCFZ and its widest manifestation at the Early-Middle Miocene stage.

**Лыгина Т.И.**

(АО «Южморгеология», г. Геленджик, e-mail: lygina\_52@mail.ru;)

**Опыт датирования абсолютного возраста базальтов  
вулканических построек центральной части зоны  
Кларион–Клиппертон**

**Lygina T.I.**

(JSC «Yuzhmorgeologiya», Gelendzhik)

**Experience of absolute dating of basalts of volcanic structures  
in the central part of the Clarion–Clipperton fracture zone**

Ключевые слова: базальты, абсолютный возраст, изотопные методы, зона  
Кларион–Клиппертон, Тихий океан

Получены данные определения различными изотопными методами (K/Ar, U/Pb, Sm/Nd, Ar/Ar) абсолютного возраста образцов базальтов вулканических построек из центральной части зоны Кларион-Клиппертон, сопоставлены результаты.

Проведены изотопные исследования образцов базальтовых пород, слагающих вулканические сооружения, обнаруженные в ходе комплексных геолого-геофизических работ на железомарганцевые конкреции на площади Российского разведочного района (РРР-ЖМК), локализованного в центральной части зоны Кларион–Клиппертон, с целью определения их абсолютного возраста. Датирование проведено с использованием четырех методов: K/Ar, U/Pb, Sm/Nd, Ar/Ar.

В 2006–2007 гг. отобраны и изучены образцы базальтов, слагающих нижнюю часть склона вулканической постройки, расположенной на вершинной поверхности Восточного регионального поднятия, у 13°19' с.ш. и 134°29' з.д. Постройка представляет собой небольшой вулканический холм правильной конической формы высотой около 50 м и диаметром в основании 3,5 км, осложняющий участок абиссальной равнины с базовым батиметрическим уровнем около 4800 м. Вулкан сложен базальтовыми породами, не перекрытыми осадками. Образцы пород получены драгированием со склона и вершинной части постройки из интервала глубин от 4703 до 4650 м. Изученные образцы представлены мелкопорфировыми, обильнопорфировыми зеленовато-серыми оливин-плагиоклазовыми базальтами, относящимися к группе субщелочных базальтов с повышенным содержанием щелочей и преобладанием натрия (до 4,62 % Na<sub>2</sub>O и 1,30 % K<sub>2</sub>O). Для базальтов установлен высокий уровень суммарного содержания РЗЭ, существенно превышающий содержание, характерное для базальтов СОХ (сумма РЗЭ в изученных образцах в среднем превышает 440 г/т). Спектр РЗЭ изученных базальтов характеризуется заметным преобладанием легких элементов цериевой

группы с хорошо выраженным щелочным минимумом. Породы относятся к субщелочным базальтам, достаточно типичным представителям внутриплитного вулканизма.

Для образцов базальтов выполнены комплексные определения абсолютного возраста тремя изотопными методами: калий-аргоновым (K/Ar), урано-свинцовым (U/Pb) и самарий-неодимовым (Sm/Nd).

Датирование трех образцов оливин-плагиоклазовых базальтов K/Ar методом (ИГЕМ РАН) дало следующие результаты:  $(35.5 \pm 2.5)$ ,  $(36.5 \pm 2.0)$  и  $(39.5 \pm 2.5)$  млн. лет, что соответствует возрастному интервалу, включающему средний и поздний эоцен и низы раннего олигоцена. Эти данные удовлетворительно совпадают друг с другом и хорошо коррелируются с данными о возрасте коренного ложа в изучаемом районе (не древнее 45 млн лет, [1, 2]), рисунок.

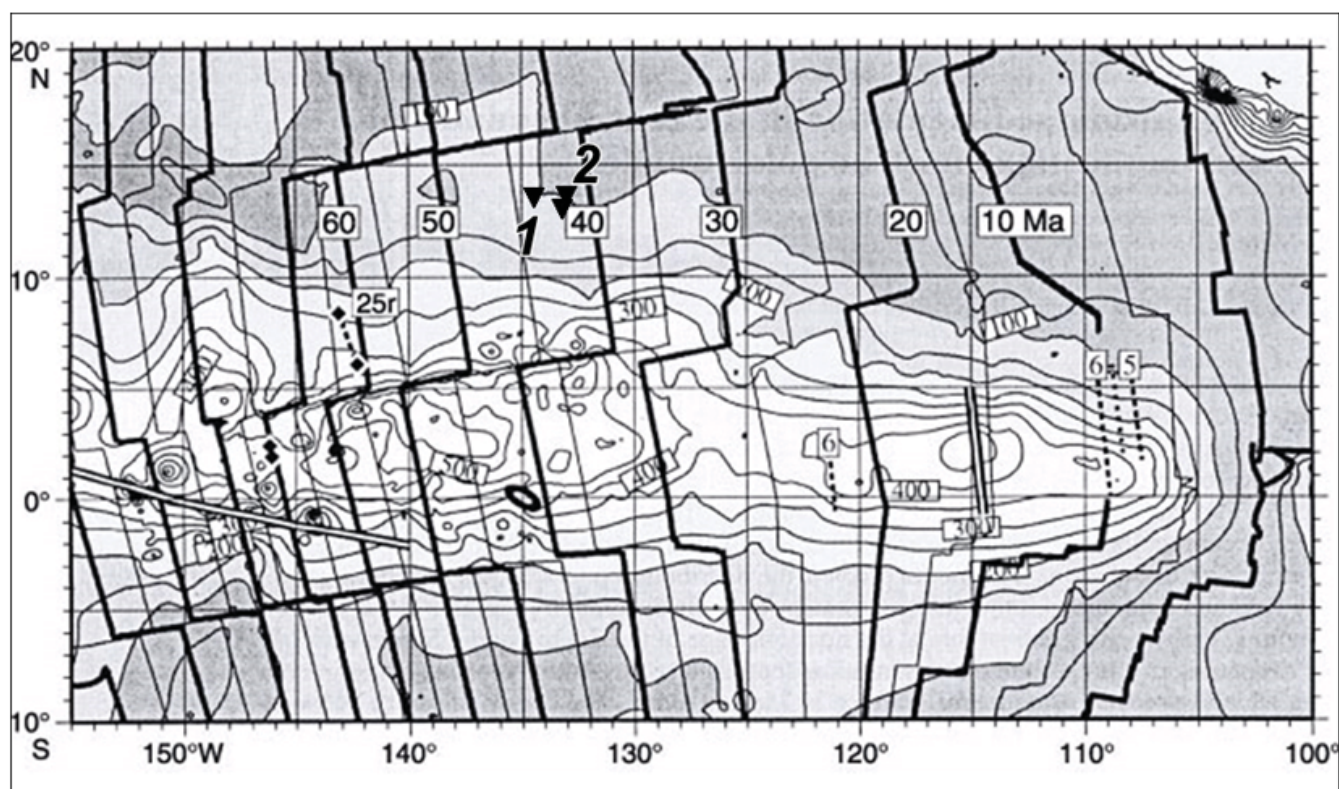


Рисунок. Возраст фундамента приэкваториальной области Тихого океана, по материалам ODP Leg 199 [2].

Цифрами в квадратах на жирных линиях обозначен абсолютный возраст фундамента, изолиниями показана мощность осадочного чехла.

Треугольниками и цифрами отмечено положение участков отбора проб базальтов: 1 – работы 2006–2007 гг., 2 – работы 2012–2013 гг.

Кроме этого, для двух образцов, отобранных на вулкане при этом же драгировании, выполнены определения абсолютного возраста урано-свинцовым (U/Pb) и самарий-неодимовым (Sm/Nd) методами (ВСЕГЕИ).

В результате определений U/Pb методом для одного из образцов по разным зернам циркона получен широкий диапазон возрастов:  $(1810 \pm 21)$ ,

(100±2), (82±3), (34±2) и (17±1.5) млн. лет. На основании полученных результатов аналитиками сделано заключение о том, что полученные значения соответствуют различным возрастам источников контаминации базальтов и не отражают истинный возраст кристаллизации.

Для второго образца по разным зернам циркона также получен целый спектр различных возрастных значений: (323±8), (303±12), (257±10), (191±7), (126±5), (105±4), (17.3±0.7) и (14.4±0.9) млн. лет. По результатам анализа, проведенного на материале второго образца, сделано заключение о том, что по морфологическим и геохимическим признакам зерна цирконов существенно разнятся и, вероятно, унаследованы из различных источников. Самые молодые зерна, давшие возраст (17.3±0.7) и (14.4±0.9) млн. лет, по геохимии и внутреннему строению наиболее близки к цирконам пород основного состава, но (цитата) «ввиду их малого количества, отсутствует полная уверенность в том, что они представляют истинную популяцию цирконов магматического происхождения, возникшую при кристаллизации базальтов. Тем не менее, в том случае, если этот возраст не противоречит геологической ситуации, он может быть использован в качестве предварительной оценки возраста базальтов (от 14 до 17 млн. лет), которая нуждается в дополнительном уточнении».

Датирование образцов базальтов Sm/Nd изотопным методом также дало неоднозначный результат. По результатам проведенного анализа для обоих изученных образцов отмечено отсутствие изотопного равновесия между минералами, что в особенности касается оливина. Сделана попытка объяснить полученный эффект недостаточной чистотой выделения минералов либо нарушением самарий-неодимовой изотопной системы в результате достаточно сильных вторичных воздействий. В качестве возрастных ориентиров для обоих образцов рекомендованы возрасты, вычисленные по парам плагиоклаз-пироксен: (144±48) млн. лет для первой пробы и (196±46) млн. лет для второй пробы.

Более убедительным представляется объяснение отсутствия изотопного равновесия между минералами с точки зрения открытости изучаемой системы в связи с вторичными изменениями, происходящими с базальтами. При этом оба рекомендуемых на основе Sm/Nd метода возраста не могут быть приняты в качестве возраста кристаллизации изученных пород, в силу несоответствия их всему комплексу существующих представлений о возрасте коренного ложа в данной части Тихого океана. Что касается результатов U/Pb анализа, то близость одного из полученных возрастных интервалов (34±2) млн. лет к результатам K-Ar датирования по этому же образцу (36.5±2.0) млн. лет (Обр. 3Др.-3) дает основание выбрать именно этот возраст из всего предложенного спектра в качестве наиболее достоверного.

В 2012–2013 гг. отобраны и изучены базальтовые породы, слагающие верхнюю часть вулканической постройки (холм Исследователь, у 12°50′

с.ш. и  $133^{\circ}13'$  з.д.) и куполовидный выступ магматических пород (шток), обнажающийся в днище эрозионной воронки (у  $13^{\circ}23,2'$  с.ш. и  $133^{\circ}03,7'$  з.д.). Вулканический холм Исследователь представляет собой конусообразную постройку центрального типа с двумя вершинами, высотой около 600 м и диаметром около 10 км в основании, практически лишенную осадочного покрова. Образцы базальтов отобраны с привершинной части конуса, из интервала глубин 4610–4666 м. Базальтовый субвулканический шток высотой около 100 м обнажается в днище воронки глубиной более 80 м и диаметром около 1 км, образовавшейся в карбонатных породах вследствие их растворения под действием высокотемпературных базальтовых масс [3]. Образцы драгированы из интервала глубин 4800–4855 м.

По силикатному составу образцы базальтов, полученные с обеих магматических структур, сходны между собой и относятся к нормальным толеитовым базальтам. По содержанию и распределению РЗЭ базальты близки к базальтам срединно-океанических хребтов (ВТП и САХ).

По результатам определения абсолютного возраста базальтов на основе К-Аг датирования (ИГЕМ РАН), наиболее молодой возраст установлен для базальтов, отобранных из привершинной части холма Исследователь. По пяти разным образцам пробы 8822Др возраст определен в интервале от  $(14.5 \pm 2.0)$  млн. лет до  $(16.6 \pm 1.9)$  млн. лет, или с учетом погрешности определения возраста, от 12.5 до 18.5 млн. лет, что соответствует интервалу ранний-средний миоцен.

В этот же интервал попадает и возраст, определенный для одного из обломков базальта, драгированного с субвулканического штока из воронки (образец 8823-2Др-1) –  $(16.6 \pm 1.2)$  млн. лет. Для второго, более крупного образца базальтов массой около 9 кг (8823-2Др-2), драгированного с того же магматического штока из днища воронки, по двум параллельным пробам определен возраст  $(18,3 \pm 1,8)$  млн лет и  $(20,5 \pm 1,8)$  млн лет. С учетом погрешности определений, возрастной интервал для этого образца составляет от 16,5 до 22,3 млн лет (ранний миоцен).

Один из образцов, поднятых с верхней части холма Исследователь (8822Др-5), и крупный образец базальта штока из воронки (8823-2Др-2) проанализированы вторым методом на основе Аг/Аг датирования (ИГМ СО РАН). Для первого образца получен возраст порядка 57 млн. лет (поздний палеоцен), для второго – разброс значений возраста от 126 до 190 млн. лет (ранняя юра – ранний мел).

Учитывая данные глубоководного бурения о возрасте базальтового фундамента и перекрывающих его осадочных образований в изучаемом участке ЗКК (не древнее 45 млн. лет) [1, 2], следует сделать определенный вывод о более высокой степени достоверности результатов К/Аг анализа изученных образцов, которые корректно отражают не только относительное соотношение возрастов двух изученных структур (базальты привершинной части вулкана Исследователь имеют более молодой возраст, по сравнению с

некоторыми образцами пород субвулканического штока), но и абсолютные значения возрастов, хорошо укладывающиеся в представления о возрасте коренного ложа (порядка 42-44 млн. лет, рисунок) и о времени вулканотектонической активизации, проявившейся в регионе на ранне-среднемиоценовом этапе [3–5].

В целом сопоставление результатов изотопных исследований, проведенных с целью определения абсолютного возраста пород, слагающих вулканические постройки в центральной части зоны Кларион-Клиппертон, с использованием различных методов (K/Ar, U/Pb, Sm/Nd, Ar/Ar), показало более высокую надежность и достоверность калий-аргонового метода для определения возрастных характеристик молодых кайнозойских базальтов.

В работе использованы геологические материалы, полученные в рамках гос. контрактов №№ 19/01/101-32, 25/01/101-5, 14/18/1800-4, 34/01/101-2.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pälike H., Lyle M., Nishi H., Raffi I., Gamage K., Klaus A., and the Expedition 320/321 Scientists, 2010. Proceedings of the Integrated Ocean Drilling Program, 320/321: Tokyo (Integrated Ocean Drilling Program Management International, Inc.). <https://doi.org/10.2204/iodp.proc.320321.2010>.
2. Ocean Drilling Program Leg 199 Preliminary Report Paleogene Equatorial Transect 23 October – 16 December 2001.
3. Юбко В.М., Лыгина Т.И. Внутриплитные вулcano-гидротермальные системы зоны Кларион-Клиппертон Тихого океана // Доклады РАН. 2015. Т. 462. № 4. С. 452–455.
4. Лыгина Т.И. Внутриплитная вулканическая и гидротермальная активность в океане – новые факты // Природа. 2010. № 5. С. 36–45.
5. Мирлин Е.Г., Лыгина Т.И., Асавин А.М., Чесалова Е.И. Вулканотектоническая активность океанской литосферы в восточном секторе Тихого океана // Океанологические исследования. 2019. Т. 47. № 1. С. 198–222.

The data for determining the absolute age of basalt samples of volcanic structures from the central part of the Clarion-Clipperton zone by various isotopic methods (K/Ar, U/Pb, Sm/Nd, Ar/Ar) are obtained, and the results are compared.

**Люткевич А.Д.<sup>1</sup>, Габлина И.Ф.<sup>1</sup>, Дара О.М.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>Геологический Институт РАН, г. Москва, e-mail: nastya.lyutkevich@mail.ru;

<sup>2</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва)

## **Редкие минералы цинка в рудоносных осадках гидротермального узла Победа (САХ)**

**Lyutkevich A.D.<sup>1</sup>, Gablina I.F.<sup>1</sup>, Dara O.M.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>Geological Institute of the RAS, Moscow; <sup>2</sup>Shirshov Institute of Oceanology of the RAS, Moscow)

## **Rare zinc minerals in ore-bearing sediments of the Pobeda hydrothermal cluster (Mid-Atlantic Ridge)**

Ключевые слова: современные океанические осадки, рудоносные осадки, Срединно-Атлантический хребет, Мировой океан

Исследован химический и минеральный состав рудоносных осадков гидротермального узла Победа (17°07.45'–17°08.7'с.ш. САХ). Установлены нетипичные для современных океанических осадков минералы цинка, представленные фосфатами цинка, цинкитом, виллемитом, ганитом(?).

Исследован химический и минеральный состав металлоносных и рудоносных осадков гидротермального кластера Победа (17°07.45'–17°08.7' с.ш. САХ), состоящего из рудных полей Победа 1, Победа 2 и рудопроявления Победа 3, по материалу, отобранному в рейсе № 37 НИС «Профессор Логачев», который проводился ФГУНПП «Полярная морская геологоразведочная экспедиция» в 2014–2015гг. Осадки отбирались телевизионным грейфером (g) и коробчатым пробоотборником (k) с глубины от 2208 м до 3106 м. Изучены колонки осадков станций 37L245g (рудное поле Победа-2) и 37L184k (рудопроявление Победа-3).

Химический силикатный анализ проб осадков выполнен фотометрическим, комплексометрическим и пламенным атомно-абсорбционным методами, спектральный анализ – эмиссионным спектральным и рентгено - спектральным методами [1].

Минеральный состав рудоносных осадков был изучен методами оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, а также рентгенофазового анализа.

Особенностью минерального состава рудоносных осадков гидротермального узла Победа является присутствие редких минералов – цинкита  $Zn_{0,93-1,00}O_{0,91-0,95}$ , фосфатов цинка с идеальными формулами: тарбуттита ( $Zn_2[PO_4][OH]$ ), парагопеита ( $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ) и спенсерита ( $Zn_4(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 3H_2O$ ). Также идентифицированы виллемит  $Zn_{1,41-1,84}Mg_{0,24-0,69}Si_{1,03-1,07}O_{3,75-3,90}$ , форстерит с примесью цинка  $Mg_{1,65}Zn_{0,37}SiO_{3,89}$ , ганит(?) ( $Zn_{0,80-0,88}Mg_{0,21-0,38}Al_{1,83-1,95}O_{3,77-3,93}$ ).



Фосфаты цинка встречены в колонке 37L245g (рудное поле Победа 2, длина колонки 50 см) в интервалах 14–18 см и 35–38 см в ассоциации с гидроксидами Fe. Они образуют скопления в поровом пространстве, корочки на внешней поверхности кальцитовых раковин микроорганизмов, выделения на их внутренней поверхности, в тонкой смеси с глинистыми минералами, и псевдоморфозы по раковинам (рис. 1 а). Практически всегда в них содержатся включения оксида цинка – цинкита. Фосфаты цинка в осадках ст. 37L245g отличаются высоким содержанием примесей - в среднем по 8 определениям (вес. %): Fe – 1.56, Ca – 2.90, Mg – 1.38, Al – 2.85, Si – 1.67, что может быть связано с механическими включениями ассоциирующих минералов. В единичных случаях отмечаются (вес. %) K (0.49) и C (1.42).

Присутствие фосфатов цинка отражается в химическом составе осадков гидротермального узла Победа, которые характеризуются повышенным относительно фонового (0.0n вес. %) содержанием фосфора – до 0.1–0.4%. При этом наблюдается положительная корреляционная связь между P и Zn [1].

Фосфаты цинка - редкие минералы, встречающиеся в зонах окисления полиметаллических месторождений [2, 3]. В изученных нами осадках Российского разведочного района САХ (гидротермальные поля Ашадзе, Краснов, Зенит-Виктория, Петербургское, узел Победа) фосфаты представлены редкими кристалликами апатита (от единичных знаков до 1.6%, иногда до 3% тяжелой фракции). Фосфат цинка состава (вес. %): Zn – 48.58, Fe – 5.97, Ca – 2.44, P – 12.41, O – 30.60, предположительно тарбуттит, был установлен электронно-зондовым анализом в составе сульфидных руд поля Победа-1 в ассоциации с железистым сфалеритом, пиритом и сульфатами железа [4].

Источником фосфора большинство авторов считает биогенный материал отложений и/или обогащенную им морскую воду, однако установленная нами связь P с Zn и рост его содержания вниз по разрезу осадков может быть признаком поступления фосфора, как и металлов, с гидротермальными флюидами из субстрата.

Другим редким минералом, впервые установленным в данном секторе САХ, является цинкит  $Zn_{0,93-1,00}O_{0,91-0,95}$ . Цинкит наблюдался в ассоциации с фосфатами цинка в виде мелких (до 20 мкм) выделений неправильной, реже изометричной округлой формы в поровых пространствах осадков, а также в корочках на поверхности кальцитовых раковин фораминифер (рис. 1а, б). В нижнем горизонте (35–38 см) цинкит образует мелкие выделения в ассоциации с пиритом и фосфатом цинка на краях обломочных зерен эдафогенного происхождения. Встречаются срастания цинкита и цинкового форстерита (рис. 1б).

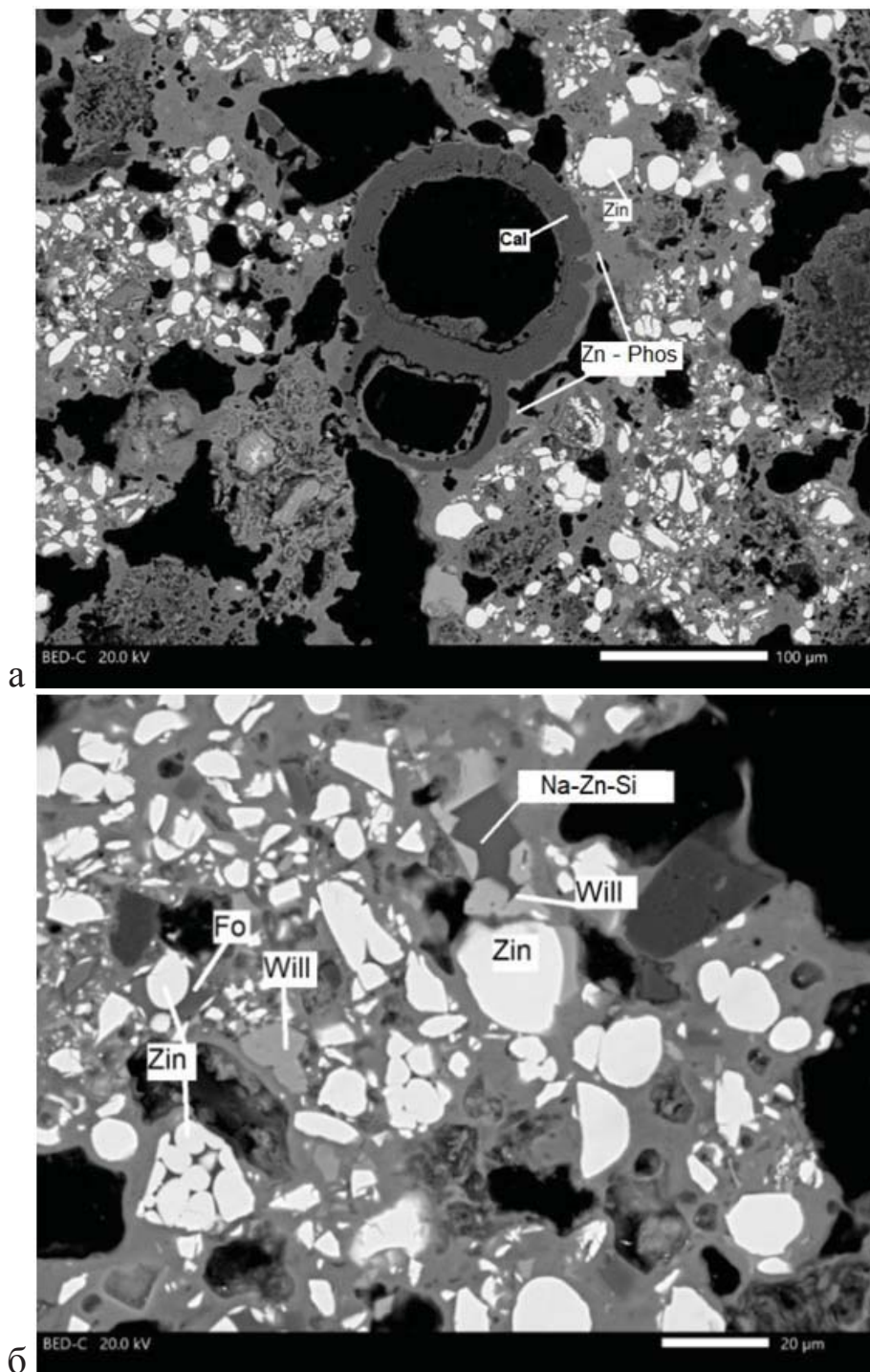


Рис. 1. Фотографии прозрачно-полированных шлифов в отраженных электронах. Ст. 37L245g, инт. 14–18 см. (а) – каймы замещения кальцита (Cal) фосфатом цинка (Zn-Phos) и цинкит (Zin); (б) – агрегат силиката натрия-цинка (Na-Zn-Si) и виллемита (Will); зерна виллемита, цинкита, агрегат цинкита и форстерита с цинком (Fo).

Цинкит описан в Ангренском буроугольном месторождении [5], в рудах зоны окисления медно-колчеданных месторождений Южного Урала [6, 7]. Известны псевдоморфозы цинкита по сфалериту [8]. В океане цинкит установлен в донных осадках Тихого океана вблизи зоны Кларион [9], в гидротермально измененных рудоносных вулканических породах

Японского моря [10]. В океанских образованиях он ассоциирует с оксигидроксидами Fe и Mn [9]. В изученных нами осадках гидротермального узла Победа цинкит также встречается в ассоциации с оксигидроксидами и сульфатами Fe, минералами группы атакамита, фосфатами цинка в верхней части колонки 37L245g. В нижней части разреза к этому парагенезису добавляются в существенных количествах пирит и другие сульфидные минералы. Однако среди них отсутствует сфалерит, поэтому в данном случае мы не можем с уверенностью относить цинкит к продуктам его замещения.

Виллемит и ганит в осадках станции 37L245g представлены редкими, мелкими образованиями и идентифицированы нами на основании микрозондовых данных.

Виллемит с идеальной формулой  $Zn_2SiO_4$  представлен угловатыми изометричными выделениями размером до 10 мкм в матрице из фосфатов цинка. Также виллемит наблюдается в виде агрегатов с силикатом натрия и цинка. Размер таких образований до 20 мкм (рис. 1б).

Редкие минералы цинка (виллемит) и фосфора – флоренсит-(Ce)  $(CeAl_3(PO_4)_2(OH))$  установлены также в гидротермальных корках поля Ашадзе-2, которые формировались во вмещающих породах (серпентинитах и осадках) и на их поверхности [11].

Ганит(?) с теоретической формулой  $(Zn, Mg) Al_2O_4$  образует отдельные зерна или их скопления, размером до 10 мкм, в матрице из фосфатов цинка.

Появление этих редких минералов свидетельствует о необычных геохимических условиях рудообразования в зоне гидротермального узла Победа, требующих дальнейших исследований в этом направлении.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Габлина И.Ф., Добрецова И.Г., Попова Е.А. и др. Минеральный состав и геохимическая зональность донных осадков гидротермального узла Победа ( $17^{\circ}07.45'$  с.ш. –  $17^{\circ}08.7'$  с.ш. Срединно-Атлантического хребта) // Литология и полезные ископаемые. 2021. № 2. С. 101–121.
2. Spencer L.J. On Hopeite and other zinc phosphates and associated minerals from the Broken Hill mines, North-Western Rhodesia // Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society. V. 15. Is. 68. April 1908. P. 1–38.
3. Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Паникоровский Т.Л. и др. Новые фосфаты из зоны окисления Кестерского месторождения (Якутия, Россия) // Материалы Юбилейного съезда РМО «200 лет РМО». СПб. Т. 2. 2017. С. 358–360.
4. Габлина И.Ф., Добрецова И.Г., Лайба А.А. и др. Особенности сульфидных руд гидротермального узла Победа ( $17^{\circ}07'$ – $17^{\circ}08'$  с.ш. Срединно-Атлантического хребта) // Литология и полезные ископаемые. 2018. № 6. С. 475–500.
5. Николаева Э.П. О колломорфном цинкитизированном углей // ДАН

УзССР, 1968.

6. Зайков В.В., Масленникова С.П. О строении и составе зоны окисления Гайского медноколчеданного месторождения // Минералы и минеральное сырье Урала. Екатеринбург: УрО РАН. 1992. С. 99–117.

7. Блинов И.А. Гипергенные минералы цинка на сульфидных месторождениях Южного Урала. Автореферат кандидатской диссертации, 2016.

8. Живописцев В.П., Селезнева Е.А. Аналитическая химия цинка. М. Наука, 1975. 201 с.

9. Штеренберг Л.Е., Воронин Б.И. Обломки цинкита (ZnO) в осадках станции 655 (северо-восток Тихого океана) // Бюллетень комиссии по изучению четвертичного периода. 1990. № 59. С. 129–135.

10. Астахова Н.В., Колесник О.Н., Съедин В.Т. Рудная минерализация в вулканических породах подводных возвышенностей Японского моря // Геохимия. 2014. № 2. С. 158–177

11. Мусатов А.Е., Шиловских В.В., Маковиз А.М., Сергеева И.А. Особенности минерального состава гидротермальных корок поля Ашадзе-2 (САХ) // Сб. тезисов VII Молодежной конференции «Новое в геологии и геофизике Арктики, Антарктики и Мирового океана», СПб, 9–11 июня 2021.

The chemical and mineral composition of ore-bearing sediments of the Pobeda hydrothermal cluster (17°07.45–17°08.7 n. l. MAR) was studied. Zinc minerals, represented by zinc phosphates, zinkite, willemite, ganite(?), which are atypical for modern oceanic sediments, have been established.

**Мелекесцева И.Ю.<sup>1</sup>, Масленников В.В.<sup>1</sup>, Филиппова К.А.<sup>1</sup>,  
Котляров В.А.<sup>1</sup>, Бельтнев В.Е.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Институт минералогии, г. Миасс, e-mail: melekestseva-irina@yandex.ru;

<sup>2</sup>ВНИИОкеангеология, г. Санкт-Петербург)

**Таллий в марказит-пиритовых рудах Петербургского гидротермального поля (19°52' с.ш., Срединно-Атлантический хребет)**

**Melekestseva I.Yu.<sup>1</sup>, Maslennikov V.V.<sup>1</sup>, Filippova K.A.<sup>1</sup>,  
Kotlyarov V.A.<sup>1</sup>, Bel'tenev V.E.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Institute of Mineralogy, Miass; <sup>2</sup>VNIIOkeangeologiya, St. Petersburg)

**Thallium in marcasite-pyrite ores of the Peterburgskoe hydrothermal field (19°52' N, Mid-Atlantic Ridge)**

Ключевые слова: таллий, пирит, марказит, сульфидные руды, Петербургское гидротермальное поле, Срединно-Атлантический хребет.

В марказит-пиритовых рудах Петербургского гидротермального поля (19°52' с.ш., Срединно-Атлантический хребет) установлено до 203.5 г/т Тl (среднее 49.3 г/т). Повышенные концентрации Тl характерны для пирита и марказита (до 273 г/т). Таллий, главным образом, связан с включениями галенита и теннантита в пирите, но также, возможно, находится и в сорбированной форме. Последнее особенно важно при возможной отработке руд, поскольку Тl является одним из сильнейших токсикантов.

Таллий – редкий сильно токсичный металл первого класса опасности [1]. Несмотря на то, что известно более 60 собственных минералов Тl [2], он, в основном, встречается как примесь в сульфидах: чаще всего, пирите или галените [3]. В настоящее время нет систематической информации о валовых содержаниях Тl в рудах современных гидротермальных сульфидных полей. В то же время, благодаря ЛА-ИСП-МС анализу, гораздо больше известно о микропримесном составе отдельных сульфидов. Установлено, что одними из главных концентраторов Тl в современных рудах являются колломорфный пирит и, реже, сфалерит [4]. Наибольшие содержания Тl (3478 г/т) характерны для колломорфного пирита из гидротермальных полей бассейна Восточный Манус [4]. При анализе химического состава руд Петербургского гидротермального поля в Срединно-Атлантическом хребте (САХ) были зафиксированы заметные концентрации Тl, поэтому целью работы стало установление формы его нахождения и возможных причин его относительного обогащения.

Петербургское гидротермальное сульфидное поле (19°52' с.ш., САХ) открыто сотрудниками в 2010 г. ФГУНПП «Полярная морская

геологоразведочная экспедиция» в 33-м рейсе НИС «Профессор Логачев» [5]. Поле находится на базальтах в 16 км к западу от рифтовой долины и расположено на глубинах 2800–3100 м. Образцы массивных марказит-пиритовых руд отобраны первым автором в 34 рейсе НИС «Профессор Логачев» (2011 г.) на станциях 34Л174 и 34Л176. Микропримесный анализ руд (ИСП МС масс-спектрометр Agilent 7700х, аналитик К.А. Филиппова) и электронно-микроскопические исследования (СЭМ РЭММА-202 М, аналитик В.А. Котляров) выполнены в Южно-Уральском федеральном научном центре минералогии и геоэкологии УрО РАН (г. Миасс). Содержание элементов-примесей в пирите проанализировано В.В. Масленниковым методом ЛА ИСП МС на приборе New Wave 213-нм с квадрупольным масс-спектрометром Agilent 4500 в Центре CODES Тасманийского университета (г. Хобарт, Австралия).

Изученные руды характеризуются пористой, ноздреватой, колломорфной, почковидной, участками массивной, дендритовой, ячеистой текстурами, местами, с тонкослоистым распределением сульфидов. Главный минерал руд пирит – (60%), второстепенные – марказит (30%), вторичные сульфиды меди (9%), редкие (в сумме 1%) – халькопирит, сфалерит, пирротин, галенит, самородное золото, сульфосоли(?), гидроксиды Fe, барит, ангидрит (?), опал, минералы группы атакамита.

Пирит представлен несколькими морфологическими разновидностями и генерациями. Пирит-1 образует дендриты, состоящие из последовательно нарастающих друг на друга слоев мощностью от 10 до 20 мкм. Пирит-2 формирует менее пористые, более гладкие почковидные агрегаты, нарастающие на дендриты пирита-1. Обе ранние генерации пирита замещаются кристаллическим пиритом-3. Марказит также представлен двумя генерациями: тонкозернистые агрегаты марказита-1 обрастают, рассекают и замещают дендриты пирита-1, а кристаллический марказит-2 сростается с пиритом-3. Халькопирит встречается в виде мелких (20 мкм) округлых включений в пирите-1 и -2 или более крупных (до 100 мкм) ксеноморфных агрегатов, замещающих пирит-3. Зерна халькопирита нередко окружены тонкой каймой сфалерита, который также обнаружен в пирите в виде включений мелких кристаллов с треугольными сечениями вне связи с халькопиритом. Вторичные сульфиды меди нарастают на пирит и халькопирит. Редкие включения пирротина присутствуют в кристаллических марказит-пиритовых сростках. Угловатое зерно самородного золота размером первые микрометры и мельчайшие (первые микрометры, редко до 10 мкм) округлые и угловатые зерна и дендриты галенита обнаружены в кристаллах пирита и, реже, в его дендритах.

По данным ИСП МС анализа содержание Тl в рудах варьирует от 5.9 до 203.5 г/т (среднее 49.3 г/т, медиана 32.7 г/т, n = 9). ЛА-ИСП-МС методом проанализированы дендриты пирита-1, сростания дендритов пирита-1 с марказитом-1 и кристаллический пирит-3. Наибольшие содержания Тl (до

273 г/т) характерны для сростаний дендритов пирита-1 и марказита-1, а наименьшие (до 13.51 г/т) – для кристаллического пирита (табл. 1). Дендриты пирита-1 без видимых включений марказита-1 характеризуются промежуточными содержаниями Т1 от 23.41 до 77.55 г/т.

Таблица 1. Содержание некоторых элементов-примесей в дисульфидах Fe Петербургского гидротермального поля (г/т)

	V <sup>51</sup>	Mn <sup>55</sup>	Co <sup>59</sup>	Ni <sup>60</sup>	Cu <sup>65</sup>	Zn <sup>66</sup>	As <sup>75</sup>	Se <sup>77</sup>	Mo <sup>95</sup>	Ag <sup>107</sup>
Дендриты пирита-1 (n = 10)										
мин	0.42	57.40	4.04	0.01	709	19.17	140	0.91	0.01	0.00
макс	4.46	424	1227	43.28	107746	1782	1107	112	49.27	365
ср	2.56	217	182	12.08	29252	378	349	33.13	33.12	103
мед	2.55	180	70.22	7.93	21466	228	265	23.53	35.28	55.70
Сростания дендритов пирита-1 с марказитом (n = 6)										
мин	0.12	23.75	1.48	0.02	17.61	82.01	101	0.90	0.80	0.18
макс	1.80	111	109	2.14	1913	8594	608	3.79	60.25	144
ср	1.10	69.93	27.86	1.32	830	3826	324	1.56	29.36	35.66
мед	1.07	80.67	13.45	1.82	629	4260	358	1.16	30.96	18.15
Кристаллический пирит-3 (n = 16)										
мин	0.00	0.02	0.07	0.22	0.90	0.28	11.40	0.60	0.08	0.03
макс	2.09	440	483	19.42	24933	9234	1026	75.68	127	87.68
ср	0.83	79.92	99.43	2.67	3371	1910	276	30.49	25.06	15.78
мед	0.76	46.78	4.91	0.90	132	508	209	20.60	16.49	11.23
	<b>Cd<sup>111</sup></b>	<b>Sn<sup>118</sup></b>	<b>Sb<sup>121</sup></b>	<b>Te<sup>125</sup></b>	<b>W<sup>182</sup></b>	<b>Au<sup>197</sup></b>	<b>Hg<sup>202*</sup></b>	<b>Tl<sup>205</sup></b>	<b>Pb<sup>208</sup></b>	<b>U<sup>238</sup></b>
Дендриты пирита-1 (n = 10)										
мин	0.01	0.10	0.01	0.05	0.08	0.84	3.56	23.41	13.17	0.00
макс	5.59	10.22	47.49	8.20	0.61	37.02	93.62	77.55	813	3.44
ср	1.13	4.71	17.02	3.09	0.35	7.13	29.43	40.44	423	0.51
мед	0.60	4.02	12.70	3.35	0.38	1.42	22.79	33.33	413	0.16
Сростания дендритов пирита-1 с марказитом (n = 6)										
мин	0.00	0.08	0.05	0.01	0.03	0.33	9.31	127	4.48	0.00
макс	6.35	0.52	2.23	0.12	0.68	1.61	39.05	273	484	0.30
ср	2.11	0.18	1.13	0.05	0.19	1.03	19.49	176	277	0.07
мед	1.26	0.12	1.03	0.04	0.09	1.05	14.07	139	306	0.02
Кристаллический пирит-3 (n = 16)										
мин	0.01	0.09	0.02	0.00	0.00	0.00	2.42	0.00	0.83	0.00
макс	31.78	4.56	16.01	5.67	0.04	4.32	20.10	13.51	1274	0.22
ср	7.35	1.34	4.34	0.64	0.01	0.99	7.49	4.40	249	0.02
мед	1.31	0.96	3.62	0.04	0.01	0.57	4.89	1.66	121	0.00

Примечание. Мин, макс, ср и мед – минимальное, максимальное, среднее и медианное значения, соответственно; \* – поскольку содержания Hg в стандарте условно приняты как 1 г/т [6], данные представлены в условных единицах.

На основе метода максимального корреляционного пути [7] для ИСП МС и ЛА ИСП МС содержаний элементов-примесей в рудах и дисульфидах Fe, соответственно, рассчитаны ассоциации химических элементов (табл. 2).

Таблица 2. Ассоциации химических элементов руд и сульфидов

Образцы	Ассоциации химических элементов
Руды	I (Ag-Au-Pb-Tl-Sb-Zn)-(As-Sn), II (Te-Bi), III (V-Sr)-(U-Ti-Mn), IV (Ge-Fe), V (Se-Co), VI (Cr-Ni)
Пирит-1 + марказит-1	I (Ni-Cu)-(Sn-Bi-In-Te)-(Se-Ga-Al-Cr)-(Mn-Sb)-(Ag-Au-Ba)-(Ca-Sr)-(Mg-V-Si), II (Hg-Pb), III (Ti-U), IV (Zn-Cd), V (W-Tl), VI (As-Mo)
Пирит-3	I (Te-Bi-Ni-Mg-U-Al)-(Cu-In-Co-Si-Ga-Sn)-(Ag-Sb-As)-(Au-Pb-W)-(Tl-Hg-V)-(Cr-Ba-Sr), II (Zn-Cd)

Примечание. Ассоциации элементов (римские цифры) выстроены на основе убывающих коэффициентов корреляции, полученных в программе Statistica v.10 из корреляционных матриц. Элементы в скобках имеют большие коэффициенты корреляции между собой, чем с другими элементами в этой же ассоциации.

Ассоциация I в выборке валового состава руд отражает присутствие в рудах золото-галенит-сульфосольного парагенезиса. Это подтверждается находками включений галенита и самородного золота в пирите под электронным микроскопом. По данным ЭДС анализа некоторые зерна галенита содержат As, Cu и Zn, вероятнее всего, из-за тонких сростаний с теннантитом. Присутствие Tl в этой ассоциации указывает на то, что он, вероятнее всего, входит в состав галенита и блеклых руд.

В смеси пирита-1 и марказита-1 Tl ассоциирует с W, а в пирите-3 – он имеет высокие значимые коэффициенты корреляции с Hg (0.93), V (0.82), W (0.74) и Pb (0.59). Корреляция Tl с Hg и Pb в пирите-3 однозначно указывает на присутствие Tl в галените, который содержит Hg. Связь с «водородным» V [8] предполагает участие морской воды при формировании Hg- и Tl-содержащего галенита в более низкотемпературных условиях, способствующих вхождению Tl в решетку галенита [9].

Корреляция Tl только с W в смеси пирита-1 и марказита-1, возможно, указывает на присутствие сорбированной формы на гидроксидах Fe, которые обильны в дендритах пирита и могут содержать значимые концентрации W [10]. Поскольку наибольшие содержания Tl характерны для смеси пирита-1 и марказита-1, марказит также является его концентратом, однако форма нахождения Tl в марказите пока не может быть установлена. Открытым остается вопрос об источнике Tl, поскольку его содержание в породах возрастает от ультраосновных (0.05 мг/т) к кислым (1.7 мг/т) [9], а Петербургское гидротермальное поле ассоциирует с базальтами. Таким образом, руды Петербургского гидротермального поля содержат потенциально опасный Tl, поэтому его присутствие и связанные с этим экологические риски нужно учитывать при возможной отработке руд.

Авторы благодарны сотрудникам АО «ПМГРЭ» (г. Санкт-Петербург–Ломоносов) за возможность участия в 34-м рейсе НИС «Профессор Логачев», а также Р. Ларжу и Л. Данюшевскому (центр CODES, г. Хобарт) за возможность проведения ЛА-ИСП-МС анализов.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Книга 3. М.: Недра, 1996. 352 с.
2. <https://www.mindat.org>
3. George L., Cook N.J., Ciobanu C.L., Wade B.P. Trace and minor elements in galena: a reconnaissance LA-ICP-MS study // *American Mineralogist*. 2015. V. 100. P. 548–569.
4. Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R. et al. Chimneys in Paleozoic massive sulfide mounds of the Urals VMS deposits: Mineral and trace element comparison with modern black, grey, white and clear smokers // *Ore Geology Reviews*. 2017. V. 85. P. 64–106.
5. Shilov V., Cherkashev G., Bel'tenev V. et al. New hydrothermal field on the Mid-Atlantic Ridge // *InterRidge News*. 2011. V. 20. P. 40–41.
6. Масленников В.В., Мелекесцева И.Ю., Масленникова А.В. и др. Дифференциация токсичных элементов в условиях литогенеза и техногенеза колчеданных месторождений. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2016. 300 с.
7. Смирнов В.И. Корреляционные методы при парагенетическом анализе. М.: Недра, 1981. 174 с.
8. Butler I.B., Nesbitt R.V. Trace element distribution in the chalcopyrite wall of a black smoker chimney: insights from laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) // *Earth and Planetary Science Letters*. 1999. V. 167. P. 335–345.
9. Xiong Y-L. Hydrothermal thallium mineralization up to 300 °C: A thermodynamic approach // *Ore Geology Reviews*. 2007. V. 32. P. 291–313.
10. Мелекесцева И.Ю., Масленников В.В., Аюпова Н.Р. и др. Поведение элементов-примесей при окислении сфалерита Ириновского гидротермального сульфидного поля (13°20' с.ш., Срединно-Атлантический хребет) // *Геология рудных месторождений*. 2020. Т. 62. № 3. С. 278–284.

The Tl contents up to 203.5 ppm (49.3 ppm, on average) are detected in marcasite-pyrite ores from the Peterburgskoe hydrothermal sulfide field (19°52' N, Mid-Atlantic Ridge). Pyrite and marcasite contain higher amounts of Tl (up to 273 ppm). Thallium is mainly related to the inclusions of galena and, possibly, tennantite in pyrite, but can also occur in an absorbed form related to Fe hydroxides. The presence of Tl in sulfides is especially important during possible recovery of ores, since Tl is one of the dangerous toxic elements.

**Миноранский Д.Е., Пуляева И.А., Хулапова Т.М.,  
Скопылатов А.С.**

(АО «ЮЖМОРГЕОЛОГИЯ», г. Геленджик, e-mail: minoranskiy@gmail.com)

**Инженерно-геологические свойства Fe-Mn корок и  
подстилающих субстратов**

**Minornskiy D.E., Pulyaeva I.A., Khulapova T.M.,  
Skopylatov A.S.**

(JSC «YUZHMOREGEOLOGIA», Gelendzhik)

**Geotechnical properties of Fe-Mn crusts and underlying  
substrates**

Ключевые слова: Fe-Mn корки, субстраты корок, физико-механические свойства, плотность, влажность, предел прочности на одноосное сжатие

Проведены инженерно-геологические исследования Fe-Mn корок и подстилающих субстратов, отобранных со склонов вулканических сооружений Магеллановых гор Тихого океана. Полученные результаты могут быть использованы для разработки оптимальных технологий, машин и механизмов для подводной добычи полезных ископаемых.

Гидрогенетические Fe-Mn корки, представляющие собой донную минеральную ассоциацию оксигидратов железа и марганца, вызывают большой экономический интерес. Образуясь при осаждении (и адсорбции) металлов из морской воды, корки практически непрерывным чехлом покрывают выходы различных коренных пород в пределах подводных горных сооружений Тихого океана в интервалах глубин 1100–3500м. В ближайшем будущем возможно начало промышленной добычи этих полезных ископаемых. Ведутся активные работы по разработке добычных систем, в которых предусматриваются операции по фрагментации корок и отделению их от субстрата. Эффективность этих операций во многом зависит от физико-механических свойств корок и горных пород, на которых они залегают. Этим определяется значение инженерно-геологических исследований данных объектов.

В статье обобщены результаты инженерно-геологических исследований образцов Fe-Mn корок и подстилающих субстратов, отобранных со склонов вулканических сооружений Магеллановых гор в западной части Тихого океана [1–8]. Исследования включали определение следующих параметров:

- физические параметры породной массы (влажность, плотность, пористость и др.);
- реакции на механическое воздействие (предел прочности на одноосное сжатие и растяжение);
- параметры, описывающие деформацию под действием различных

нагрузок (модуль упругости, модуль остаточной деформации).

Анализ проведенных исследований позволил сделать следующие выводы.

Характерной особенностью внутреннего строения железомарганцевых корок является слоистость. На основании изменения структурно-текстурных особенностей рудного вещества, его состава и возраста выделены слои (I-1, I-2), соответствующие периоду формирования древней генерации корок и слои (II, III), соответствующие периоду формирования молодой генерации корок.

Слои I-1 и I-2, рудное вещество, которых в значительной степени фосфатизировано, более плотные и прочные в сравнении со слоями корок II и III (Табл. 1). Они характеризуются максимальными значениями плотности, минимальными значениями влажности и пористости. Слои молодой генерации, напротив, менее плотные, более влажные и пористые. Повышенной пористостью, влажностью и низкой плотностью обладает слой II, для этого слоя отмечаются значения плотности менее  $1.79 \text{ г/см}^3$ , а пористость достигает 76%. В целом, вверх по разрезу плотность вещества снижается, а пористость и влажность увеличиваются.

Предел прочности на одноосное сжатие ( $R_c$ ) в двух верхних слоях минимум в 2.5 раза ниже, чем в двух нижних. Практически таким же образом распределяются по слоям значения предела прочности на растяжение. Для деформационных свойств слоев также характерно снижение значений показателей от нижних слоев к верхним.

Субстраты корок представлены эффузивными, вулканогенно-обломочными, осадочными и карбонатными породами, весьма разнообразными по составу, структурно-текстурным особенностям, генезису и различающимися по своим инженерно-геологическим свойствам.

По параметрам прочности можно выделить объекты, соответствующие скальным и полускальным породам [11].

К скальным породам относятся следующие объекты:

1) прочные ( $120 > R_c \geq 50$ ) – эффузивные породы слабыветрелые (пикробазальты, базальты, андезибазальты, трахибазальты фонотефриты, тефрифонолиты, трахиты), лавокластиты агломератовые, известняки мелководные, перекристаллизованные, доломитизированные, брекчии эдафогенные мономиктового состава с содержанием связующей массы от 10 до 20%;

2) средней прочности ( $50 > R_c \geq 15$ ) – слой I-1 древней генерации корок (среднее значение  $R_c$  составляет 15.1 МПа), различные типы с субстратов с вариацией средних значений  $R_c$  от 22.5 до 35.0 МПа (эффузивные породы средней выветрелости, лавокластиты псефитовые, фосфатизированные туфы и тефроиды, известняки органогенно-обломочные и планктоногенные, брекчии эдафогенные полимиктового состава с содержанием связующей массы от 20 до 40%);

Таблица 1. Инженерно-геологические свойства слоев Fe-Mn марганцевых корок по данным стационарной лаборатории

Параметры	Статистические характеристики физико-механических свойств по слоям											
	I-1			I-2			II			III		
	Среднее	Вариация, %	Выборка	Среднее	Вариация, %	Выборка	Среднее	Вариация, %	Выборка	Среднее	Вариация, %	Выборка
Плотность	2.10 г/см <sup>3</sup>	4	33	2.01 г/см <sup>3</sup>	3	4	1.79 г/см <sup>3</sup>	3	48	1.89 г/см <sup>3</sup>	5	57
Влажность (ГОСТ 5180-2015)	38%	13	34	43%	16	5	64%	10	50	55 %	19	62
Пористость	58%	6	33	59%	5	4	70%	3	48	66%	6	57
Предел прочности на растяжение	1.12 МПа	31	33	0.88 МПа	33	5	0.28 МПа	50	49	0.39 МПа	57	61
Предел прочности на сжатие	15.1 МПа	41	33	11.0 МПа	38	5	3.3 МПа	50	49	4.7 МПа	57	61

3) малопрочные ( $15 > R_c \geq 5$ ) – слой I-2 древней генерации корок ( $R_c$  11,0 МПа), различные типы с субстратов с вариацией средних значений  $R_c$  от 6.5 до 10.2 МПа (гиалокластиты, туфы, известняки фации внешнего склона карбонатных построек, известняки планктоногенные, эдафогенные брекчии полимиктового состава с содержанием заполняющей массы от 40 до 50% внешнего склона);

К полускальным породам относятся объекты пониженной, низкой и очень низкой прочности ( $5 > R_c > 1$  и  $R_c < 1$ ): слои II и III молодой генерации корок ( $R_c$  3.3 и 4.7 МПа), различные типов субстратов с вариацией средних значений  $R_c$  от 0.3 до 3.7 МПа (гиалокластиты, туфы алевритовые, алевриты, глины, известняки планктоногенные слабосцементированные).

При выборе способа отделения корок от субстрата необходимо учитывать силу сцепления субстрата с корками и то обстоятельство, что некоторые виды субстратов имеют физико-механические параметры близкие прочностным характеристикам корок, а в ряде случаев более низкие, чем у них.

Сила сцепления субстрата с корками весьма изменчива в зависимости от типа подстилающих пород. Контакты корок с прочными субстратами (слабовыветрелые базальты, агломератовые лавокластиты, перекристаллизованные разновидности известняков), как правило, четкие, резкие, при ударе корки легко отслаиваются. В случаях, когда субстратом корок являются породы средней и малой прочности особенно карбонатного состава, контакты с рудным разрезом постепенные, с оруденением приконтактной зоны субстрата.

При разработке корок, залегающих на менее прочных породах, помимо рудной части разреза будет осуществляться захват близкого коркам по технологическим свойствам субстрата, что приведет к разубоживанию руды.

В целом корки с подстилающим субстратом характеризуются как слоистые, анизотропные природные образования. Явление прочностной анизотропии слоев корок и подстилающих субстратов объясняется структурно-текстурными особенностями, неоднородностью химического и минералогического состава и, как следствие, их различной прочностью. Помимо этого, прочность корок и субстрата зависит от степени трещиноватости. При значительном развитии макротрещин в любом слое разрушение происходит по трещине [9].

При рассмотрении вопросов добычи, непосредственно связанных с разрушением естественного напластования, актуальным является установление вида наиболее эффективного разрушающего воздействия. Корки, как и любые другие хрупкие и квазихрупкие материалы наиболее неустойчивы к ударному воздействию [10].

Сопротивление на одноосное сжатие слоев корок меньше сопротивления субстрата. Прочность многослойных образцов как на скол при ударе, так и на одноосное сжатие, определяется в основном прочностью наиболее слабого II слоя. Энергия, затраченная на скол при ударе по границе слоев, меньше затраченной на разрушение скалывающей нагрузкой отдельного слоя. Наиболее рациональным способом подводной разработки месторождений является отделение корок от субстрата ударной скалывающей нагрузкой, как наиболее энергосберегающим и экологически чистым.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Melnikov M.Ye., Pletnev S.P., Sedysheva T.Ye., Anokhin V.M. Peculiarities of early stages of ferromanganese ore genesis at the Magellan Seamounts as a result of study of relic crust layers // Minerals of the Ocean 8 and Deep Sea Minerals and Mining 5. Abstracts. 14–17 June, 2016, VNIIOceangeologia, St. Petersburg, Russia. P. 129–132.
2. Melnikov M.E. Drilling of a shallow boreholes and paleoreconstructions of formation conditions of Co-rich manganese crusts // Minerals of the Ocean 3.

- Future Development. Conference abstracts. Saint-Petersburg: VNIIOkeangeologia, 2006. P. 96–99.
3. Melnikov M.Ye. Deposits of Co-rich manganese crusts. Gelendzhik: SSC «Yuzhmprgeologiya», 2005. 230 p.
  4. Melnikov M.Ye., Ponomareva I.N., Tugolesov D.D., Rozhdestvensky V.Kh. Drilling results of ferromanganese cobalt-rich crusts on the guyots of the Magellan Seamounts (the Pacific Ocean) // Geol. Pac. Ocean. 2005. V. 5. P. 36–49.
  5. Sedysheva T., Melnikov M. Peculiarities of morphological structure of the Govorov guyot and its influence on the character of oxide ferromanganese crusts ores (The Magellan Seamounts, The Pacific Ocean) // Minerals of the Ocean 4. Future Developments. International Conference Abstracts. 12–15 May, 2008, St. Petersburg, Russia. P. 56–58.
  6. Sedysheva T.E., Melnikov M.E. Peculiarities of ore fields geomorphological localization of the Butakov and Nazimov guyots (The Pacific Ocean) // Minerals of the Ocean 3. Future Development. Conference abstracts. Saint-Petersburg: VNIIOkeangeologia, 2006 P. 141–143.
  7. Melnikov M.E., Pulyaeva I.A., Sedysheva T.E. Physical and mechanical properties of Fe-Mn crusts and their underlying rock substrates // Economical, Technological and Environmental Aspects. UMC, Federation of German Industries (BDI), Berlin, Germany. 2017.
  8. Кондратенко А.В. Лабораторные исследования физико-механических свойств кобальтоносных марганцевых корок (КМК) и подстилающих пород гайотов МЖ-36, и МЖ-37 Магеллановых гор: отчет по договору 465/04/ВНИИОкеангеология. СПб., 2005.
  9. Салганик, Р.Л. Механика тел с большим числом трещин// Изв. АН СССР. МТТ. 1973. № 4. С. 149–158.
  10. Межгосударственный стандарт ГОСТ 25100-2011 "Грунты. Классификация".
  11. Тангаев, И.А. Энергоемкость процессов добычи и переработки полезных ископаемых. М.: Недра, 1986. 231 с.

Geotechnical studies of Fe-Mn crusts and underlying substrates taken from the slopes of the Magellan seamounts were carried out. The results obtained can be used to develop optimal technologies, machines and mechanisms for underwater mining.

**Мусатов А.Е.**

(ФГБУ «ВНИИОкеангеология им. И.С. Грамберга», г. Санкт-Петербург, e-mail: alexejmusatov@yandex.ru)

**Влияние глобальных оледенений на формирование сульфидных руд полей Зенит-Виктория и Юбилейное (Срединно-Атлантический хребет)**

**Musatov A.E.**

(FSBI «VNIIOkeangeologia», Saint Petersburg)

**Influence of global glaciations on the formation of seafloor massive sulfides of fields Zenith-Victoria and Jubileinoye (Mid-Atlantic ridge)**

Ключевые слова: Срединно-Атлантический хребет, современная гидротермальная активность, глобальные оледенения, формирование сульфидных руд на дне океана

Был исследован состав сульфидных руд полей Зенит-Виктория и Юбилейное. В результате сравнения вещественного состава руд выделено два главных этапа рудообразования. Предполагается, что на формирование второго этапа рудообразования полей Зенит-Виктория и Юбилейное оказывал влияние Последний ледниковый максимум в Плейстоцене.

За последние десятилетия была сформирована гипотеза о связи глобальных оледенений и современной гидротермальной активности на морском дне. Предполагается, что уменьшение давления на морское дно в следствии изменения уровня моря в периоды глобальных оледенений может приводить к активизации гидротермальной деятельности [1, 2]. Возможная связь была продемонстрирована на примере металлоносных осадков вблизи гидротермальных полей в пределах Восточно-Тихоокеанского поднятия, Срединно-Атлантического хребта (САХ) и хребта Карлсберг [1–3]. Пики гидротермальной активности, выделенные по металлоносным осадкам, совпадают с двумя последними эпохами оледенения, что может являться доказательством влияния оледенений на гидротермальную активность. Также по результатам изучения возрастных характеристик сульфидных руд в пределах САХ была предложена гипотеза о связи между оледенениями в позднем плейстоцене и гидротермальной активности, связанной с магматическими сегментами рифтовых зон САХ [4]. Для проверки данного предположения были выбраны руды гидротермальных полей Зенит-Виктория и Юбилейное, расположенные в пределах магматического сегмента рифтовой зоны САХ, ограниченного нетрансформными смещениями на участках  $20^{\circ}30'$  и  $19^{\circ}47'$  с.ш. Данный сегмент характеризуется площадным магматизмом, проявленным в образовании крупных осевых вулканических поднятий и вулкана Пюи-де-Фолль (рис. 1). Гидротермальные поля связаны с базальтами и симметрично расположены

на противоположных бортах рифтовой долины в привершинной части склонов на менее крутопадающих участках. Поле Зенит-Виктория находится на восточном, а поле Юбилейное – на западном склоне рифтовой долины. Оба поля состоят из 3-х рудных тел. Сульфидные руды по данным телевизионных наблюдений образуют холмы высотой до 10 м [5, 6].

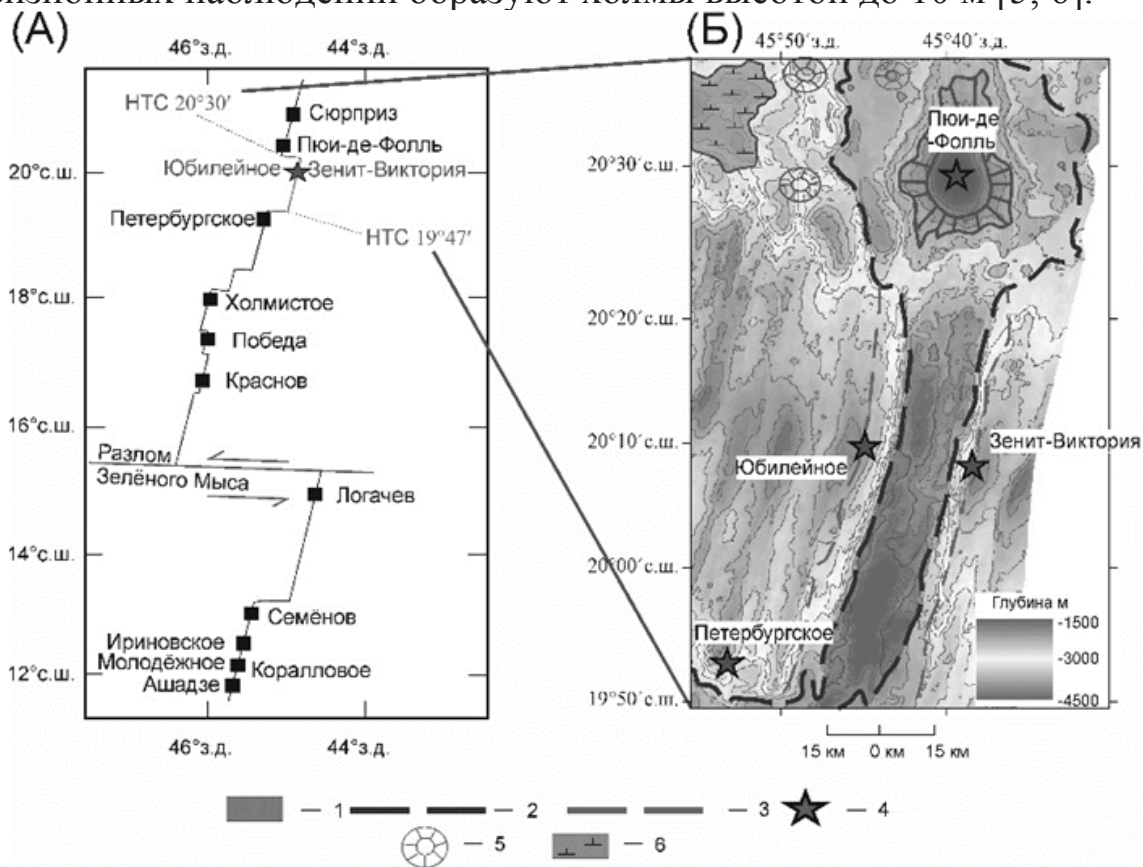


Рис. 1. Схематическое изображение Российского Разведочного района (А) и рифтовой зоны (Б), где расположены поля Зенит-Виктория и Юбилейное [7] с изменениями. НТС – нетрансформное смещение. 1 – осевые вулканические поднятия, 2 – граница днища и флангов рифтовой долины, 3 – граница склона и вершинной поверхности рифтовых гор, 4 – гидротермальные поля, 5 – вулканы центрального типа, 6 – выходы габбро-перидотитов.

Исследуемый материал сульфидных руд, поднятый при помощи драги и телегрейфера, был получен в ходе 31, 33 и 35 рейсов НИС «Профессор Логачев». Минеральный состав исследовался макроскопически и методами оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. 32 аншлифа было изучено в отраженном свете на микроскопе Carl Zeiss Axio Scope.A1 в отраженном свете. Химический состав минералов изучался в аншлифах на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с аналитическими приставками в ресурсном центре СПбГУ «Геомодель» (аналитики В.В. Шиловских и Н.А. Власенко). Химический состав руд определялся атомно-абсорбционным и фотометрическим методами в общем количестве 95 проб в лаборатории отдела литологии и геохимии ФГБУ ВНИИОкеангеология. В работе использованы результаты датирования



сульфидных руд  $^{230}\text{Th}/\text{U}$  методом, опубликованных в работах В.Ю. Кузнецова и Г.А. Черкашева с соавторами.

Сульфидные руды поля Зенит-Виктория и поля Юбилейное подразделяются на три минеральных типа: марказит-пиритовый, пирит-халькопиритовый и сфалерит-пирит-марказитовый. Руды марказит-пиритового типа сложены преимущественно минеральными агрегатами пирита, которые формируют массивные слабо пористые руды, руды пирит-халькопиритового типа представлены фрагментами двузональных труб, в которых внутренняя часть сложена преимущественно халькопиритом, а внешняя пиритом. Сфалерит-пирит-марказитовые руды сложены сильно опализованными массивными рудами, в которых сохранились реликты полихет. По химическому составу также наблюдается разница в типах руды.

Таблица. Средний химический состав руд разных типов руд полей Зенит-Виктория и Юбилейное.

Тип	Mar-Py		Py-Chp		Sph-Py-Mar	
	З-В	Юб.	З-В	Юб.	З-В	Юб.
Элемент						
Fe %	42.3±2	34.9±4	33.2±5	29.6±7	31.4±4	23.7±5
S	47.8±2	40.9±8	38.1±7	28.7±6	37.3±4	28.2±7
Cu	1.2±1	0.8±2	16.2±8	20.9±4	0.5±0.8	2.6±2
Zn	0.2±0	0.2±0.1	0.2±0.1	0.2±0.2	3.5±3.4	0.8±1.6
Si	0.9±1.0	8.3±5.7	2.4±2.7	7.6±8.9	9.1±5.2	18.9±4.5
Co г/т	333	266	795	1401	210	511
Pb	144	67	95	44	307	162
Cd	1	3	1	6	93	17
n	44	14	8	6	10	13

Примечание: Mar-Py – марказит-пиритовый, Py-Chp – пирит-халькопиритовый, Sph-Py-Mar – сфалерит-пирит-марказитовый, З-В – Зенит-Виктория, Юб. – Юбилейное.

При сравнении минерального и химического состава руд двух полей и их возрастных характеристик выделено 2 главных этапа развития рудогенеза (рис. 2). На первом этапе (Зенит-Виктория  $\approx 60\text{--}20$  тыс.л.н.; Юбилейное  $\approx 100\text{--}20$  тыс.л.н.) формировались руды марказит-пиритового типа. На втором этапе ( $\approx 20\text{--}1$  тыс.л.н.) начали формироваться пирит-халькопиритовые руды и сфалерит-пирит-марказитовые, а также продолжились образовываться марказит-пиритовые руды. Начало второго этапа  $\approx 20$  тыс.л.н. и начало формирования пирит-халькопиритовых руд примерно совпадает с последним гляциальным максимумом ( $\approx 20\text{--}18$  тыс.л.н.). Руды пирит-халькопиритового типа отличаются повышенными содержаниями Co, что связывают с повышением температуры раствора, что в свою очередь связывают с магматической активностью [8, 9].

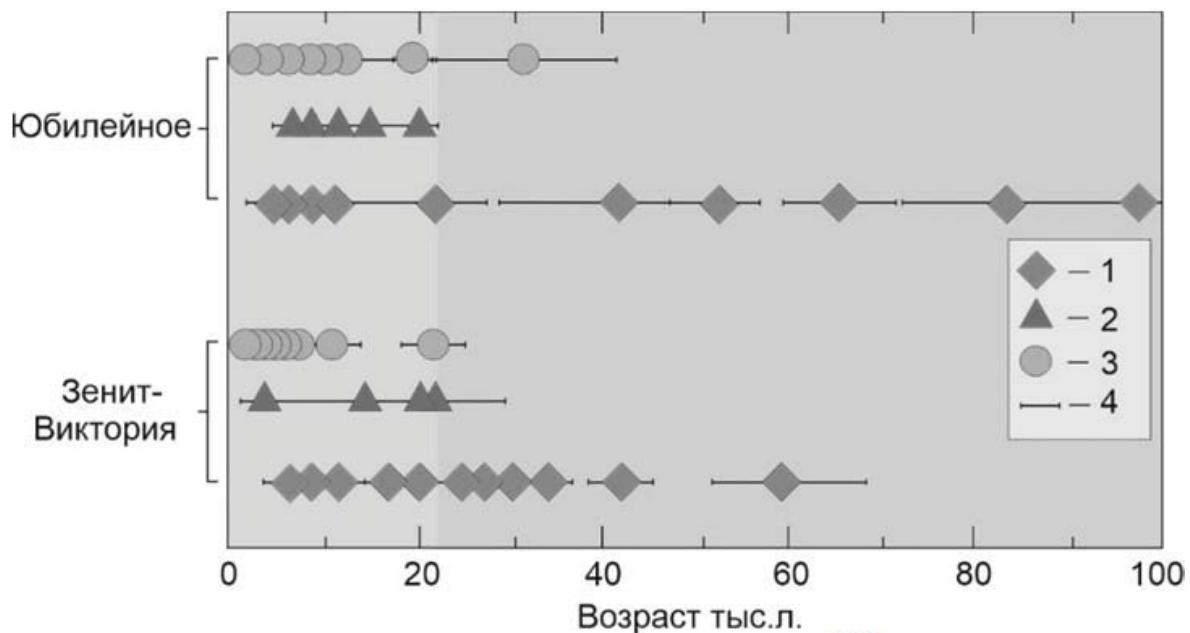


Рис. 2. Возрастные датировки сульфидных руд  $^{230}\text{Th}/\text{U}$  методом полей Зенит-Виктория и Юбилейное по данным [10, 11]. 1 – марказит-пиритовые руды, 2 – пирит-халькопиритовые руды, 3 – сфалерит-пирит-марказитовые руды, 4 – возрастной диапазон. Разными цветами на рисунке обозначены первый и второй этап рудообразования.

Поле Пью-де-Фолль, расположенное на поверхности вулкана, по имеющимся датировкам начало свое образование с руд пирит-халькопиритового состава около 20 тыс. л.н. [12]. Начало формирования пирит-халькопиритовых руд поля Пью-де-Фолль и второго этапа рудообразования полей Зенит-Виктория и Юбилейное, который начался с образования пирит-халькопиритовых руд попадает в один временной интервал, и их образование связано с магматической активностью. Предполагается, что во время последнего ледникового максимума происходило уменьшение уровня моря, что в свою очередь привело к магматической активности и последующей гидротермальной деятельности, которая была проявлена в синхронном начале образования относительно высокотемпературных пирит-халькопиритовых руд и формирования нового этапа рудообразованию в пределах полей Зенит-Виктория и Юбилейное и началу образования руд поля Пью-де-Фолль.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lund D.C., Asimow P.D., Farley K.A. et al. Enhanced hydrothermal activity along the East Pacific Rise during the last two glacial terminations // *Science*. 2016. V. 351. Is. 6272. P. 478–482.
2. Middleton J.L., Mukhopadhyay S., Mcmanus J.F., Langmuir C.H. Last glacial maximum and hydrothermal sediment fluxes on the Mid-Atlantic ridge // *Goldschmidt*. 2015. Abstracts 2123.
3. Han X., Fan W., Cai Y., Li M. Extreme hydrothermal activity on Carlsberg Ridge during the last glacial stage: evidence from an off-axis sediment core //

Workshop on Hydrothermal ore-forming processes and the fate of SMS deposits along slow and ultraslow spreading MOR. 2019. China. Hangzhou.

4. Мусатов А.Е., Черкашев Г.А. Влияния глобальных оледенений на зарождение гидротермальной активности в пределах Срединно-Атлантического хребта // Океанология. 2020. Т. 60. № 3. С. 466–473.

5. Бельтнев В.Е., Лазарева Л.И., Черкашев Г.А. и др. Новые гидротермальные рудные поля на Срединно-Атлантическом хребте: Юбилейное (20°09' с.ш.) и Сюрприз (20°45,4' с.ш.) // Докл. РАН. 2017. Т. 476. № 3. С. 305–310.

6. Шилов В.В., Бельтнев В.Е., Иванов В.Н., и др. Новые гидротермальные рудные поля на Срединно-Атлантическом хребте: «Зенит-Виктория» (20°08' с.ш.) и «Петербургское» (19°52' с.ш.) // Докл. РАН. 2012. Т. 442. № 3. С. 383–389.

7. Порошина И.М., Черкашев Г.А. Морфотектоническое строение и сегментация северной приэкваториальной части Срединно-Атлантического хребта (Российский Разведочный Район) // Мировой океан. Т. III. Твердые полезные ископаемые и газовые гидраты в океане / Под ред. Лобковского Л.И., Черкашева Г.А. М.: Научный мир, 2018. С. 60–75.

8. 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 deposit // Diversity of submarine hydrothermal systems on slow spreading ocean ridges. Geophys. Monogr. 2010. V. 188. P. 297–320.

9. Von Damm K.L., Oosting S.E., Kozlowski R. et al. Evolution of East Pacific Rise hydrothermal vent fluids following a volcanic eruption // Nature. 1995. V. 375. № 6526. P. 47–50.

10. Кузнецов В.Ю., Табунс Э.В., Бельтнев В.Е., и др.  $^{230}\text{Th}/\text{U}$  хронология формирования глубоководных полиметаллических сульфидов в пределах рудного поля «Зенит-Виктория» (20°08' с.ш.) // Вестник Санкт-Петербургского университета, серия 7 Геология и география. 2013. Вып. 4. С. 119–131.

11. Кузнецов В.Ю., Табунс Э.В., Кукса К.А., и др. Хронология развития гидротермальной деятельности в пределах поля «Юбилейное» (Срединно-Атлантический хребет, 20°08' с. ш.) // Докл. РАН. 2018. Т. 480. №4. С. 444–448.

12. Cherkashov G., Kuznetsov V., Kuksa K. et al. Sulfide geochronology along the Northern Equatorial Mid-Atlantic Ridge // Ore Geology Reviews. 2017. V. 87. P. 147–154.

The composition of seafloor massive sulfides within ore fields Zenith-Victoria and Jubileinoe (Mid-Atlantic ridge) were researched. As a result of comparison the mineralogy, geochemistry and isotopic data of SMS deposits two main stages of their formation were identified. It is assumed, Last glacial maximum influence on the origin of the second stage formation within ore fields Zenith-Victoria and Jubileinoe.

**Мустафина Ф.И.<sup>1,2</sup>, Черкашев Г.А.<sup>1,2</sup>**

(<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового Океана им. ак. И.С. Грамберга, г. Санкт-Петербург, e-mail: fimustafina@gmail.com; <sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург)

## **Актуальные экономические вопросы освоения полезных ископаемых Мирового океана**

**Mustafina F.I.<sup>1,2</sup>, Cherkashev G.A.<sup>1,2</sup>**

(<sup>1</sup>Federal State Budgetary Institution “Academician I. S. Gramberg All-Russia Scientific Research Institute for Geology and Mineral Resources of the Ocean”, Saint Petersburg; <sup>2</sup>Saint Petersburg State University, Saint Petersburg)

## **Current economic issues of the exploitation of mineral resources of the World Ocean**

Ключевые слова: глубоководные полезные ископаемые, металлы, технологии чистой энергии, экономическая эффективность

Спрос на металлы растет благодаря росту численности населения, развитию экономики и переходу к чистой энергетике. Полезные ископаемые Мирового океана являются ценным альтернативным источником металлов, добыча которых пока невозможна из-за множества нерешенных вопросов, среди которых вопросы экономического характера, рассмотренные в данной работе.

Наша планета обеспечивает нас важными природными ресурсами, в том числе металлами, которые находят свое применение во многих видах человеческой деятельности. Рост численности населения и развитие экономики влечет за собой рост потребления минеральных ресурсов, которые в настоящее время добываются из наземных источников. Альтернативным вариантом является добыча из глубоководных источников.

Глубоководные полезные ископаемые находятся в центре внимания ученых, так как в будущем смогут стать важным источником удовлетворения глобальных потребностей в сырье. На сегодняшний день человечество находится на стадии разведки глубоководных полезных ископаемых; для перехода к коммерческой добыче необходима тщательная проработка множества вопросов. Целью данной работы является анализ актуальных экономических вопросов освоения полезных ископаемых Мирового океана.

Выделяют три вида полезных ископаемых, которые формируются на морском дне и из которых могут быть извлечены металлы: железомарганцевые конкреции, кобальтоносные марганцевые корки и гидротермальные полиметаллические сульфиды.

Железомарганцевые конкреции (ЖМК) формируются в результате отложения гидроксидов железа и марганца вокруг ядра на покрытой

осадками поверхности глубоководного морского дна [1]. ЖМК богаты марганцем, никелем, кобальтом, медью. Концентрация этих металлов в ЖМК выше, чем в полезных ископаемых из наземных источников. Наиболее богатые медью и никелем ЖМК расположены в центральной части зоны разлома Кларион-Клиппертон, с высокой концентрацией марганца – в Перуанской котловине.

Кобальтоносные марганцевые корки (КМК) представляют собой гидроксидные или оксидные отложения, образующиеся в результате прямого осаждения минеральных веществ из морской воды на поверхности пород морского дна [2]. КМК характеризуются высокими содержаниями никеля, марганца и кобальта. Наибольшим потенциалом обладают КМК, расположенные на небольших глубинах, например, расположенные в исключительных экономических зонах государств экваториальной части Тихого океана, так как имеют более высокие содержания металлов [3, 4].

Гидротермальные полиметаллические сульфиды (ГПС) – это скопления преимущественно сульфидных минералов, образующиеся в местах гидротермальных выходов на морском дне [1]. ГПС с максимально высоким содержанием металлов расположены на хребтах с медленными скоростями спрединга, таких как Срединно-Атлантический хребет [2, 5]. Главным образом, в составе ГПС коммерческий интерес представляют медь, золото, серебро, цинк.

В 2015 г. ожидалось, что сырьевой бум ускорит переход к разработке ГПС в Тихом океане, а если дефицит минерального сырья продолжится, то к 2020 г. начнется добыча ЖМК в зоне Кларион-Клиппертон. Однако отсутствие Добычного Кодекса, нерешенные проблемы экономического, технического, экологического характера, профицит металлов, а также спад экономики в 2020 г. значительно отсрочил переход к глубоководным минеральным ресурсам.

Тем не менее, в настоящее время перспективы добычи глубоководных полезных ископаемых являются позитивными: растет спрос на минеральное сырье и цены на металлы, в особенности на те, что используются при производстве электромобилей и аккумуляторов, а также для получения низкоуглеродистой электроэнергии. Ежегодный объем продаж электромобилей во всем мире вырос на 40% в 2020 г. и достиг 3 миллионов. Согласно прогнозу Международного энергетического агентства, к 2030 г. объем продаж превысит 40 миллионов в год, а к 2040 г. достигнет 70 миллионов в год [6].

В связи с этим увеличивается спрос на металлы. Согласно прогнозу Международного энергетического агентства, к 2040 г. спрос на кобальт по сравнению с 2020 г. может вырасти в 6 или в 21 раз, на марганец – в 3 или в 8 раз, на никель – в 6 или в 19 раз, на медь – в 2 или в 3 раза при сценарии установленной политики Международного энергетического агентства или при сценарии устойчивого развития соответственно [6].

Есть вероятность того, что прогнозируемый спрос превысит ожидаемое предложение металлов, что потребует значительных дополнительных инвестиций в добывающую отрасль. С другой стороны, есть мнение, что наземная добыча сможет покрыть спрос на металлы.

При планировании инвестиционных проектов, как правило, необходимо оценить их экономическую эффективность. Однако в случае с глубокоководными полезными ископаемыми оценка затрудняется наличием неопределенностей, связанных с инвестициями, эксплуатационными затратами, ценами на металлы, трансфертными ценами на сырье и так далее.

На данный момент первоначальными инвесторами (контракторами), не выбрана определенная технология добычи глубокоководных полезных ископаемых. Те, что используются на суше, не подходят для глубокоководных полезных ископаемых, поэтому необходима разработка новых технологий добычи, стоимость которых не может быть с точностью определена на данном этапе работ.

Дополнительный источник металлов может негативно сказаться на состоянии мирового рынка металлов, в связи с этим необходим постоянный мониторинг конъюнктуры рынка. Последние исследования показывают, что такая деятельность в будущем может негативно сказаться на экономике развивающихся государств, и одним из важных видов работ является определение этого влияния и способов помощи этим государствам [7]. Современные рынки металлов характеризуются высокой концентрацией, из-за чего рынки уязвимы к политической нестабильности, геополитическим рискам и экспортным ограничениям. Неблагоприятные условия могут оказать значительное влияние на доступность металлов и на их цены.

Цены на металлы крайне чувствительны к внешним факторам, с чем связана их высокая волатильность. Малейшие изменения в спросе и предложении, геополитические факторы, проблемы с поставками могут значительно влиять на цены. Риски, вызванные изменениями цен на металлы, очень сложно предотвратить или предсказать.

С другой стороны, есть вероятность, что наземная добыча сможет покрыть спрос на металлы, и дефицита не предвидится. Такое мнение связано с тем, что благодаря продолжающимся геологоразведочным работам открываются новые месторождения и вводятся в эксплуатацию новые добычные проекты. Однако существует проблема, связанная с качеством минеральных ресурсов: высококачественные месторождения уже были разработаны ранее, а новые технологии позволяют разрабатывать месторождения более низкого качества. Извлечение металлов из руд более низкого качества требует больше энергии, что повышает затраты на добычу и переработку и увеличивает выбросы углекислого газа [6].

Подписание контрактов на разработку глубокоководных полезных ископаемых невозможно без принятия Добычного Кодекса, который должен устанавливать правовой режим контрактов и регулировать добычную

деятельность. Предполагается, что Кодекс будет принят в 2022 г. Он должен будет определять размер выплат контракторов в Международный орган по морскому дну (роялти) для целей распределения полученной прибыли в рамках принципа единого наследия человечества [8]. На сегодняшний день рассматривается несколько вариантов таких роялти, которые отличаются ставками и базами расчета. В качестве базы для расчета роялти предлагаются извлекаемая ценность полезных ископаемых (адвалорная система) и операционная прибыль контрактора (система, основанная на прибыли) [9]. Для принятия окончательного решения необходимо тщательное изучение каждого варианта баз расчета роялти и ставок.

При оценке экономической эффективности добычи глубоководных полезных ископаемых важное значение имеет выбор ставки дисконтирования. Проекты добычи глубоководных полезных ископаемых являются долгосрочными, то есть с момента вложения инвестиций в проект до получения прибыли пройдут годы, поэтому необходимо учитывать распределение денежных потоков во времени. Это обуславливается инфляцией, или снижением покупательной способности денег со временем, альтернативной стоимостью других проектов, в которые можно было бы вложить финансы и получить больший доход, и рисков неполучения денежной суммы. Чем выше риски, тем большую доходность желает получить инвестор. Учет распределения денежных потоков во времени осуществляется при помощи процедуры дисконтирования – расчетного приведения будущих доходов к текущему моменту времени. Одним из важнейших этапов в этом процессе является обоснование ставки дисконтирования, которая должна отражать уровень рисков неполучения денежной суммы [10]. Выбор ставки дисконтирования является проблематичным, так как не существует аналогичных проектов, неизвестна структура капитала и пока нет определенных инвесторов, обосновавших свою минимальную ставку доходности. Необходимо дальнейшее тщательное изучение этого вопроса, так как ставка дисконтирования играет значительную роль при оценке эффективности проектов и отражает их привлекательность для потенциальных инвесторов.

Таким образом, на сегодняшний день переход к полезным ископаемым Мирового океана затрудняется наличием множества нерешенных вопросов, среди которых вопросы экономического плана. Требуются дальнейшие исследования волатильности цен на металлы, ставок дисконтирования и роялти, оценки экономической эффективности, негативного воздействия на рынки металлов и на развивающиеся государства.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petersen S. Marine mineral resources // Encyclopedia of marine geosciences / Harff J., Meschede M., Petersen S., Thiede J. (Ed.). Springer Science+Business Media Dordrecht, 2016. P. 475–480.

2. ISA, 2006. Workshop on mining of Cobalt-rich ferromanganese crusts and polymetallic sulphides – technological and economic considerations. International Seabed Authority. Kingston, Jamaica
3. Кобальтоносные корки. Международный Орган по морскому дну. 4 с. URL: [https://isa.org.jm/files/files/documents/ia9\\_rus.pdf](https://isa.org.jm/files/files/documents/ia9_rus.pdf)
4. Minerals: Cobalt-rich Ferromanganese Crusts. International Seabed Authority. URL: <https://www.isa.org.jm/exploration-contracts/cobalt-rich-ferromanganese>
5. Cherkashov G. Seafloor Massive Sulfide Deposits: Distribution and Prospecting // Deep-Sea Mining – Resource Potential, Technical and Environmental Considerations / Sharma R. (Ed.). Springer International Publishing AG, Switzerland, 2017. P. 143–164.
6. IEA, 2021. The Role of Critical World Energy Outlook Special Report Minerals in Clean Energy Transitions. World Energy Outlook Special Report. International Energy Agency, 2021. 287 p.
7. Lapteva A., Chernova A., Khodina M., Mustafa T., Mustafina F., Smolnikova A. Report to the International Seabed Authority, Study of the Potential Impact of Polymetallic Nodules Production from the Area on the Economies of Developing Land-based Producers of those Metals which are Likely to be Most Seriously Affected. All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources named after N.M. Fedorovsky, Moscow, Russia, 2020. 234 p.
8. Конвенция ООН по морскому праву 1982 года. Международное право. URL: <https://interlaws.ru/konvenciya-oon-po-morskomu-pravu-1982/>
9. Kirchain R., Roth R., Field F.R.III, Muñoz-Royo C., Peacock T. Report to the International Seabed Authority on the Development of an Economic Model and System of Payments for the Exploitation of Polymetallic Nodules in the Area. Massachusetts Institute of Technology, Materials Systems Laboratory, Cambridge, MA USA, 2019. 77 p.
10. Спиридонова Е.А. Оценка стоимости бизнеса: учебник и практикум для бакалавриата и магистратуры. М.: Издательство Юрайт, 2016. 300 с.

Demand for metals is growing due to population growth, economic development and the clean energy transition. Mineral resources of the World Ocean are a valuable alternative source of metals, the extraction of which is not yet possible due to many unresolved issues, including economic issues considered in this paper.



**Новиков Г.В.<sup>1</sup>, Седышева Т.Е.<sup>2,3</sup>, Лобус Н.В.<sup>1</sup>,  
Богданова О.Ю.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: gvnovikov@yandex.ru; <sup>2</sup>АО «Южморгеология», г. Геленджик, <sup>3</sup>ВНИИОкеангеология, г. Санкт-Петербург)

**Природа кобальтоносных железомарганцевых корок  
гайота Коцебу Магеллановых гор Тихого океана  
Novikov G.V.<sup>1</sup>, Sedysheva T.E.<sup>2,3</sup>, Lobus N.V.<sup>1</sup>,  
Bogdanova O.Yu.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow, <sup>2</sup>АО Yuzhmorgeologiya, Gelendzhik, <sup>3</sup>VNIIOkeangeologiya, St. Petersburg)

**The nature of cobalt-rich ferromanganese crusts of the  
Kotzebue guyote of the Magellanic mountains of the Pacific  
ocean**

Ключевые слова: кобальтоносные марганцевые корки, слои корок, минералы марганца и железа, тяжелые, редкие, редкоземельные металлы.

Основными рудными минералами всех слоев кобальтомарганцевых корок гайота Коцебу Магеллановых гор Тихого океана являются плохо окристаллизованные, плохо структурно упорядоченные Fe-вернадит, Mn-ферроксигит. достаточно структурно упорядоченный вернадит, находящийся, в основном, в слое I-1 и в меньшем количестве в слое I-2, идентифицирован также гетит. В виде примеси отмечаются асболан-бузерит и бернессит. Распределение катионов цветных, тяжелых и редкоземельных металлов по слоям корок гайота Коцебу свидетельствует о явно неравномерном их поступлении в кобальтоносные железомарганцевые корки.

В настоящее время АО «Южморгеология» проводит работы в Тихом океане по выявлению наиболее перспективных объектов добычи кобальтоносных железомарганцевых корок (КМК, корки). К таким объектам относятся корки гайота Коцебу, который располагается на севере северо-западного звена в системе Магеллановых гор Тихого океана и является одним из четырех гайотов, входящих в Российский Разведочный Район (РРР). Учитывая вхождение данного гайота в РРР, актуальность всеобъемлющих исследований кобальтоносных железомарганцевых корок, в первую очередь по минералогии и геохимии, существенно возрастает.

Для исследований были отобраны образцы КМК во время рейса научно-исследовательского судна (НИС) «Геленджик» (АО «Южморгеология») в 2016–2017 гг. Изучались 4 образца корок, представляющие собой многослойные образования, сформированные преимущественно тонкодисперсными рудными агрегатами, состоящими из гидратированного диоксида марганца в различных минеральных фазах и гидроксидами железа и тесно ассоциирующими с пороодообразующими фазами.

Гайот Коцебу представляет собой две горные постройки, находящиеся на одном основании. Гайот оконтуривается изобатой 5 100 м, но его склоны на востоке прослеживаются до глубины 5 300 м, а на юге до 5 500 м. В средней части юго-западного склона и средней части юго-восточного склона западной постройки гайота со станций драгирования 14МТП01 и 14Д67-2 были отобраны пробы КМК. Субстратом корок на обоих участках склона служат биогенные известняки, соответствующие фации мелководных банок и эдафогенные брекчии. На восточной постройке гайота пробы КМК были отобраны в его северо-восточной части: рядом с бровкой вершинной поверхности (14Д77-2) и на осевой поверхности верхней части северо-восточного отрога (14Д78). Субстратом корок обеих станций являлись эдафогенные брекчии.

Корки образцов 14МТП-01, 14Д67-2 и 14Д78 состоят из 3 слоев – III, II, I-1, слой I-2 в них не обнаружен. Корка образца 14Д77-2 на корковой плите представлена полным 4-х слойным разрезом – III, II, I-2 и I-1. Мощность корок составляет 11.5–18.5 см. Текстурно-структурные особенности соответствующего слоя (I-1, II и др.) разных образцов корок близки между собой

*Минеральный состав* рудной компоненты железомарганцевых корок. В результате исследований установлено, что основными рудными минералами различных слоев корок гайота Коцебу являются плохо окристаллизованные, плохо структурно упорядоченные Fe-вернадит, Mn-фероксигит, характерные для каждого отдельного слоя, а также достаточно структурно упорядоченный вернадит, находящийся, в основном, в слое I-1 и в меньшем количестве в слое I-2. В незначительном (не более 3-4%) количестве в слое I-1 образцов 14МТП01 и 14Д78 присутствует асболан-бузерит. В слоях II (обр. 14Д67-2) и III (обр. 14МТП-01, 14Д67-2, 14Д77-2, 14Д78) корок содержится гетит. Кроме того, в слое II образца 14Д78 в виде примеси отмечается присутствие бернессита. Таким образом, минеральный состав слоев корок гайота Коцебу стабилен и однороден. Полученные данные хорошо согласуются с ранее опубликованными [1–6], что позволяет считать изученные корки типичными как для гайота Коцебу, так и в целом для Магеллановых гор Тихого океана.

*Геохимия корок.* Результаты анализа химического состава корок гайота Коцебу свидетельствуют о достаточно высокой стабильности содержаний как по каждому отдельному катиону металла в каждом из образцов корок, так и между ними. В то же время отмечаются различия в распределении отдельных катионов металлов как в разных классах крупности, так и по слоям корок.

Распределение *рудообразующих* металлов (Fe, Mn) выглядит разнонаправленно. Содержание Fe в целом и по отдельным слоям корок гайота Коцебу находится в интервале 6.95-15.36 масс. %. Для разных корок наблюдается общая тенденция - содержание Fe увеличивается от слоя I-1 к

слою III, т.е. возрастает железистость рудного материала, при незначительном отклонении в образце 14МТП01.

В отличие от Fe, для Mn наблюдается противоположная картина. Распределение Mn относительно слоев корок показывает, что в целом его содержание уменьшается от слоя I-1 к слою III. В то же время, в слое II образцов 14Д67-2 и 14Д77-2 отмечается максимальное его содержание – 17.08 и 17.82 масс. % соответственно.

Марганцевый модуль (Mn/Fe) в корках изменяется от 0.88 до 1.76 – типичном интервале значений для гидrogenных железомарганцевых корок.

Распределение катионов *цветных* металлов –  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  – крайне неодинаково в слоях корок. Ни для одного из данных катионов металлов не установлена какая-либо закономерность в их распределении – в одних корках наблюдается уменьшение их содержания от слоя I-1 к слою III, в других – наоборот увеличение. При этом установлено, что самое низкое содержание  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  отмечается в слое III корок образцов 14Д67-2 и 14Д77-2.

Наиболее стабильны в корках содержания катионов *тяжелых* металлов –  $Zn^{2+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ , а также  $Cu^{2+}$ , что позволяет считать их практически постоянными величинами.

В слоях изученных корок гайота Коцебу установлена практически одинаковая картина в содержании катионов *редкоземельных* металлов. Сумма катионов РЗМ в слоях корок составляет от 1218 (обр. 14Д127-2, слой III) до 2600 г/т (обр. 14Д67-2, слой I-1). Наибольший вклад в эту сумму вносят катионы  $Ce^{3+}$ , доля которых составляет 40.5 (обр. 14Д67-2, слой I-1) – 58.8 % (обр. 14МТП 01, слой I-1). Именно в нижнем слое I-1 корок катионы  $Ce^{3+}$  накапливаются в наибольшем количестве – их содержание превышает 1 кг/т, тогда как в верхнем слое III оно уменьшается почти вдвое. Максимальное содержание катионов  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$  и  $Nd^{3+}$  также отмечается в слое I-1 данных корок, самое высокое их содержание зафиксировано в образце 14Д67-2 – 709, 423 и 281 г/т, соответственно. Для изученных корок в целом характерно уменьшение содержания всех катионов редкоземельных металлов от нижнего слоя I-1 к верхнему слою III. Исключение составляют катионы  $Sm^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ , содержание которых в образце 14МТП01, наоборот, возрастает от подошвы корки к ее верху. Для данного образца в слое II отмечается также минимальное содержание катионов металлов в ряду от  $Pr^{3+}$  до  $Lu^{3+}$ . Таким образом, на основании стратиграфической классификации железомарганцевых корок [3] полученные данные свидетельствуют, что максимальное обогащение корок катионами  $Ce^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$  и  $Nd^{3+}$  осуществлялось в позднем палеоцене – раннем эоцене (слой I-1), а минимальное концентрирование наблюдается в плиоцене – квартере (слой III). В среднем – позднем эоцене (слой I-2) и миоцене (слой II) поглощение катионов РЗМ корками было более плановым.

Распределение катионов РЗМ в корках, нормализованное на

соответствующий катион металла в североамериканском сланце NASC, свидетельствует о близком и равномерном характере их распределения как в слоях каждого отдельного образца, так и между слоями корок разных образцов. На этом фоне для трех исследованных образцов корок – 14МТП01, 14Д67-2 и 14Д77-2 – отмечается общая тенденция: незначительная положительная аномалия катионов  $\text{Ce}^{3+}$  в нижнем слое I-1, которая в наибольшей степени проявлена в образце 14МТП01.

Особенностью исследованных данных корок является также значительная положительная аномалия катионов  $\text{Nd}^{3+}$ , дифференцированно проявленная в каждом из их слоев. Но и в данном случае установлена общая тенденция – максимальное ее значение характерно для нижнего слоя I-1 корок. При этом среди всех образцов в наибольшей степени она наблюдается в образце 14Д67-2. В слоях II и III образцов 14МТП01 и 14Д67-2 положительная аномалия катионов  $\text{Nd}^{3+}$  становится меньше, а в слоях I-2 и II образца 14Д77-2 она и вовсе не отмечается.

Таким образом, рассмотренное распределение катионов металлов различной химической природы по слоям корок гайота Коцебу Магеллановых гор Тихого океана свидетельствует о явно неравномерном их поступлении в кобальтоносные железомарганцевые корки, несмотря на практически постоянные физико-химические параметры океанской воды. Источниками катионов металлов могли быть гидрогенные, гальмиролитические, гидротермальные и другие, но все они являются косвенными данными для непосредственного формирования железомарганцевых корок в разные геологические эпохи. В тоже время минеральный состав разных корок свидетельствует о том, что их образование протекает по единому механизму, установленному природой. Практическое доказательство такого механизма представлено в [7].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богданов Ю.А., Горшков А.И., Гурвич Е.Г. Богданова О.Ю. и др. Железомарганцевые корки и конкреции гайотов северо-западной части Тихого океана // Геохимия. 1998. № 5. С. 518–531.
2. Железомарганцевые корки и конкреции подводных гор Тихого океана / Под ред. Лисицына А.П. М.: Недра, 1990. 227 с.
3. Мельников М.Е. Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик: ФГУПП ГНЦ, 2005. 230 с.
4. Мельников М.Е., Седышева Т.Е. Редкоземельные элементы в железомарганцевых корках Магеллановых гор (Тихий океан) – благородные, редкие и радиоактивные элементы в рудообразующих системах // Материалы Всерос. науч. конф. с междунар. участием: Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т геологии и минералогии им. В.С. Соболева. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2014. С. 442–449.
5. Новиков Г.В., Мельников М.Е., Богданова О.Ю., Викентьев И.В.

Природа кобальтоносных железомарганцевых корок Магеллановых гор Тихого океана. Сообщение 1. Геология, минералогия, геохимия // Литология и полезные ископаемые. 2013. № 6. С. 3–25.

6. Новиков Г.В., Седышева Т.Е., Лобковский Л.И., Лобус Н.В., Богданова О.Ю., Рудоносность кобальтоносных железомарганцевых корок гайота Говорова Магеллановых гор Тихого океана // Доклады академии наук. Науки о Земле. 2021. Т. 499. № 2. С. 174-180.

7. Новиков Г.В. Железомарганцевые отложения в океане: от наночастиц до макрообъектов // Природа. 2019. № 11. С. 39–49.

The main ore minerals of all layers of cobalt-manganese crusts of the Kotzebue Guyot of the Magellanic Mountains of the Pacific Ocean are poorly crystallized, poorly structurally ordered Fe-vernadite, Mn-ferroxigite. A sufficiently structurally ordered vernadite, located mainly in layer I-1 and in a smaller amount in layer I-2, has also been identified as goethite. Asbolan-buzerite and bernessite are noted as an impurity. The distribution of cations of non-ferrous, heavy and rare-earth metals over the layers of Kotzebue guyot crusts indicates their clearly uneven entry into cobalt-rich ferromanganese crusts.

## **Обжиров А.И.**

(Тихоокеанский океанологический институт им.В.И.Ильичева (ТОИ) ДВО РАН, г. Владивосток, e-mail: obzhirov@poi.dvo.ru)

### **Газогеохимия газогидратов в Охотском море**

## **Obzhirov A.I.**

(V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok)

### **Gasgeochemical of gas hydrate in the Okhotsk Sea**

Ключевые слова Газогеохимия, газогидраты, Охотское море

Впервые газогидраты были обнаружены на северо-восточном сахалинском склоне Охотского моря по газогеохимическим критериям во время морской экспедиции 1988 г. Позже они изучались во многих международных экспедициях. В ходе исследования выяснилось, что пузырьки газа с высоким содержанием метана выходят из донных отложений в воду по зонам сейсмически активных разломов, которые легко прослеживаются акустически в виде потока.

Впервые газогидраты были обнаружены на северо-восточном Сахалинском склоне Охотского моря в морских экспедициях по газогеохимическим критериям в 1988 г. В дальнейшем они изучались во многих международных экспедициях. В процессе изучения выяснилось, что по зонам сейсмически активных разломов из донных осадков в воду выделяются пузыри газов с высоким содержанием метана, которые хорошо прослеживаются акустически в виде потока. При этом концентрации метана в воде возрастают в 1000–10000 раз относительно фона. При высоком давлении и низкой температуры в районе потока газа (с высокой концентрацией метана) в донных осадках образуются газогидраты. Основным источником углеводородных газов являются нефте-газ-содержащие слои пород и подток, в том числе, мантийных газов. Индикатором подтока газа из недр Земли является наличие аномальных концентраций водорода, гелия в потоках пузырей газа из донных отложений в воду и в донных осадках газогидратсодержащих слоев.

Подошва газогидратсодержащих отложений в Охотском море залегает на глубине около 200–300 м от поверхности дна на глубине моря более 400 м. Так как под ней обычно скапливается свободный газ (в основном метан), то граница между двумя средами хорошо прослеживается в сейсмическом поле, которая проходит параллельно поверхности дна, пересекая слои накопления осадков. Эта граница называется Bottom simulating Reflector (BSR), то есть, отражение подобное (параллельно) дну (рис. 1а). Поток пузырей газа (метана) в воде на эхограмме создает звукорассеивающее аномальное тело, которое распространяется от дна вверх на 200–400 м. При этом в верхнем слое осадков в потоке метана образуются вторичные газогидраты метана. В районе выходов пузырей метана поверхность дна

нарушается, на дне формируются бугорки и ямки, которые напоминают структуры грязевых вулканов (рис. 1б) и газогидраты (рис. 2а, б).

### История газогеохимических исследований

Начиная с 1979 г. по настоящее время (2021 г.), выполнено 45 комплексных геологических экспедиций. 15 экспедиций было выполнено с иностранными учеными по международным проектам с Германией (КОМЕКС, 1998–2004 гг.), с Японией и Кореей (ХАОС, 2003, 2005–2006 гг. и САХАЛИН, 2007–2012, 2013–2017 гг.). Выполнялся комплекс геологических, геофизических, газогеохимических, гидроакустических, литологических, океанологических исследований. Измерения природных газов выполнялись во всех Дальневосточных морях, в Тихом и Индийском океанах и на прибрежных территориях Океании. Для выяснения поступления метана через лед из воды в атмосферу в марте 1999 г. была выполнена международная ледовая экспедиция в Охотском море с использованием вертолета.

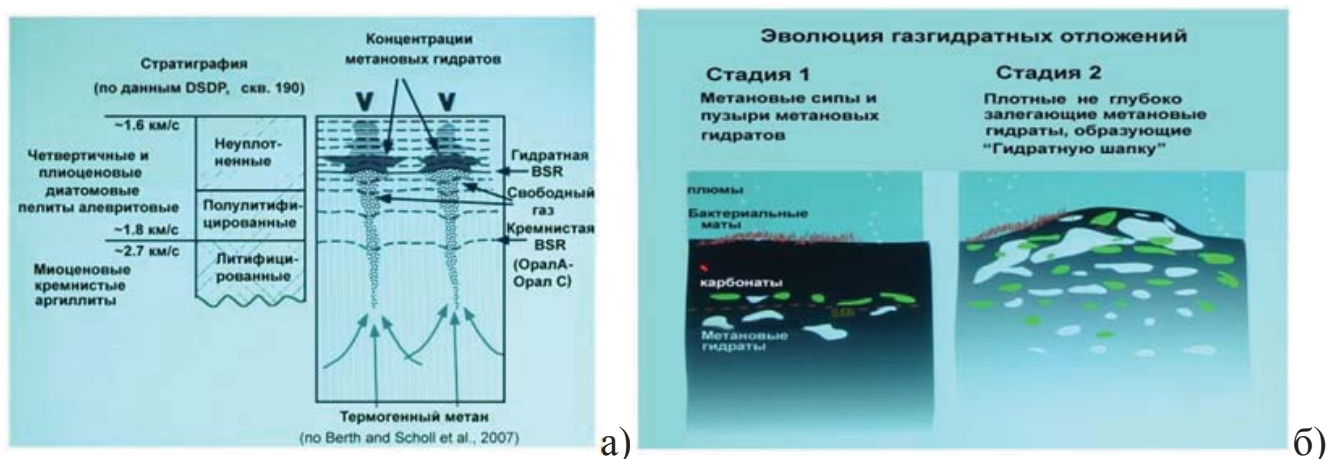


Рис. 1. а) Схема формирования газогидратов в районе потоков метана в морских донных осадках, б) Изменение поверхности дна в районе формирования газогидратов.

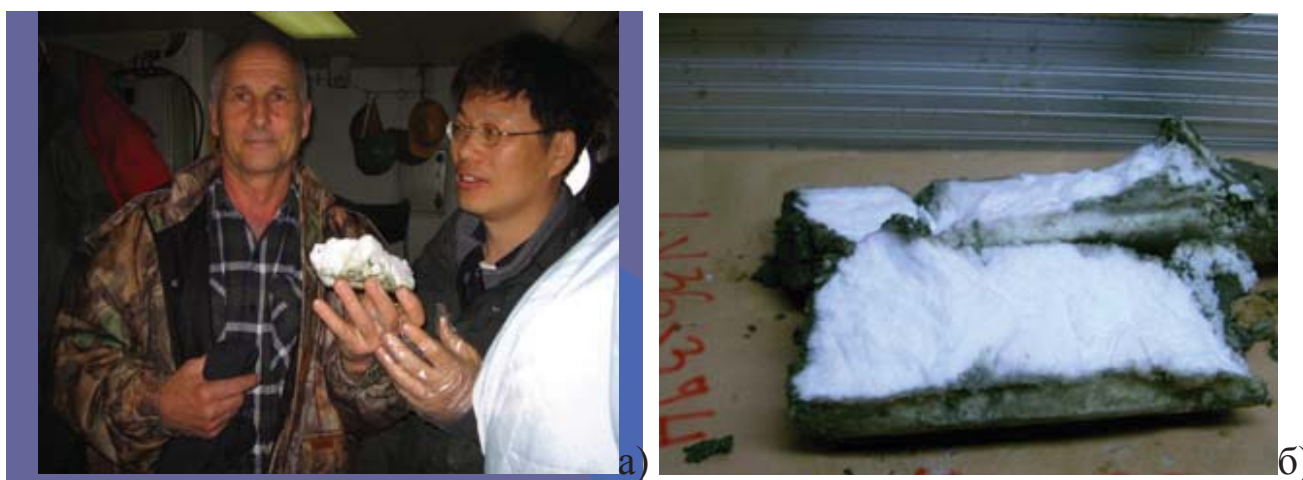


Рис. 2. а) Фрагмент газогидратов в руках (слева) Обжиров А.И. и (справа) Джин Янг, Корея. б) Слой газогидрата мощностью 35 см. В 1 см<sup>3</sup> газогидрата содержится 160 см<sup>3</sup> метана.

## Пример газогеохимических исследований в Охотском море

По данным газогеохимических исследований в Охотском море [1–3], первый поток пузырей метана был обнаружен нами в 1988 году на Сахалинском северо-восточном склоне Охотского моря (рис. 3а, б). В районе этого потока в 1991 г. были обнаружены газогидраты в верхнем слое (1–5 м от поверхности дна) донных осадков (рис. 4а). Дальнейшие исследования показали рост их количества. В настоящее время их обнаружено более 500 на восточном шельфе и склоне Охотского моря. Вместе с ростом количества потоков пузырей метана увеличилась его концентрация в придонной воде в 5–10 раз, достигая 2000–5000 нл/л (рис. 4б). Взаимосвязано с увеличением количества выходов метана и его концентраций в водной толще произошел ряд эпизодов землетрясений в западной части Охотского моря и его прибрежной части (Кунаширское, 1994, Нефтегорское, 1995, Хоккайдское, 2003, Невельское, 2007 и др.)

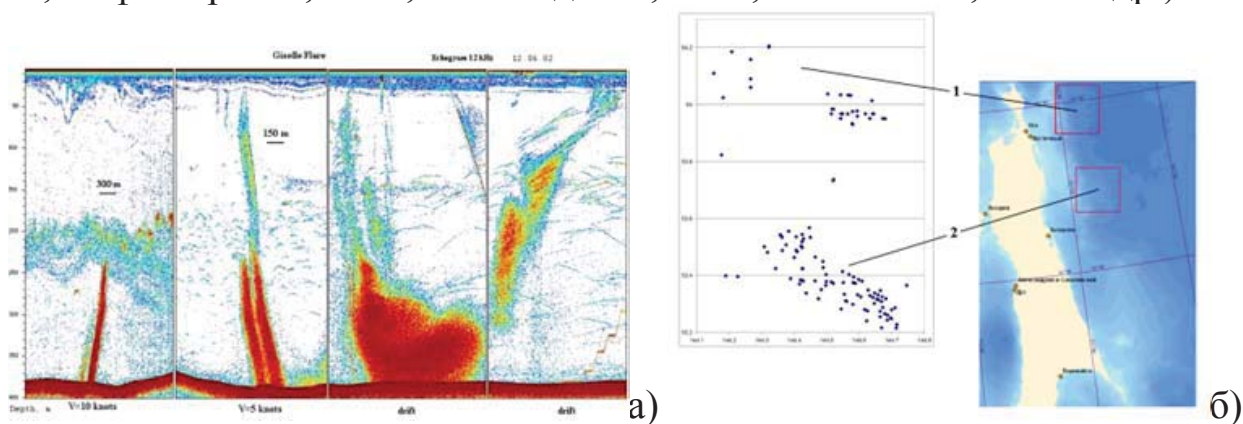


Рис. 3. а) Гидроакустическая запись выходов пузырей газа со дна моря в районе, где обнаружены газогидраты на Сахалинском восточном склоне Охотского моря (запись Саломатина, 2002), б) Распределение обнаруженных выходов метана (показаны точками). 1 – северная площадь; 2 – Южная площадь. Сахалинский восточный склон Охотского моря.

## Заключение

Выполнение газогеохимических исследований в экспедициях позволило получить следующие результаты:

1) определить фоновые и открыть аномальные поля метана и других газов в придонной воде изученных районов морей и океанов.

2) использовать газовые компоненты как критерии прогноза нефтегазоносности в Восточно-Китайском, Южно-Китайском, Японском, Охотском и Беринговом морях. На шельфе Вьетнама открыто несколько площадей с аномальными полями метана. Впоследствии на Коншонской структуре были открыты залежи газа. В Вонсанском заливе Северной Кореи в 1988 и 1989 гг. было открыто аномальное поле углеводородов на Хыннамской структуре, которая перспективна для открытия нефтегазовой залежи.

3) оценены перспективы обнаружения залежей нефти и газа на



структурах, зафиксированных сейсмическим профилированием на Сахалинском восточном шельфе Охотского моря.

4) открыто 17 площадей в Охотском море, содержащих в донных осадках газогидраты.

5) открыты аномальные поля метана в трог Окинава и сделан прогноз наличия там газогидратов.

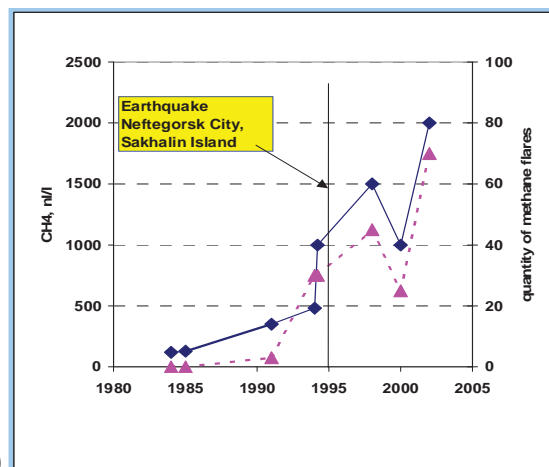


Рис. 4. а) Слои газогидратов (белый цвет) в донных осадках на Южной площади восточного Сахалинского склона Охотского моря, б) Изменение концентраций метана в придонной воде (на оси справа) и количества потоков пузырей метана из донных отложений в воду в Охотском море. Первый поток пузырей метана обнаружен в 1988 году и концентрации метана были в пределах 80–100 нл/л. Затем отмечен рост концентраций метана в придонной воде и количества потоков пузырей метана из донных отложений в воду. Вертикальной линией отмечен эпизод Нефтегорского землетрясения.

б) отражено влияние метана и других газов на окружающую среду

7) оценен поток метана из Охотского моря в атмосферу, который составляет 1 млн. м<sup>3</sup> тон в год.

8) по газогеохимическим критериям сделан прогноз сейсмоструктурной активизации западной части Тихого океана.

9) Отмечено нарушение дна в районе выходов пузырей метана и газогидратов, что важно учитывать при инженерном проектировании строительства на морском дне.

10) оценены перспективы поиска залежей углеводородов в Приморья.

11) оценен объем угольного метана на Дальнем Востоке, который является одним из источников поступления метана в донные осадки и участвуют в формировании газогидратов и нефтегазовых залежей.

Исследования выполнялись в рамках государственного задания (тема № 0271-2019-0006, рук. Обжиров, Регистрационный номер:121021500055-0, 2021–2023), по гранту поддержки РФФИ 20-55-50005, 2020–2021, гранту 100 по теме 075-15-2020-796.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1.Обжиров А.И. Газогеохимические поля придонного слоя морей и океанов. М.: Наука, 1993. 139 с.
- 2.Обжиров А.И. История открытия газогидратов в Охотском море // Подводные исследования и робототехника. 2006. № 2. С. 72–82.
- 3.Obzhirov A., Shakirov R., Salyuk A. et al. Relations between methane venting, geological structure and seismo-tectonics in the Okhotsk Sea // Geo-Marine Letters. 2004. V. 24. P. 135–139.

For the first time gas hydrate were discovered on the Northeastern Sakhalin slope of the Sea of Okhotsk during sea expedition in 1988 according to gas geochemical criteria. Later they were studied in many international expeditions. In the course of the study, it turned out that gas bubbles with a high methane content are release from the bottom sediments into the water along the zones of seismically active faults, which can be easily traced acoustically in the form of a flow.

**Рейхард Л.Е.<sup>1</sup>, Козина Н.В.<sup>1</sup>, Новигатский А.Н.<sup>1</sup>,  
Мамочкина А.И.<sup>1</sup>, Политова Н.В.<sup>1</sup>, Рязанцев К.М.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>Институт океанологии имени П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: mollusc@mail.ru; <sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН, г. Москва)

## **Новые данные о строении и составе железомарганцевых конкреций из донных отложений шельфовых морей**

### **Российской Арктики**

**Reykhard L.Ye.<sup>1</sup>, Kozina N.V.<sup>1</sup>, Novigatsky A.N.<sup>1</sup>,  
Mamochkina A.I.<sup>1</sup>, Politova N.V.<sup>1</sup>, Ryazantsev K.M.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow; <sup>2</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences)

## **New data on the structure and composition of ferromanganese nodules from bottom sediments of the shelf seas of the Russian Arctic**

Ключевые слова: железомарганцевые конкреции, Арктика, Карское море, Баренцево море, море Лаптевых, биоморфные структуры, рудогенез.

Изучены железомарганцевые конкреции (ЖМК) разных морфологических типов (морфотипов) из поверхностных донных отложений морей Российской Арктики (Баренцева, Карского, Лаптевых). Установлены морфометрические и текстурно-структурные характеристики каждого типа ЖМК, определен их вещественный состав. Проведен первичный сравнительный анализ данных о строении и составе ЖМК из разных районов шельфовых арктических морей.

Железомарганцевые конкреции (ЖМК) морского и океанического генезиса являются уникальными полиминеральными образованиями, изучение которых позволяет получить обширный массив данных для уточнения фундаментальных знаний о палеособытиях и современных процессах в Мировом океане, включая процессы рудогенеза [1]. Кроме того, ЖМК являются перспективным возобновляемым видом минерального сырья, т.к. кроме высоких концентраций Fe и Mn, они часто содержат в своем составе такие полезные компоненты, как Ni, Cu, Co, Cr, Mo, Zn, редкоземельные элементы [2–3], необходимые для эффективного функционирования многих сфер экономики. Физико-химические свойства ЖМК позволяют использовать их также при решении различных задач экологической направленности [4].

ЖМК в арктических морях являются объектом постоянного научного и экономического интереса со времени их обнаружения в 1868 г. [1, 5–10]. Однако до сих пор, в силу сложности проведения научно-исследовательских и поисково-разведочных работ в условиях Арктики, многие важные

вопросы, касающиеся арктического шельфового железомарганцевого конкрециообразования (от генетических моделей до оценок практического применения) остаются нерешенными.

Целью данного исследования является комплексное изучение ЖМК из донных осадков шельфовых морей Российской Арктики (Баренцева, Карского и Лаптевых) с использованием экспедиционных океанологических и лабораторных аналитических методов для установления характеристик морфотипов ЖМК (морфометрических и структурно-текстурных признаков, химического и минерального состава), а также для последующего определения факторов, контролирующих количественные и качественные параметры железомарганцевого рудогенеза в конкретных фациальных обстановках.

Материалом для изучения явились ЖМК из различных районов Баренцева и Карского морей, а также моря Лаптевых. Отбор проб производился во время экспедиций, проводимых сотрудниками Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН на НИС «Академик Мстислав Келдыш» в период с 2011 по 2016 г.г.: в Карском море – в 59-м рейсе (2011 г.); в Карском море и в море Лаптевых – в 63-м рейсе (2015 г.); в Баренцевом море – в 67-м рейсе (2016 г.).

Комплекс аналитических исследований включал литологический макроанализ и типизацию ЖМК; изучение их минерального состава и структурно-текстурных характеристик с применением поэтапных комплексных микроскопических исследований, включая методы оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС); определение минерального состава методом рентгеновской дифракции; определение валового химического состава (концентраций 64 элементов) методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой; определение общего содержания органического углерода (Сорг.) методом кулонометрического титрования; определение содержания Si фотометрическим методом.

Анализ данных показал, что изученные ЖМК можно отнести к нескольким морфотипам. Сферические ЖМК (диаметром до 1 см) обнаружены только в Карском море (в заливе Степового, архипелаг Новая Земля). Удлинение небольших ядер в виде уплощенных сланцевых галек, компенсируется равномерно развитой во всех направлениях рудной оболочкой с концентрически-слоистой текстурой. ЖМК эллипсоидального типа характерны для разных районов Карского моря. Их размеры достигают 2х9х11 см. В отличие от мелких сферических ЖМК, в этих конкрециях ядра представлены крупными уплощенными гальками удлиненно-вытянутой формы. Рудная оболочка с тонкой концентрической слоистостью часто полностью покрывает поверхность ядра слоем неравномерной мощности. ЖМК желвакоподобной формы (размером до 3х6х8 см) обнаружены в

донных отложениях Баренцева и Карского морей. Форма и размер данного вида конкреций определяется главным образом ядрами в виде крупных изометричных галек разного петрографического состава, которые редко полностью покрыты концентрически-слоистой рудной оболочкой. Чаще она опоясывает гальки в виде слоя непостоянной мощности, отражая горизонтальный уровень погружения в донный осадок.

Трубнообразные ЖМК (трубки) обнаружены в большом количестве в разных районах Баренцева моря и в центральной части моря Лаптевых. Эти образования имеют длину от 1-3 см (у баренцевоморских трубок) и до 14 см (у лаптевоморских трубок). Они представляют собой псевдоморфозы по трубкам полихет, образованные осадочным полиминеральным веществом алеврито-пелитовой структуры, в разной степени замещенным Fe-Mn минералами, с унаследованными реликтами первичной биогенной вертикальной зональности и вторичной микрizonaльностью в виде чередования концентров, обогащенных Fe и Mn.

Коркоподобные ЖМК (корки) обнаружены во всех изученных морях. Это стяжения уплощенной, неправильной формы, представленные веществом донных осадков с алевро-пелитовой структурой, неравномерно сцементированным гидроокислами марганца и железа. Размеры корок варьируют в пределах от 1x3x4 см (у корок Баренцева моря) и 1x6x9 см (у лаптевоморских корок) до 2x10x13 см (у корок Карского моря).

В минеральном составе изученных арктических ЖМК доля литогенных минералов (кварца, полевых шпатов, амфиболов, пироксенов, хлорита) составляет 32–84%, что отражается в высоком содержании кремния (до 37.6%). Скопления обломочных зерен, преимущественно кварц-полевошпатового состава, образуют прерывистые концентры или линзовидные прослои в тех типах ЖМК, где рудная оболочка развита вокруг ядер, либо формируют матрикс в трубках и корках. Минимальное количество литогенной составляющей отмечено в корках моря Лаптевых (32%); максимальное (84%) – в трубках Баренцева моря (из пролива Кембридж), которые также отличаются от всех изученных ЖМК самым высоким содержанием плагиоклаза (35%) и роговой обманки (15%).

Рудные аутигенные минералы в ЖМК представлены главным образом минералами группы гидроокислов железа и марганца. Содержание 7Å и 10Å гидроокислов Mn достигает максимальных значений в рудных оболочках желваковидных ЖМК Карского моря (в сумме 59%) и минимально – в желваковидных ЖМК Баренцева моря (14%). Гетит отмечен только в рудной оболочке желваков Баренцева моря (7%) и в составе трубок из моря Лаптевых (37%). Титаномагнетит в виде многочисленных микровключений обнаружен в трубках из пролива Кембридж и моря Лаптевых, содержание Ti в которых составляет 6056 мкг/г и 3040 мкг/г, соответственно.

Методом СЭМ+ЭДС во внутреннем строении конкреций установлено многообразие структурно-вещественных Fe-Mn микрозон (от аморфных до

хорошо раскристаллизованных), присущих определенным морфотипам ЖМК. Содержание железа в них достигает 67.9%, марганца – 83.7%. Важно отметить, что в отдельных ЖМК Карского моря были обнаружены многочисленные биоморфные микроструктуры кокковидной формы (диаметром до 1.5 мкм) и палочковидной формы (размером 1x10 мкм) преимущественно железистого состава (Fe до 61.6%), в которых установлено высокое содержание фосфора (до 6%).

В незначительном количестве в корках Баренцева моря присутствует сидерит (3%). Во всех типах ЖМК обнаружен кальцит (до 1%), который содержится в биогенных компонентах, таких как кокколиты, детрит раковин фораминифер и мшанковые постройки. Содержание Сорг. в разных типах ЖМК колеблется в широких пределах: от 0.18% в корках из Карского моря до 2.2–2.4% – в баренцевоморских трубках.

Сравнительный анализ результатов комплексного изучения шельфовых ЖМК Арктики показал их кардинальные отличия по целому ряду признаков: от морфологических характеристик до вещественного состава. Необходимо учитывать, что такие морфотипические характеристики изученных ЖМК, как форма, внутреннее строение и состав, взаимосвязаны и обусловлены генетической зависимостью от определенных, но нестабильных условий образования в морской среде шельфовых арктических морей, подверженной сильным сезонным изменениям в период роста конкреций. Значительные вариации в качественном и количественном составе главных структурных компонентов ЖМК, таких как ядра, обломочные и рудные минералы, биогенные включения, могут быть обусловлены в первую очередь разным комплексом факторов (гидрологических, геологических, биологических, климатических), которые могут воздействовать дифференцированно на процессы железомарганцевого конкрециеобразования даже в пределах одной фациальной зоны моря.

На основе полученных данных необходимо провести дальнейшие исследования, направленные на выделение морфогенотипов ЖМК, уточнение роли рудоконтролирующих факторов и определение целесообразности использования изученных конкреций как в виде мультииндикаторов различных процессов в меняющейся Арктике, так и в качестве уникального типа возобновляемых твердых полезных ископаемых.

Авторы выражают искреннюю благодарность Шевченко В.П., Кравчишиной М.Д., Золотых Е.О., Воробьевой М.А., Макаровой Е.А., Малафееву Г.В. за помощь и содействие на разных этапах исследований. Обобщение данных выполнено в рамках Государственного задания ИО РАН (тема № 0128-2021-0002). Исследования донных отложений Баренцева моря частично проведены при поддержке РФФ (проект №19-77-00015). Часть аналитических исследований поддержана РФФ (грант №19-17-00234).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рейхард Л.Е., Новигатский А.Н., Дроздова А.Н., Козина Н.В., Политова Н.В., Ключевиткин А.А., Гордеев В.В., Дара О.М., Боев А.Г., Алексеева Т.Н., Мамочкина А.И., Малафеев Г.В. Железомарганцевые конкреции в морях и океанах: от результатов исследований к перспективам использования // Труды IV Международной геолого-геофизической конференции и выставки «ГеоЕвразия – 2021. Геологоразведка в современных реалиях» Том II (II). Тверь: ООО «ПолиПРЕСС», 2021. С. 252–255.
2. Метро Дж. Минеральные богатства океана. М.: Прогресс, 1969. – 440 с.
3. Hein J.R., Koschinsky A. // Deep-Ocean Ferromanganese Crusts and Nodules, 2nd ed, Treatise on Geochemistry, second ed. Elsevier Inc. 2013.
4. Быховский Л.З., Тигунов Л.П., Мирчинк И.М., Терентьев В.Б. Железомарганцевые образования Мирового океана и морского шельфа – минеральное сырье многоцелевого назначения // Минеральные ресурсы России. 2009. № 2. С. 17–24.
5. Nordenskjold A.E. The Voyage of the Vega round Asia and Europe. L.: Macmillan, 1881. V. 1. 521 p.
6. Богданов Ю.А., Горшков А.И., Гурвич Е.Г., Богданова О.А., Дубинина Г.И., Иванов Г.В., Исаева А.Б., Муравьев К.Г. Железомарганцевые конкреции Карского моря // Океанология. 1994. Т. 34. № 5. С. 789–800.
7. Калягин А.Н., Тищенко П.Я., Гуков А.Ю., Волков Т.И., Куриленко Л.Н., Чичкин Р.В. О природе железомарганцевых образований моря Лаптевых. Тихоокеанская геология. 2001. Т. 20. № 2. С. 87–96.
8. Иванова А.М., Смирнов А.Н., Рогов В.С., Мотов А.П., Никольская Н.С., Пальшин К.В. Шельфовые железомарганцевые конкреции – новый вид минерального сырья // Минеральные ресурсы России. 2006. № 6. С. 14–19.
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.
10. Батурин Г.Н. Распределение элементов в железомарганцевых конкрециях морей и озер // Литология и полезные ископаемые. 2019. № 5. С. 404–417.

Ferromanganese nodules (FMN) of different morphological types from the surface bottom sediments of the seas of the Russian Arctic (Barents Sea, Kara Sea, and Laptev Sea) were studied. The morphometric and textural-structural characteristics of each type of FMN have been established, and their composition has been determined. A primary comparative analysis of data on the structure and composition of FMN from different regions of the Arctic shelf seas has been carried out.

**Романько А.Е.<sup>1</sup>, Имамвердиев Н.А.<sup>2</sup>, Викентьев И.В.<sup>3</sup>,  
Рашиди Б.<sup>4</sup>, Хейдари М.<sup>5</sup>, Савичев А.Т.<sup>1</sup>, Полещук А.В.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>Геологический институт РАН, г. Москва, e-mail: a-romanko@ya.ru; <sup>2</sup>Бакинский Государственный Университет, Баку, Республика Азербайджан; <sup>3</sup>Институт геологии рудных месторождений, Москва, <sup>4</sup>Сатрап Ресурсиз, Перт, Австралия, <sup>5</sup>Гео-консультационная компания Парс Кани, Тегеран, Иран)

**Тектоно-магматические особенности юга Каспийского моря и смежных структур Ближнего Востока, некоторые данные по углеводородам (УВ) и проблемы**

**Romanko A.E.<sup>1</sup>, Imamverdiyev N.A.<sup>2</sup>, Vikentev I.V.<sup>3</sup>,  
Rashidi B.<sup>4</sup>, Heidari M.<sup>5</sup>, Savichev A.T.<sup>1</sup>, Poleshchuk A.V.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>Geological Institute, Moscow; <sup>2</sup>Baku State University, Baku, Azerbaijan; <sup>3</sup>Institute of ore deposits, Moscow; <sup>4</sup>Satrap Resources, Perth, Australia, <sup>5</sup>Pars Kani, Tehran, Iran)

**Tectonic-magmatic peculiarities of south Caspian Sea and adjacent area, Middle East, some data on hydrocarbons (oil, gas), and discussion**

Ключевые слова: Углеводороды (УВ), юг Каспийского моря, Ближний Восток, тектоника и магматизм, внутриплитные события, металлогения

Проведен геологический анализ региона, говорящий об участии во многих событиях мантийного компонента. Этот компонент ответственен за аномальный режим обширного региона и, возможно, катализировал вызревание органического вещества. Выявлена удовлетворительная региональная тектоно-магмато-металлогеническая корреляция и субмеридианальная геологическая зональность.

Предлагаем данные по отдельным структурам региона: Ю. Каспий – М. Кавказ – восток Ирана, Ближний Восток (Middle East). Регион исключительно важен. Предлагаются материалы по геологии отдельных структур – альпид Ирана (основные материалы по востоку страны), М. Кавказа (здесь также описаны близкие щелочные и известково-щелочные породы кайнозоя) и Южного Каспия. В регионе сочленяются собственно альпийские и гималайские структуры. [1–3]. Общая геология региона связывается многими специалистами с активностью важного Африканского суперплюма. Альтернатива этому (по М. Keskin, 2007 и др.) отрыв или деляминация литосферной плиты – слэба, с появившимся мантийным окном, как минимум для кайнозоя. Ниже приводятся некоторые общие выводы, данные по различной зональности в регионе:

- Установлена принципиальная субмеридиональная тектоно-магматическая металлогеническая зональность (последняя связана именно с магматизмом) и известная углеводородная (УВ) – приуроченность (гигантский УВ-пояс от Персидского залива до Баренцева моря) к субмеридиональной гигантской структуре. Эта общая зональность



обусловлена субдукцией Аравийской плиты под блок Центрального Ирана. Удивительно, что от Прикаспия на севере до юга Каспия мы имеем словно аккреционную призму – своеобразное омоложение пород от докембрия на севере – через палеозой – до плиоцена на юге. В пользу общегеологической этой зональности говорит и уменьшение сейсмоактивности от Южного Каспия к Среднему Каспию, как минимум (Богданов, Хаин и др., 2003);

- на описанную зональность наложился процесс, связанные с активностью упомянутого гигантского Африканского суперПлюма (одного из двух таковых на Земле) – по известной высокоразрешающей томографии (Bull, 2009). В связи с суперплюмом выявлена мощная неоген-четвертичная внутриплитная ассоциация пород, включая карбонатиты Афганистана и Аравии, экзотические высоко-калиевые продукты ( $K_2O$  до 7.4%) В. Памира (по Э.А. Дмитриеву, 1976 и др.). Реконструируется ряд пород: трахиандезиты с  $CaO=7.1\%$  – богатые кальцием вулканиты – редкие вулканиты с  $CaO=34.8\%$  – и, наконец – истинные карбонатиты (показатели большой глубины) собственно голоцена, Ханнешин, Афганистан, а также кайнозоя Ю. Памира и Аравии;

- охарактеризована и иная субдукционная ассоциация (антипод предыдущей, образующая с первой энергетически выгодную пару), дающая олигоцен – четвертичные производные (интрузивные, эффузивные, пирокластические, а также туффиты). Получены первые данные о высокотемпературных  $1150-1220^{\circ}C$  калиевых расплавных включениях стекла в плагиоклазе высококалиевых субдукционных лавах квартера против нехарактерности расплавных включений во внутриплитных породах. Очень высоко содержание воды в поздних калиевых кислых расплавных включениях ( $T=690^{\circ}C$ ) – 6 мас.%, даже до 8, на пределе до 9 мас.%. Сказанное подтверждает глубинную аномалию региона, о чем свидетельствуют и косвенные данные;

- предполагают и УВ-зональность по запасам, по Богданову и Хаину, 2003:

1. С. Каспий – УВ в породах девона–палеогена, и газ в неогене,
2. Ср. Каспий – УВ в породах триаса–юры–мела, палеогена,
3. Ю. Каспий–УВ в породах позднего плиоцена,
4. южнее, в 600 км – вкост простиранья основной структуры Персидский залив УВ в исключительном интервале пермь–неоген (не исключено наибольшее воздействие глубокой магмы).

Любопытно на Каспии редкое сочетание УВ – уголь. Подтверждена и приуроченность УВ к разломам. Возможно, движение УВ вверх шло недавно, несмотря на то, что УВ «застряли» в разновозрастных породах – более молодых на юге. Возраст залежей разных регионов принимается часто как кайнозой для нефти и голоцен или весь квартал – для газа, например, по данным А.И. Тимурзиева и др., 2014.

- субмеридианальная ориентировка давно известного протяженного УВ-пояса (к тому же он на линеаменте) Баренцево море – Каспий – Персидский залив (карта нефтегазоносности СССР, М: 2 500 000 и др.), соляных куполов Персидского залива и т.д. Указанные данные говорят в пользу глубокой подпитки УВ;

- вторичная, подчиненная зональность нефть-газ с запада на восток в Персидском заливе. А на Каспии она, возможно, косвенно связанная с «корнями гор» Кавказа, вынуждающими УВ поворачивать на восток по мере движения с юга на север (для кайнозоя);

- анализ детальных структурных карт вообще дает порой уверенную локализацию максимума УВ для площадей, например Западной Сибири, Южного Арала и др. Зональность УВ фиксируется по разным картам разного масштаба, что говорит в пользу ощутимой миграции УВ (все сложившиеся месторождения, видимо, кайнозойские из-за высокой их подвижности).

Отметим некоторые данные в пользу и глубокого компонента УВ [1, 2, 4–12]:

- баланс УВ во времени – эффективный и важный аргумент, по (Gold and Held, 1987; Selly 1998, с использованием известных отечественных материалов Н.А. Кудрявцева);

- смешение абиогенного и биогенного углерода в сипах (выход УВ) Турции, показанное на основе впечатляющей аналитики по углероду и кислороду;

- данные по абиогенным УВ Турции (сосуществование небиогенных и биогенных газов), Индии и др. Новейшие и недавние впечатляющие данные по Марсу, спутнику Европа (наличие даже этана и редко – пропана), дальним планетам и др., по данным НАСА, США. Однако, видимо, нет одной цепи УВ газы – нефть, это две разные ветви, хотя нефть и была искусственно получена из газа;

- ассоциация УВ с мантийным изотопом гелия 3 (хотя известный специалист Б.Г. Поляк, 2013 и др. отрицательно относится к абиогенным УВ). По данным его группы, установлена примесь мантийного изотопа гелия 3 для грязевых вулканов в связи с активным кайнозойским магматизмом Большого Кавказа, в том числе, по данным О. Киквадзе 2016 (хотя, по мнению Б.Г. Поляка – наличие мантийного гелия – не критерий глубинности); - банальное нахождение газообразных УВ на других планетах [1, 2, 4–7, 12–14];

- получение аминокислот из неживой природы – знаменитый опыт С. Миллера, США, 1951 и др. – шаг к возникновению жизни на Земле из неорганических соединений;

- констатация органических соединений на вулкане Толбачик и др., Камчатка – по Е. К. Мархинину и В.В. Челокосу и др., 1989. Выход метана (есть данные и об этане) в действующих вулканах Исландии, нефть

современной кальдеры Узон, Камчатка, например, по Н.Л. Добрецову и др., 2013 и мн. др. (хотя предполагается захват органической нефти магмой). Многочисленные материалы по подводным УВ, включая обильные газогидраты, в океанах; - знаменитые работы А.И. Опарина (A.I. Oparin), 1938 и мн. др. о происхождении жизни;

- солидное количество месторождений УВ в фундаменте;

- механизм круговорота УВ и близости геохимии нижней (в основном) коры с УВ известного сейсмолога М.В. Родкина, 2014, позволяет примирить абиогенную и доминирующую биогенную теории. Известно, что геохимия редких элементов серпентинитов, иногда нижней и реже – верхней коры имеет общее с геохимией нефтей. Абиогенная теория не признается большинством специалистов.

Конечно, необходимо конструктивное обсуждение проблемы генезиса УВ. По мнению известных специалистов, проблемными для УВ глубокого генезиса остаются пункты:

1. био-маркеры – очень веский аргумент в пользу «био-теории», несмотря на захват порой этих маркеров позже
2. вулкан способен выбрасывать продукты с захваченной органикой, по данным Е.К. Мархинина и др. Органика в связи с вулканами образуется крайне быстро
3. круговорот УВ в природе известного сейсмолога М.В. Родкина, 2014, с помощью мезозой (отчасти) – современной субдукции стирает грань между УВ разного происхождения
4. полимеризация метана и более тяжелых газов до нефтей неравновесна? и проблематична, а достижима лишь искусственно – при особой роли катализаторов.

Нет сомнений в важности глубокого компонента УВ, ассоциации нередко с рудной минерализацией, но исход затяжного УВ-процесса в виде биогенных нефтей неясен по-прежнему, что весьма досадно.

Авторы весьма признательны А. Хушманзаде и М.А.А. Ноголь Садату†, Е.Ф. Романько† за помощь на полевых работах в В. Иране; а также М.В. Родкину, А.М. Кузину, Д.А. Астафьеву, Ю.А. Воложу и его группе, В.Н. Сергееву†, Л.В. Романько†, Б.Н. Голубову†, лекторам Научно-образовательный центра – НОЦ, МГУ, Москва, также и многим различным специалистам за консультации и т.д.

Данное исследование выполнено в рамках госзадания Геологического института РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Астафьев Д.А. Роль планетарной магмофлюидодинамической системы Земли в тектогенезе, бассейно- и нефтидиагенезе // Дегазация Земли: Геотектоника, геодинамика, геофлюиды, нефть и газ, углеводороды и жизнь. М.: ГЕОС, 2010. С. 39–43.

2. Кузин А.М. Пространственно-фазовая локализация месторождений углеводородов и отображение конвергентности процессов флюидизации в геологической среде по сейсмическим данным // Дегазация Земли и генезис нефтяных месторождений. М.: ГЕОС, 2011. С. 276–301.
3. Timurzиеv A.I., Gogonenkov G., Kashik A. Geodynamics and Oil Content of Horizontal Strike-Slip Fault Structures (by Example of Western Siberia) // 67 EAGE Conference & Exhibition, 13–16 June 2005, Madrid, 2005.
3. Галимов Э.М., Камалеева А.И. Источник углеводородов супергигантского нефтяного месторождения Ромашкино (Татарстан) – приток из кристаллического фундамента или нефтематеринские осадочные отложения? // Геохимия. 2015. № 2. С. 103–122.
5. Кудрявцев Н.А. Генезис нефти. Л.: Недра, 1973. 216 с.
6. Летников Ф.А., Карпов И.К., Киселев А.И., Шкандрий Б.О. Флюидный режим земной коры и верхней мантии. М.: Наука, 1977. 216 с.
7. Маракушев А.А., Маракушев С.А. Образование нефтяных и газовых месторождений // Литол. и пол. ископаемые. 2008. № 5. С. 505–521.
8. Тимурзиев А.И. Закономерности нефтегазоносности Еты-Пуровского месторождения и прогнозные оценки по приросту запасов нефти и газа // Электронный журнал "Глубинная нефть". Т. 1. 2013. № 12. С. 1980–2013.
9. Федонкин М.А. Роль водорода и металлов в становлении и эволюции метаболических систем // Проблемы зарождения и эволюции биосферы. М.: Книжный дом «Либроком», 2008. С. 417–437.
10. Marakushev A.A., Marakushev S.A. Fluid Evolution of the Earth and Origin of the Biosphere // Man and the Geosphere. Ch. 1. New York: Nova Science Publishers, 2010. P. 3–31.
11. Marakushev S.A., Belonogova O.V. The Divergence and Natural Selection of Autocatalytic Primordial Metabolic Systems // Orig. Life Evol. Biosph. 2013. V. 43. P. 263–281.
12. Romanko A., Imamverdiyev N.A., Prokofiev V. et al. Some New and Previous Materials on Alpine Magmatism, Tectonics, Melt and Fluid Inclusions, and Metallogeny in Eastern Iran // Journal of Mining Sciences. 2018. V. 4. Is. 1. P. 11–28.
13. Родкин М.В., Рукавишникова Т.А. Очаг нефтеобразования как неравновесная динамическая система – модель и сопоставление с эмпирическими данными, Геология нефти и газа, 2015. № 3. С. 65–70.
14. Сывороткин В.Л., Зайцев В.А. О некоторых результатах водородной съемки Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения // Четвертые Кудрявцевские чтения. М: ЦГЭ, 2015.

Data on Cenozoic and Late Cretaceous magmatic-tectonic processes of south Caspian Sea and adjacent area are presented. Materials on hydrocarbons were analyzed too. Important tectonic-magmatic-metallogenic correlation and sub-meridional zoning were revealed.

**Сергеева И.А.<sup>1,2</sup>, Мусатов А.Е.<sup>3</sup>**

(<sup>1</sup>АО «Полярная Морская Геологоразведочная Экспедиция», г. Санкт-Петербург, <sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, e-mail: soki123@list.ru, <sup>3</sup>ФГБУ «ВНИИОкеангеология им. И.С. Грамберга», г. Санкт-Петербург)

## **Первые данные о минеральном и химическом составе руд полей «Коралловое» и «Молодежное» Срединно-Атлантического хребта**

**Sergeeva I.A.<sup>1,2</sup>, Musatov A.E.<sup>3</sup>**

(<sup>1</sup>Polar Marine Geosurvey Expedition; St. Petersburg; <sup>2</sup>Institute of Earth Sciences, St.-Petersburg State University, St. Petersburg, <sup>3</sup>FSBI «VNIIOkeangeologiya», St. Petersburg)

## **New data on mineralogical and geochemical composition of ore fields «Molodezhnoe» and «Corallovoe», Mid-Atlantic Ridge**

Ключевые слова: черные курильщики, глубоководные полиметаллические сульфиды, рудное поле «Коралловое», рудное поле «Молодежное», новые гидротермальные поля, Срединно-Атлантический хребет

В ходе 41-го рейса НИС «Профессор Логачев» на Срединно-Атлантический хребет (САХ) при заверке геофизических аномалий выделено два рудных поля – «Молодежное» и «Коралловое». В работе описаны минеральные и химические особенности массивных и прожилково-вкрапленных руд, зональность сульфидных построек.

В ходе 41-го рейса НИС «Профессор Логачев» (АО «ПМГРЭ», АО «Росгеология») в 2019–2020 гг. в пределах Российского Разведочного района (РРР) Срединно-Атлантического хребта открыты два новых рудных поля [1, 2]. Рудные поля «Коралловое» и «Молодежное» расположены в срединной части западного борта рифтовой долины на расстоянии в 5 км друг от друга. Поля приурочены к выходу массива габбро-перидотитов (рис. 1). В пределах полей были отобраны и исследованы сульфидные руды, гидротермально-измененные породы габбро-перидотитового комплекса и гидротермальные корки.

Отбор проб проводился скальной драгой, на борту судна проводилось макроскопическое описание. В камеральный период были проведены химические аналитические исследования (рентгенофлуоресцентный анализ и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой – Институт геологии и геохимии Уральского отделения РАН), минераграфические исследования (АО «ПМГРЭ»), микронзондовые исследования (РЦ Ресурсный центр микроскопии и микроанализа), рентгенодиффракционные исследования (Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН), определение абсолютного возраста руд U-Th методом (лаборатория

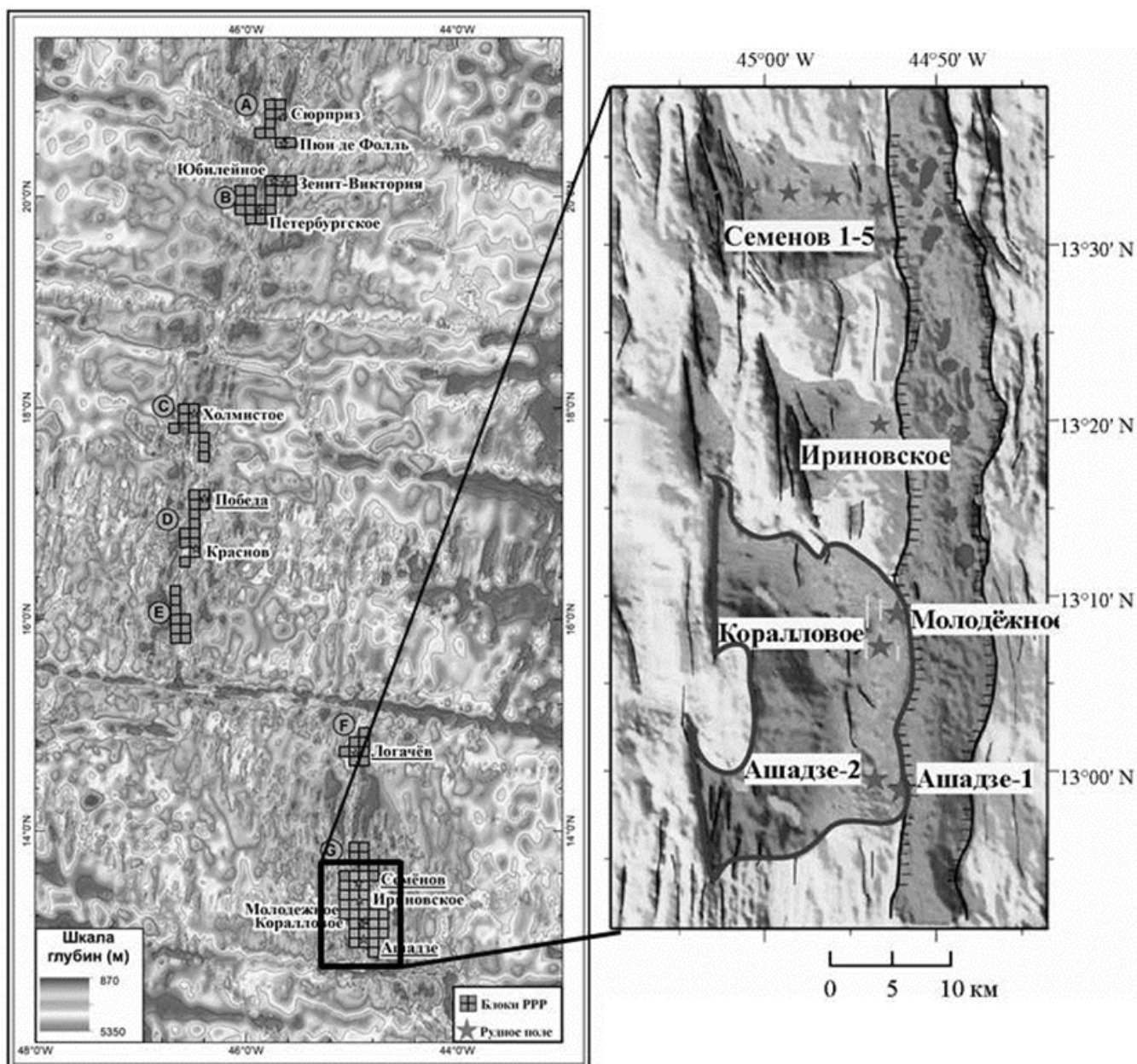


Рис. 1. Слева – рудные объекты в пределах РРР САХ, справа – расположение полей «Коралловое» и «Молодежное». Сплошной контур – габбро-перидотитовый комплекс, серым цветом отмечены массивы габбро-перидотитовых пород, серым цветом с черным контуром с отметками – днище рифтовой долины, темно-серым – неовулканические поднятия, звездами – гидротермальные рудные поля, белыми штрихами – аномалии естественного поля [1].

В пределах рудного поля «Коралловое» выделено 3 основных морфологических типа гидротермальных образований – зональные постройки, прожилково-вкрапленные руды и гидротермальные корки. На рудном поле «Молодежное» – 2 типа – зональные постройки и прожилково-вкрапленные руды.

### Рудное поле «Коралловое»

В пределах поля по данным телепрофилирования отмечено большое количество раковин двустворок, кораллов и другой живой фауны. Кроме того, был зафиксирован дым из активных гидротермальных построек.

Поднятые сульфидные постройки представлены обломками труб, вес самых крупных фрагментов доходил до 20 кг. Фрагменты построек представлены преимущественно сфалерит-халькопирит-борнитовым минеральным типом с ковеллином и состоят из чередующихся зон разного минерального состава. Руды концентрически-зональные, слабо трещиноватые. Общая минеральная зональность построек, поднятых на рудном поле «Коралловое» выглядит следующим образом (рис. 2). Общий вид зональности часто нарушен дополнительными каналами. Средний состав: халькопирит с борнитом – 20–50%, сфалерит – 25–60%, ковеллин – 10–20%, опал до 30%.

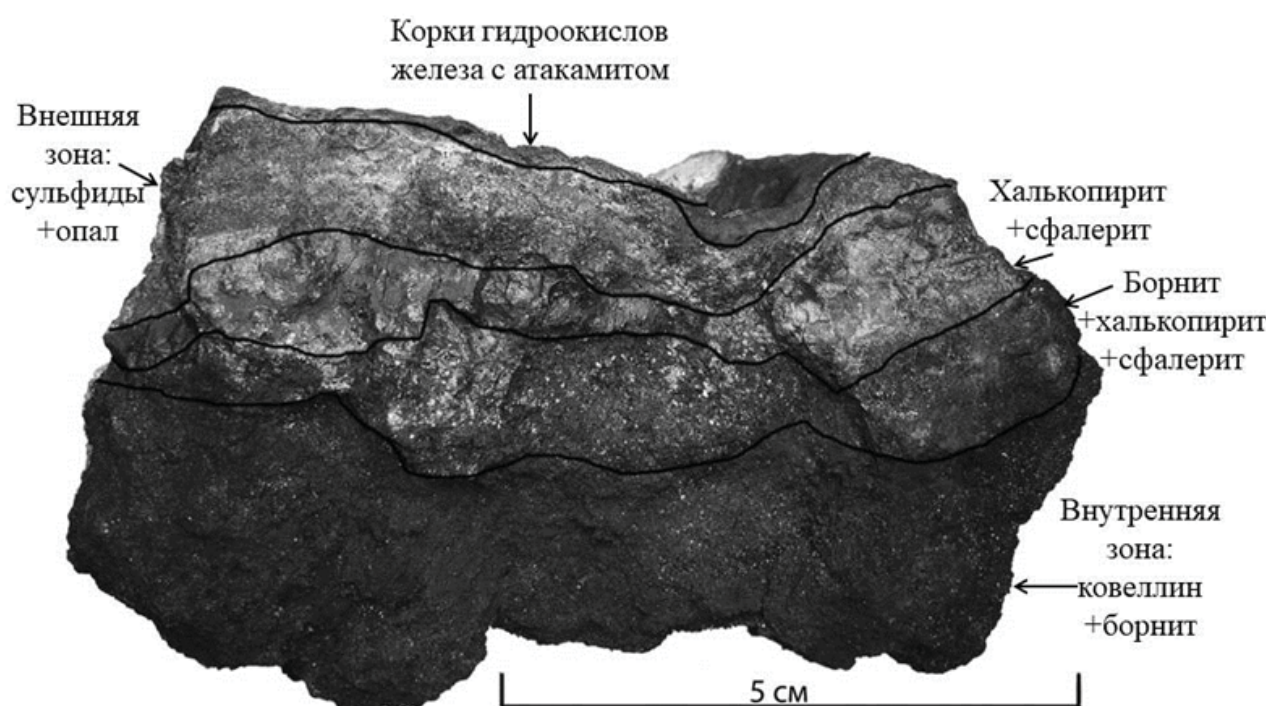


Рис. 2. Фрагмент стенки трубной постройки. Образец №41L155d-17

В ходе микроанализа образцов с поля «Коралловое» отмечены халькопирит, борнит, железосодержащий сфалерит, пирит, галенит, ковеллин и благороднометалльная минерализация. Встреченное золото имеет размер до 10 мкм, чаще наблюдается в ассоциации с халькопиритом. Пробность золота непостоянна.

Прожилково-вкрапленные руды представлены преимущественно халькопирит-борнитовым типом со сфалеритом и редкими вкраплениями пирита, пирротина и атакамита. Вмещающие породы представлены тальковыми, тальк-хлоритовыми и тальк-кремнистыми гидротермально-измененными породами. Наиболее густо-вкрапленные руды представлены сфалерит-халькопиритовым и халькопирит-борнитовым минеральными

типами. Пиритовая минерализация развита не так широко. В пределах поля также отмечалось наличие опаловых и опал-карбонатных гидротермальных построек, что может свидетельствовать о более низкотемпературной гидротермальной деятельности.

По классификации, предложенной ВНИИОкеангеология [3], постройки рудного поля «Коралловое» относятся к цинково-медно-колчеданному геохимическому типу и характеризуются высокими содержаниями цинка и меди ( $Zn_{cp.} = 10,37 \%$ ,  $Cu_{cp.} = 24,32 \%$ ). Кроме того, нужно отметить неравномерное распределение цинка в образцах. В пробах отмечено повышенное содержание свинца (590 г/т) по сравнению с постройками поля «Молодежное». Концентрация золота в рудах достаточно высокая ( $Au_{cp.} = 6.42 \text{ г/т}$  (0.5–22)), что характерно для руд, локализованных в поле перидотитов. Характерно обогащение проб относительно других морфологических типов халькофильными элементами: сурьмой, селеном, кадмием, теллуrom, таллием, а также медью и золотом. Однако максимальные содержания кобальта и никеля отмечаются в прожилково-вкрапленных рудах. В них же отмечаются максимальные содержания хрома, что говорит об остаточной хромшпинеллидной минерализации пород габбро-перидотитового комплекса.

С целью установления связей между содержаниями химических элементов был проведен корреляционный и факторный анализы для выборки сульфидных руд поля «Коралловое». Были отмечены следующие ассоциации элементов: Cu-S-Au, Zn-Mn-Cd, CaO-Fe-As- $Al_2O_3$ -Ba. Эти ассоциации элементов можно соотнести с минеральными ассоциациями разных температурных режимов от более высокотемпературной к более низкотемпературной.

#### *Рудное поле «Молодежное»*

Постройки рудного поля «Молодежное» несколько отличаются от построек рудного поля «Коралловое». Они так же зональны, но вместо четырех зон тут отчетливо выделяется две – внешняя опал-сульфидная и внутренняя халькопиритовая. Зона землистых сульфидов меди отсутствует или представлена тонким налетом. По сравнению с рудами поля «Коралловое» здесь резко преобладает халькопирит над сфалеритом, а также отмечается до 10% пирита. Средний состав: Халькопирит+борнит – 70%, сфалерит – 10%, опал – 10%, пирит – 5%, ковеллин – 5%.

Сульфидные руды характеризуются выраженной медно-колчеданной специализацией. Содержания цинка не превышают 1.5% ( $Zn_{cp.} = 1.16\%$ ).

Средние концентрации меди в рудных постройках полей «Коралловое» и «Молодежное» близки, а содержания железа отличаются в два раза, что связано со значительным распространением пирита в постройках поля «Молодежное» ( $Fe_{cp.} = 22.05\%$ ). Концентрации золота в рудах ниже по сравнению с рудами поля «Коралловое» (до 2.6 г/т). Сульфидные руды поля



«Молодежное», в отличие от «Кораллового», имеют больше сходства по составу с рудами поля «Ашадзе-1» [3].

Общей особенностью изученных сульфидных руд является низкий уровень РЗЭ (нормировано на хондрит [2]), наличие европиевой аномалии и преобладание легких РЗЭ над тяжелыми. Однако, руды поля «Коралловое» характеризуются положительной европиевой аномалией, в то время как в постройках поля «Молодежное» отмечена отрицательная европиевая аномалия.

По полученным данным руды поля «Молодежное» формировались в диапазоне  $\leq 4.4 - \leq 6.3$  тыс. лет, а руды поля «Коралловое» формировались в диапазоне  $\leq 3.1 - \leq 8.2$  тыс. лет.

Авторы признательны всему геологическому отряду 41-го рейса НИС «Профессор Логачев» и всем, кто помогал в ходе исследований.

41 рейс НИС «Профессор Логачев» выполнялся в рамках проекта «Поисковые работы на площади Российского разведочного района глубоководных полиметаллических сульфидов в Атлантическом океане в пределах блоков 75, 78, 81, 84-93, 95-97, 99, 100 с выделением перспективных блоков» (госконтракт №82/2019-ЮЛ).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маковиз А.М., Мусатов А.Е., Сергеева И.А и др. Открытие новых гидротермальных рудных полей «Коралловое» ( $13^{\circ}17'$  с.ш.) и «Молодежное» ( $13^{\circ}09'$  с.ш.) в пределах Срединно-Атлантического Хребта // Океанология (в печати).
2. Отчет по объекту «Поисковые работы на площади Российского разведочного района глубоководных полиметаллических сульфидов в Атлантическом океане в пределах блоков 75, 78, 81, 84-93, 95-97, 99, 100 с выделением перспективных блоков», АО «ПМГРЭ» (АО «Росгеология»), Санкт-Петербург, 2021, ответственный исполнитель Скаковский В.Л.
3. Отчет по объекту «Оценка особенностей геологического строения рудных скоплений ГПС и состояние среды Российского Разведочного Района САХ в соответствии с требованиями МОМД», ФГУП «ВНИИОкеангеология им. И.С. Грамберга, Санкт-Петербург, 2014, ответственный исполнитель Бабаева С.Ф.
4. Sun, S.S., McDonough, W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. Geological Society London Special Publications. 1989. V. 42(1).

During the 41st cruise of the RV "Professor Logachev" to the Mid-Atlantic Ridge two ore fields were identified during the verification of geophysical anomalies-"Molodezhnoye" and "Corallovoe". The paper describes the mineral and chemical features of massive and veined-interspersed ores.

**Скопылатов А.С., Пуляева И.А., Хулапова Т.М.,  
Миноранский Д.Е.**

(АО «ЮЖМОРГЕОЛОГИЯ», г. Геленджик, e-mail: skopylatov\_as@mail.ru)

**Природные сорта руды железомарганцевых корок и  
особенности их вещественного состава**

**Skopylatov A.S., Pulyaeva I.A., Khulapova T.M.,  
Minornskiy D.E.**

(JSC «YUZHMOREGEOLOGIA», Gelendzhik)

**Grades of ore of Fe-Mn crust and features of their composition**

Ключевые слова: месторождения железомарганцевых корок, древняя и молодая генерации корок, типовые разрезы, сорта руд

Детальное опробование склонов вулканических сооружений Магеллановых гор, показало, что покровы железомарганцевых корок сложены двумя основными типами разрезов, которые, по сути, являются различными природными сортами руды. Информация о составе и условиях залегания природных сортов руд железомарганцевых корок необходима для разработки способов добычи, металлургической переработки и обогащения данного вида полезных ископаемых.

Гидрогенные железомарганцевые корки являются одним из видов минеральных ресурсов Мирового океана, промышленная добыча которых планируется в ближайшем будущем. Данные о составе природных типов (сортов) руд железомарганцевых корок, характере их распространения в пределах рудных залежей, могут быть использованы для формирования стратегии отработки месторождения в режиме управления качеством минерального сырья.

Прошлые исследования [1–10] показали, что характерной особенностью внутреннего строения железомарганцевых корок является слоистость, при этом толщина корок, один из основных параметров оруденения, находится в прямой зависимости от количества слоев, присутствующих в разрезе. На основании изменения структурно-текстурных особенностей рудного вещества, его состава и возраста выделены и охарактеризованы следующие элементы рудного разреза:

- слои I-1 и I-2, соответствующие периоду формирования древней генерации корок палеоцен - эоценового возраста;
- слои II и III, соответствующие периоду формирования молодой генерации корок миоцен - плейстоценового возраста.

Корки древней генерации обогащены элементами гидрогенной (Mn-Ni-Co-Cu-Ce-Zn), карбонат-фторапатитовой (Ca-P-REE) и биогенной (Ba-Zn-Cu-Fe-Bi-Ce-Sr) фаз. Они фосфатизированы и характеризуются высокими отношениями Mn/Fe. Такие элементы как Ni, Zn, Sr, Ba, Bi и REE имеют повышенные концентрации. Тем не менее, отмечается относительно низкое

содержание Со и Fe.

Напротив, корки молодой генерации (слои II и III) не фосфатизированы, имеют низкие отношения Mn/Fe, относительно высокое содержание Fe и Со, характеризуются повышенным содержанием компонентов детритовой фазы (Al-Si-Fe-Ti). Концентрации  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  достигают максимума в слое II (ранний – средний миоцен).

Фосфатизированное, диагенетически преобразованное рудное вещество корок древней генерации более плотное и прочное в сравнении со слоями корок молодой генерации [7].

Детальное опробование склонов вулканических сооружений Магеллановых гор, показало, что покровы корок сложены двумя основными типами разрезов (Рис. 1), которые, по сути, являются различными природными типами (сортами) руды:

**сорт А** – многослойные корки с совместным присутствием слоев древней и молодой генераций;

**сорт Б** – корки, представленные исключительно слоями молодой генерации.

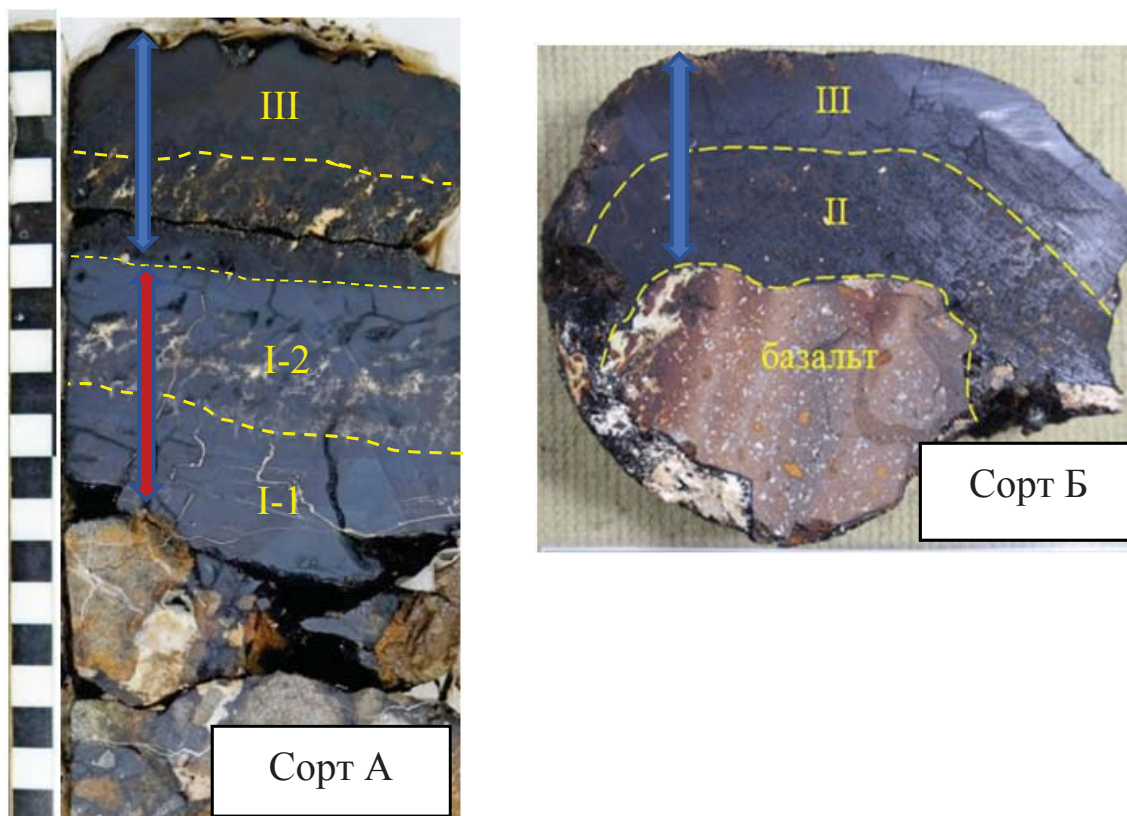


Рис. 1. Основные типы разрезов железомарганцевых корок

Корки сорта А, содержащие слои древней и молодой генераций, приурочены к *денудационным коренным склонам* вулканического щита, обладающих выпуклым профилем. Они залегают преимущественно на вершинных поверхностях гайотов в относительно благоприятных горно-геологических условиях, где формируют покровы, выдержанные по

мощности и по простиранию. Промышленное оруденение локализуется в батиметрическом интервале от 1220 до 1500 м и занимает субгоризонтальные и пологонаклонные поверхности с преобладающими уклонами дна до 4°, в меньшей степени – от 4° до 10°. При этом покровы корок сорта А характеризуются слабой и средней степенью расчлененности и дезинтеграции. Из отрицательных факторов отмечается повышенная присыпанность корок рыхлыми осадками. Средняя мощность корок составляет 10 см при колебаниях от 6,0 до 14,5 см.

Корки сорта Б, представленные слоями молодой генерации, занимают участки верхних и средних склонов гайотов, локализуются в более сложных горно-геологических условиях. В зоне верхних склонов (интервал глубин от 1500 до 2000 м) интегральная сложность горно-геологических условий обусловлена углами уклона более 20°, сильной степенью дезинтеграции и расчлененности покровов корок, в зоне средних склонов (ниже 2000 м) – интенсивной присыпанностью рыхлыми осадками. Средняя мощность корок сорта Б составляет 6,0 см при колебаниях от 4,0 до 9,0 см.

Корки сортов А и Б, локализующиеся в различных горно-геологических условиях, различаются по составу (табл. 1). Максимальные различия отмечаются для содержаний Fe, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Ni, а также модуля Mn/Fe.

Таблица 1. Характеристика химического состава корок по типам выборок

Тип выборки	Co, %		Ni, %		Fe, %		Mn, %		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	
	C	V	C	V	C	V	C	V	C	V
Древняя генерация корок	0.49	20.4	0.76	22.9	8.1	21.5	23.9	12.6	11.2	37.7
Молодая генерация корок	0.58	17.6	0.50	24.8	17.6	12.2	22.4	10.2	1.3	38.7
Сорт А	0.54	14.7	0.65	17.1	12.9	16.7	23.4	6.4	5.3	52.9
Сорт Б	0.62	12.9	0.48	12.5	17.2	5.4	21.7	8.1	1.3	44.1

При этом по содержанию основных компонентов корки сорта Б близки коркам молодой генерации, для них характерны повышенные содержания Fe, максимальные содержания Co, пониженные содержания Ni и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вероятностные кривые распределения Fe и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> расположены практически параллельно, близко отстоят друг от друга, показывают схожесть законов распределения, что обусловлено близостью статистических параметров данных компонентов в рассматриваемых выборках (рис. 2). Средние содержания основных рудных компонентов в корках сорта Б

характеризуются следующими показателями: 0.62% Co, 0.48% Ni, 21.74% Mn, 0.13% Cu, 17.22% Fe.

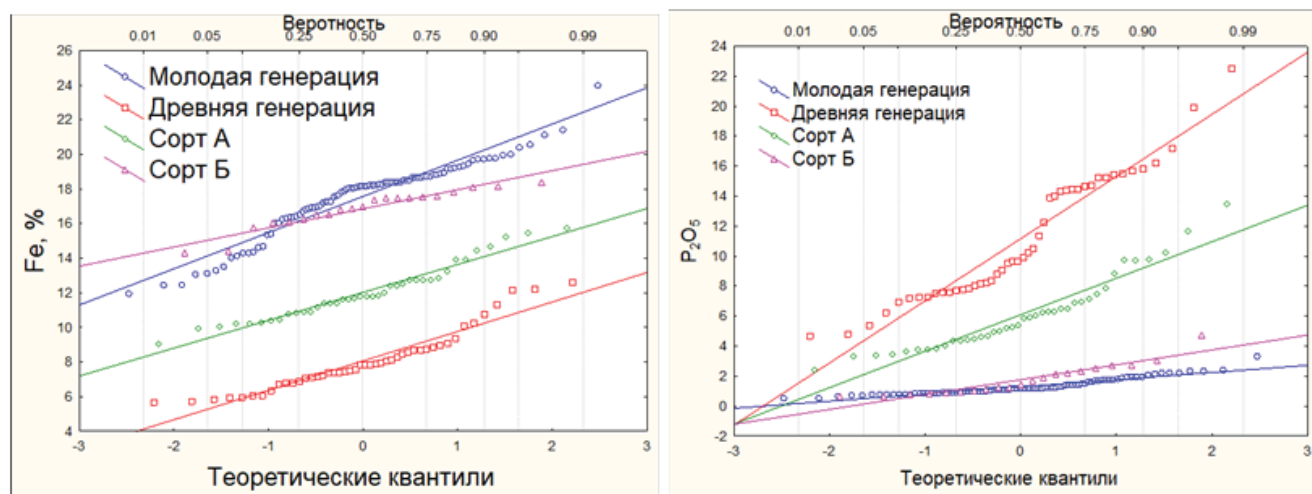


Рис. 2. Вероятностные кривые распределения содержаний Fe и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> по типам выборок

Корки сорта А, содержащие слои древней генерации, характеризуются повышенными содержаниями Ni, Mn и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, пониженными содержаниями Co и Fe, относительно высоким значением модуля Mn/Fe. Вероятностные кривые распределения Fe и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> корок сорта А и корок древней генерации при схожем поведении расположены параллельно на значительном отстоянии друг от друга, что свидетельствует о различии средних значений параметров. Средние содержания основных рудных компонентов в корках сорта А характеризуются следующими показателями: 0.54% Co, 0.65% Ni, 23.4% Mn, 0.12% Cu, 12.9% Fe.

Корки сортов А и Б, различающиеся по составу и залегающие в разных горно-геологических условиях, условно можно отнести к различным геолого-технологическим типам руд, для которых, по-видимому, потребуются различные способы добычи и параметры металлургической переработки. Полученная информация необходима для проведения технологической типизации руд (по содержанию основных металлов и вредных примесей), выявления площадного и объемного характера распространения выделяемых сортов руды в пределах месторождения и может быть использована для выбора наиболее эффективного способа отработки на этапе планирования горных работ.

При написании данной работы использованы материалы, полученные в рамках выполнения Договоров 94/2018-ЮЛ и 93/2019-ЮЛ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Glasby G.P., Ren X., Shi X., Pulyaeva I.A. Co-rich Mn crusts from the Magellan seamounts cluster: the long journey through time // Geo-Mar. Lett. 2007. V. 27. P. 315–323.
2. Halbach P.E., Jahn A., Cherkashov G. Marine Co-rich ferromanganese crust

deposits: description and formation, occurrences and distribution, estimated world-wide resources // Deep-Sea mining resource: potential, technical and Environmental considerations. 2017.

3. Hein J.R., Bohron W.A., Schulz M.S., Noble M., Clague D.A. Variations in the fine-scale composition of a Central Pacific ferromanganese crust: paleoceanographic implications // *Paleoceanography*. 1992. V. 7. P. 63–77.

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. P. 331–351.

5. Melnikov M.Ye., Ponomareva I.N., Tugolesov D.D., Rozhdestvensky V.Kh. Drilling results of ferromanganese cobalt-rich crusts on the guyots of the Magellan Seamounts (the Pacific Ocean) // *Geol. Pac. Ocean*. 2005. V. 5. P. 36–49.

6. Melnikov M.E., Pulyaeva I.A. Ferromanganese crusts deposits on Marcus-Wake and Magellan Seamounts, western Pacific: structure, composition and age // *Geol. Pac. Ocean*. 1995. V. 11. P. 525–540.

7. Melnikov M.E., Pulyaeva I.A., Sedysheva T.E. Physical and mechanical properties of Fe-Mn crusts and their underlying rock substrates // *Economical, Technological and Environmental Aspects*. UMC, Federation of German Industries (BDI), Berlin, Germany. 2017

8. Pulyaeva I.A. Stratification of ferromanganese crusts on the Magellan seamounts // *Proceedings of 30th International Geological Congress, 8-14 August 1996, Beijing, 1997*. V. 13. P. 111–128.

9. Pulyaeva I.A., Hein J.R. Paleoceanographic conditions during the formation of Fe-Mn crusts from the Pacific Ocean: biostratigraphic and compositional evidence // *Marine minerals: recent innovations in technology*. UMI, Gelendzhik, Russia. 2010

10. Pulyaeva I.A., Hein J.R. Hydrogenetic Fe-Mn crusts from the Atlantic and Pacific oceans: geological evolution and conditions of formation // *Marine minerals: recent innovations in technology*. UMI, Hawaii, USA. 2011.

Detailed sampling of the slopes of the Magellan seamounts showed that the covers of ferromanganese crusts are composed of two main types of sections, which, in fact, are different grades of ore. Information on the composition and localization of various grades of ferromanganese ores can be used to develop methods for mining, metallurgical processing and enrichment of this type of minerals.

**Судариков С.М.<sup>1,2</sup>, Наркевский Е.В.<sup>3</sup>, Петров В.А.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>Санкт-Петербургский Горный университет, e-mail: sergei\_sudarikov@mail.ru;

<sup>2</sup>ВНИИОкеангеология, <sup>3</sup>Полярная морская геологоразведочная экспедиция, г. Санкт-Петербург)

## **Особенности гидрофизической структуры и химического состава гидротермальных плюмов, поля Коралловое и Молодежное, САХ**

**Sudarikov S.M.<sup>1,2</sup>, Narkevski E.V.<sup>3</sup>, Petrov V.A.<sup>1</sup>** (<sup>1</sup>St. Petersburg

(<sup>1</sup>Mining University, <sup>2</sup>VNIIOkeangeologia, <sup>3</sup>Polar marine geological expedition, St. Petersburg)

## **Features of the hydrophysical structure and chemical composition of hydrothermal plumes, Korallovoe and Molodezhnoe fields, MAR**

Ключевые слова: САХ, гидротермальный плюм, CTD-зондирование, аномалии метана, геохимия придонных вод, корреляционный анализ

В придонных водах гидротермальных полей Коралловое и Молодежное, открытых в 41-м рейсе НИС «Профессор Логачев» (2020 г.), зафиксированы гидротермальные плюмы низко- и высокотемпературных источников, сопровождаемые аномалиями метана. Химический состав опробованных плюмов характеризуется аномальными концентрациями Cu, Zn и Fe при фоновых концентрациях Mn.

В 41-м рейсе НИС «Профессор Логачев» были открыты два новых гидротермальных поля: (Коралловое (13° 07' с.ш.), и Молодежное (13° 09' с.ш.), расположенных к северу от рудного узла Ашадзе в пределах того же внутреннего океанического комплекса ультраосновных пород [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

CTD-зондирование сопровождалось измерением концентраций метана датчиком Franatech METS methane sensor (в интервале определения 1–500 мкмоль) и отбором проб воды из восходящей части гидротермального плюма вблизи источников. В комплекс исследований входило телепрофилирование и геологическое опробование.

Обнаружены трубы «курильщиков» (активные и неактивные), гидротермальная фауна (крабы, моллюски), железомарганцевые корки, перекрывающие сульфидные руды, черные «дымы» и прозрачные «муаровые» растворы (сигнализирующие о низкотемпературной активности в пределах полей).

Формирование аномалий метана, по-видимому, обусловлено процессами серпентинизации ультраосновных пород, к которым приурочены открытые гидротермальные системы [2].

В пределах поля Молодежное наблюдаются отрицательные аномалии температуры и солености на глубине ~3520 м (рис. 1). Это позволяет

говорить о формировании здесь плюма по «атлантической» модели, который был зафиксирован нами ранее в пределах поля Логачев [1, 3]. В придонном слое (~3300–3450 м) обнаружена формирующаяся аномалия мутности и слабые отрицательные аномалии температуры и солености. Ниже аномалий гидрофизических параметров отмечена аномалия метана с максимальными концентрациями на контакте с холодными водами рифтовой долины по аналогии с плюмом поля Логачев [1, 3].

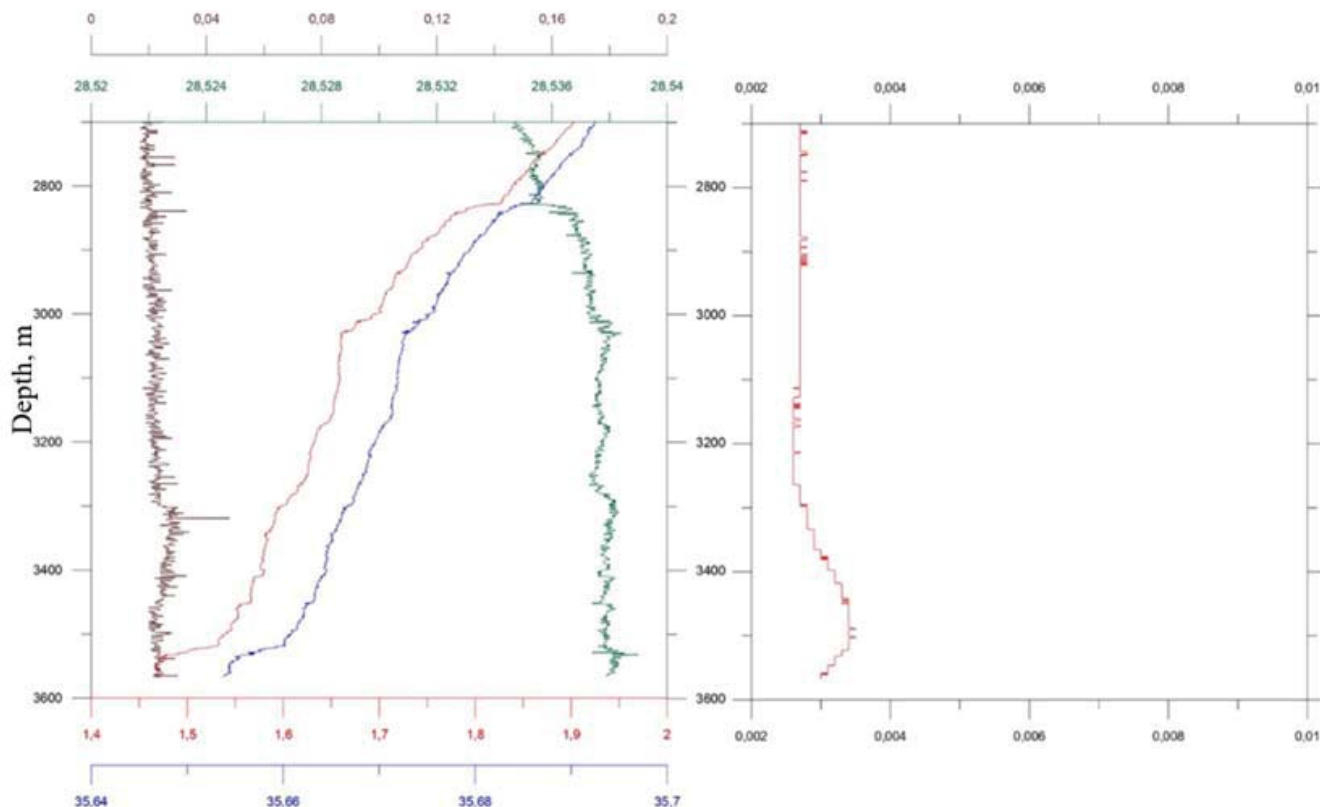


Рис. 1. Результаты STD-зондирования. Гидротермальное поле Молодежное. Слева – мутность, FTU (коричневый); соленость, ‰ (синий), температура, °C (красный), плотность, кг/м<sup>3</sup> (зеленый). Правый график: концентрации метана, мкмоль/л.

В пределах поля Коралловое было проведено 2 станции STD-зондирования (рис. 2).

Зафиксированные аномалии по данным STD-зондирования характеризуются слабо выраженной структурой, что, возможно, обусловлено низкотемпературной гидротермальной активностью.

На станции 41L173 у дна (2780 м) вблизи источника наблюдаются микроинверсии плотности, солености и температуры, что указывает на турбулентный характер восходящей струи плюма. На этом же горизонте сформировалась аномалия метана. На глубине 2550 м отмечены отрицательные аномалии температуры и солености, характерные для плюмов нейтральной плавучести на САХ [1].



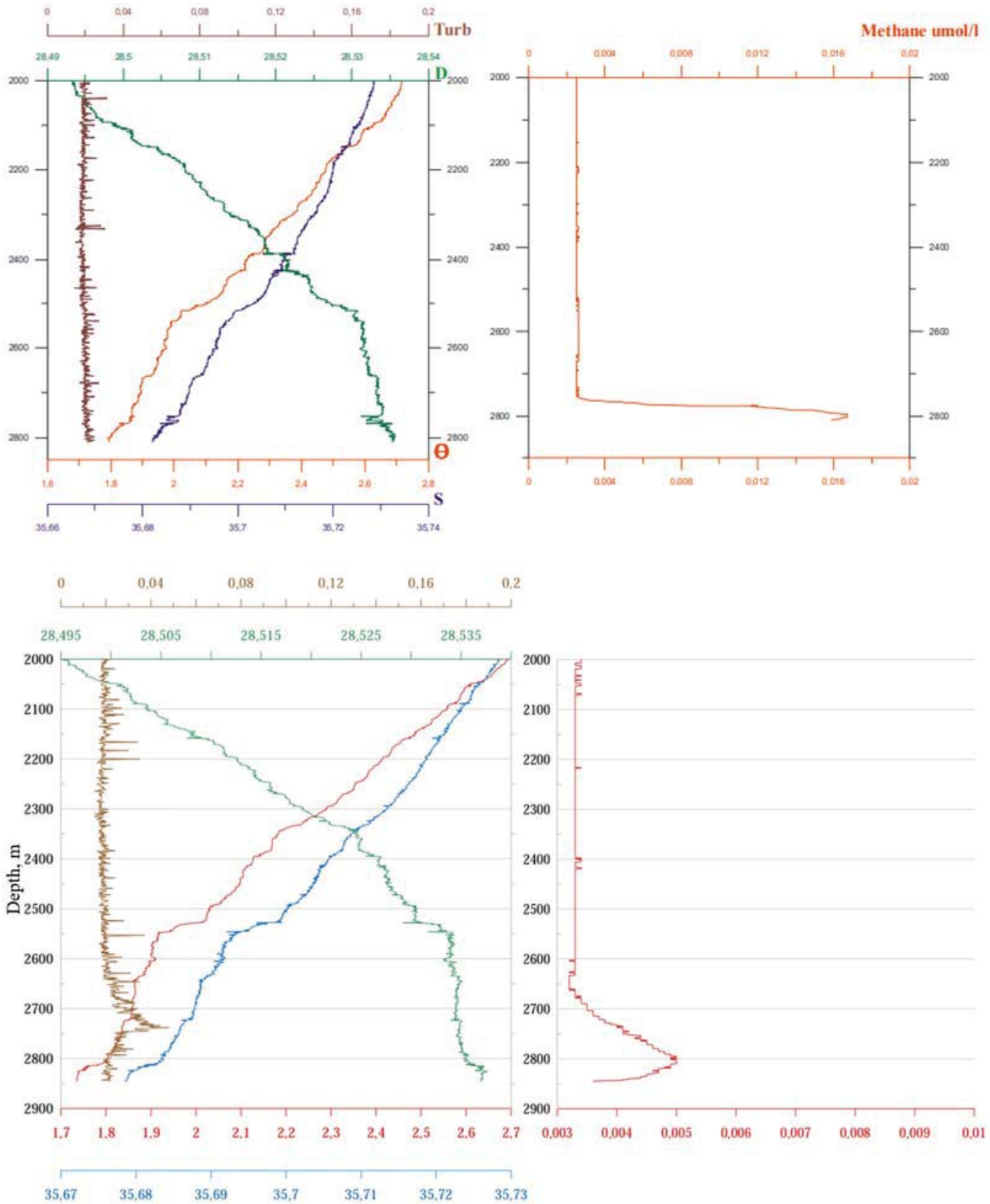


Рис. 2. Результаты STD-зондирования. Гидротермальное поле Кораллового. Сверху – станция 41LP. Снизу – станция 41L173 Слева – мутность, FTU (коричневый); соленость, ‰ (синий), температура, °C (красный), плотность,  $\text{kg/m}^3$  (зеленый). Правый график: концентрации метана,  $\mu\text{mol/l}$ .

В ~350 м от станции 41L173 на станции зондирования 41LP в том же интервале глубин зафиксированы сходные гидрофизические

характеристики, что может свидетельствовать о формировании плюма нейтральной плавучести. Небольшая аномалия мутности наблюдается на глубине 2750 м, а аномалия метана, гораздо меньшей интенсивности, чем на предыдущей станции – на глубине 2800 м.

Полученные результаты зондирования позволили выявить в пределах данного поля аномалию метана, приуроченную, по всей видимости, к низкотемпературному источнику. Об этом может свидетельствовать отсутствие аномалий мутности в формирующемся плюме нейтральной плавучести. При сравнении графиков зондирования можно отметить, что метан обладает высокой скоростью рассеяния – его концентрации падают от 0.017 до 0.005 мкг/л всего за 350 м. При этом высокие концентрации метана можно обнаружить только в восходящей струе (нижней части) плюма, в то время как в плюме нейтральной плавучести концентрации либо незначительно превышают, либо равны значениям вышележащей ненарушенной толщи.

По результатам гидрофизического зондирования были отобраны 5 проб для изучения геохимии придонных вод непосредственно из зафиксированных интервалов гидрофизических аномалий (3 пробы на станции зондирования 41L173 в интервале 2785–2787 м и 2 пробы на станции 41LP в интервале 2728–2758 м). Химический анализ воды проводился методом атомной абсорбции в пламени. По результатам статистического анализа и с учетом ранее полученных результатов были выделены повышенные, высокие и аномальные содержания Cu, Mn, Fe и Zn в водной толще (таблица).

Таблица. Повышенные (курсивом), высокие (полужирным) и аномальные (курсивом и полужирным) концентрации растворенных/взвешенных микроэлементов

№ станции	Глубина отбора, м	Cu, мкг/л	Mn, мкг/л	Fe, мкг/л	Zn, мкг/л
41L173	2785	0.48/0.06	0.06/0.1	5.9/14.4	7.6/0.24
41L173	2787	0.27/0.05	0.04/0.07	5.6/11.1	4.2/0.15
41L173	2786	0.28/0.06	0.09/0.08	22.4/12.6	5.0/0.22
41LP	2728	0.66/0.07	0.06/0.07	12.2/10.1	8.0/0.35
41LP	2758	0.18/0.05	0.08/0.05	5.9/8.1	2.2/0.27

Проведенный корреляционный анализ позволил сделать вывод о возможном соосаждении Mn и Fe (источником которых является гидротермальный раствор). Подобное явление может объяснять низкие содержания растворенного Mn в гидротермальных плюмах полей Коралловое и Молодежное. Аномалии метана не обладают сильной связью

с микрокомпонентами раствора, что объясняется различными механизмами их поступления в гидротермальный плюм.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sudarikov S., Narkevsky E., Petrov V. Identification of Two New Hydrothermal Fields and Sulfide Deposits on the Mid-Atlantic Ridge as a Result of the Combined Use of Exploration Methods: Methane Detection, Water Column Chemistry, Ore Sample Analysis, and Camera Surveys // *Minerals*. 2021. V. 11. 726. <https://doi.org/10.3390/min11070726>
2. Klein F., Grozeva N.G., Seewal J.S.. Abiotic methane synthesis and serpentinization in olivine-hosted fluid inclusions // *PNAS*. 2019. V. 116. № 36. P. 17666–17672.
3. Судариков С.М., Наркевский Е.В., Петров В.А. Гидрофизическая структура аномалии метана в придонных водах гидротермального кратера Ирина 1, поле Логачев, САХ // *М: Геология морей и океанов*. 2019. Т. 2. С. 257–261.

In the bottom waters of the Coral and Molodezhnoye hydrothermal fields discovered during the 41st cruise of the R / V Professor Logachev (2020), hydrothermal plumes of low- and high-temperature sources were recorded, accompanied by methane anomalies. The chemical composition of the tested plumes is characterized by abnormal concentrations of Cu, Zn, and Fe at background concentrations of Mn.

**Сырбу Н.С., Холмогоров А.О., Легкодимов А.А.**

(Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева, г. Владивосток, e-mail: syrbu@poi.dvo.ru)

## **Распределение гелия и водорода на привьетнамском шельфе Южно-Китайского моря**

**Syrbu N.S., Kholmogorov A.O., Legkodimov A.A.**

(V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Vladivostok)

## **Distribution of helium and hydrogen on the Vietnamese shelf of the South-China Sea**

Ключевые слова: водород, гелий, углеводородный потенциал, бассейн Нам Кон Сон, бассейн Фу Хань, бассейн Красной реки, Южно-Китайское море

Представлены результаты комплексной совместной Российско-Вьетнамской геолого-геофизической и океанографической экспедиции в Южно-Китайском море (НИС «Академик М.А. Лаврентьев, рейс 88, 2019), входящей в состав серии экспедиций в соответствии с Десятилетием ООН, посвященным изучению Мирового океана в интересах устойчивого развития. На привьетнамском шельфе выделены локальные зоны активной дегазации. Интенсивность газогеохимических аномалий в них сопоставима с аналогичными зонами в Дальневосточных морях. В толще вод Южно-Китайского моря впервые найдены аномальные поля метана (до 5000 нл/л), которые сравнимы с аномалиями на нефтегазоносном шельфе и газогидратоносном склоне о-ва Сахалин.

Работы были выполнены в рамках совместной Российско-Вьетнамской лаборатории по морским геонаукам (Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН и Институт морской геологии и геофизики ВАНТ).

Южно-Китайское море является одним из ключевых в понимании геофизических, геологических, океанографических, климатических и биоресурсных процессов, происходящих в западной части Тихого океана. Несмотря на хорошую изученность мелководного шельфа, ряд важнейших вопросов, тесно связанный с природными георесурсами акватории Вьетнама, до сих пор остается слабоизученным. Интерес в настоящее время вызывает район осадочного бассейна Красной реки (бассейны Шонг Хонг и Кионгнан), включая шельф и континентальный склон, район центрального привьетнамского шельфа и склона (бассейн Фу Хань), где были зафиксированы признаки газопроявлений. В связи с интересом к углеводородным ресурсам северного Вьетнама вопрос генезиса и закономерностей формирования газогеохимических полей становятся особо актуальными [1, 2]. Наличие углеводородных ресурсов на шельфе Вьетнама прогнозировалось учеными ТОИ ДВО РАН еще в конце 80-х годов [3]. В настоящее время возобновлены комплексные геолого-геофизические экспедиции ТОИ ДВО РАН на шельфе СРВ [4].

В ходе 88 рейса на НИС «Академик М.А. Лаврентьев» были получены

новые данные в области газогеохимии, геофизики, геомикробиологии, литологии, палеогеографии, гидрооптики, гидрологии, минералогии и другим направлениям на привьетнамском континентальном шельфе. Были проведены газогеохимические исследования содержания метана, углеводородных газов и углекислого газа, гелия и водорода в глубинных, поверхностных и подповерхностных слоях водной толщи, а также в донных отложениях осадочных бассейнов. При отборе проб воды с борта использовалась 6-позиционная система «Rosette» (США) комбинированная с STD-зондом. Отбор проб донных осадков проводился с помощью гравитационного пробоотборника длиной 6 метров (в заливе Тонкин длина пробоотборника 3 метра), и внутренним диаметром до 120 мм.

Анализ углеводородных газов, азота, кислорода и углекислого газа выполнен на двухканальном газовом хроматографе КристалЛюкс 4000М; анализ гелия и водорода - газовый хроматограф «Хроматэк-Газохром 2000».

Лаборатория газогеохимии Тихоокеанского океанологического института ДВО РАН имеет Свидетельство Росстандарта № 41 к паспорту лаборатории ПС 1.047–18.

В ходе морских исследований основной отбор проб производился в трех районах: Нам Кон Сон (Южный), Фу Хань (Центральный), бассейн Красной реки (Северный) (рис.). Всего поднято и проанализировано 49 колонок осадочных отложений.

Водород выявлен во всех пробах в концентрации от 0.01 ppm (Северный район, бассейн Красной Реки) до 93 ppm (Центральный район, бассейн Фу Хань). Наиболее яркие аномалии концентраций гелия и водорода были обнаружены в Центральном и Южном районах: южная часть бассейна Фу Хань и северной части бассейна Нам Кон Сон.

Наибольшие концентрации водорода и гелия зафиксированы в районе глубоководной части бассейна Фу Хань, далее на юг наблюдается тенденция к плавному снижению концентраций. В центральном районе обнаружены признаки «локальных» зон флюидной разгрузки в его северной и южной части.

Для глубоководных станций центрального шельфа характерны повышенные концентрации гелия и водорода по всей длине керна. Это объясняется тем, что осадки с аномалиями гелия и водорода отобраны в зоне сдвига разломной зоны Туи Хоа, расположенной к юго-западу от бассейна Фу Хань (см. рис.). Зона сдвига ориентирована в направлении СЗ-ЮВ аналогично системе разломов Красной реки.

Наименьшие концентрации гелия и водорода были установлены на севере в районе осадочного бассейна Шонг Хонг. Профиль представлен мелководными станциями до 60 метров глубиной.

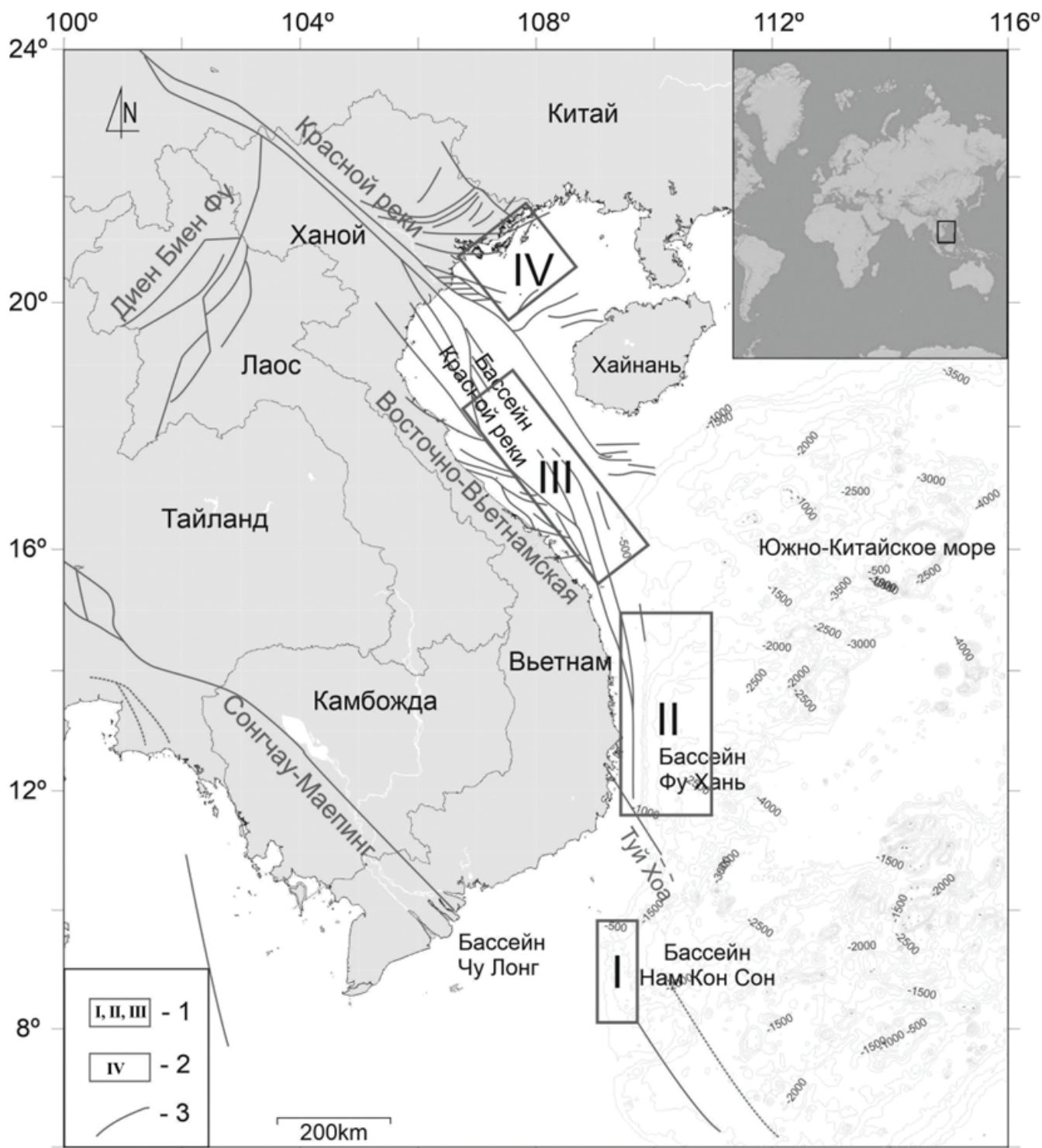


Рисунок. Карта района исследований:

1 – районы исследований экспедиции НИС «Академик М.А. Лаврентьев», 88 рейс: I – Южный полигон, бассейн Нам Кон Сон; II – Центральный полигон, бассейн Фу Хань; III – Северный полигон, бассейн Красной реки; 2 – IV район исследований на северном шельфе Вьетнама, залив Тонкин; 3 – разломные зоны

Низкие концентрации водорода объясняются нахождением станций отбора в осадочном бассейне и удаленностью от разломов. Из глубинных разломов максимально проницаемыми и наиболее перспективными на водород и гелий будут активизированные в неотектонический этап,

ограничивающие зоны интенсивного современного тектонического прогибания (впадины типа трогов или грабенов) с сокращенной мощностью земной коры [5].

Рифт Красной Реки является потенциально гелий- и водородоносным не на всем своем протяжении, а, по-видимому, только на отрезках с максимальным тепловым потоком. Согласно принципу Ле-Шателье в неоднородном тепловом поле Земли в зонах с аномально высокими температурами концентрируются газы с высокой удельной теплоемкостью - в первую очередь, водород и гелий (а также азот, метан, оксид углерода), а на периферии этих аномалий – газы с низкой удельной теплоемкостью (сероводород, пары воды, диоксид углерода и др.). По данным [6], в районе рифта Красной Реки установлено значение теплового потока 80–100 мВт/м<sup>2</sup>.

Это подтверждается также закономерностями в распределении СО<sub>2</sub> в районе Красной Реки. Станции с максимальными концентрациями углекислого газа (до 137606 нМ/дм<sup>3</sup>) лежат в удалении от глубинного разлома, но находятся в зоне влияния рифтовой системы Красной реки. Углекислый газ в этом районе имеет отрицательную корреляцию с метаном и углеводородными газами.

Зоны активной дегазации дна на привьетнамском шельфе и склоне имеют локальный характер распространения, хотя интенсивность газогеохимических аномалий в них сопоставима с аналогичными зонами в Дальневосточных морях. В осадках впервые найдены аномалии водорода (до 93 ppm), которые сравнимы с аномалиями на нефтегазоносном шельфе и газогидратоносном склоне о-ва Сахалин [7].

Механизм концентрации в земной коре свободных (или водорастворенных) водорода и гелия близок механизму концентрации метана и углеводородных газов – в структурных, тектонических, литологических и др. ловушках [5].

Поскольку происхождение большей части водорода и гелия в недрах Земли однозначно эндогенное и не связано с биогенезом, перспективные на водород и гелиеносные структуры пространственно локализируются в более узких, по сравнению с углеводородами зонами – вдоль глубинных разломов, являющимися каналами миграции водорода из мантии.

Работы проведены в рамках совместной Российско-Вьетнамской лаборатории по морским геонаукам (ТОИ ДВО РАН – ИМГГ ВАНТ) в соответствии с Дорожной картой морских исследований ДВО РАН – ВАНТ (2018-2025 гг.), а также при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-35-70014.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шакиров Р.Б. Газогеохимические поля морей Восточной Азии. М: ГЕОС, 2018. 341 с.
2. Hung D.Q., Shakirov R., Iugai I. et al. A study on the relationship between

gas-geochemical field and tectonic fault activities in the rivermouth of Gulf of Tonkin // Vietnam Journal of Marine Science and Technology. 2019. V. 19. № 2. P. 191–198.

3. Кулинич Р.Г., Обжиров А.И. О структуре и современной активности зоны сочленения шельфа Сунда и котловины Южно-Китайского моря // Тихоокеанская геология. 1985. № 3. С. 102–106.

4. Шакиров Р.Б., Ли Н.С., Обжиров А.И., Валитов М.Г., Съедин В.Т., Телегин Ю.А., Прошкина З.Н., Окулов А.К., Стороженко А.В., Иванов М.В., Швалов Д.А., Легкодимов А.А., Еськова А.И., Липинская Н.А., Бовсун М.А., Максеев Д.С., Калгин В.Ю., Якимов Т.С., Нгуен Чун Тхань, Ле Дык Ань. Первая комплексная российско-вьетнамская геолого-геофизическая и океанографическая экспедиция в Южно-Китайском море, НИС «Академик М.А. Лаврентьев» (рейс 88, 2019 г.) // Вестник ДВО РАН. 2020. № 3. С. 138–152.

5. Патент РФ 2006106380/28, 01.03.2006. Способ поисков в недрах земли скоплений газообразных водорода и гелия // Патент России № 2316028. 2006. Бюл. №3. / Кудрин И.В., Орлянкин В.Н., Кудрин К.И.

6. Pollak H.N., Hurter S.J., Johnson J.R. New global heat flow compilation. Department of Geological Sciences, University of Michigan, U.S.A. 1991.

7. Шакиров Р.Б., Сырбу Н.С., Обжиров А.И. Распределение гелия и водорода в отложениях и воде на склоне о. Сахалин // Литология и полез. Ископаемые. 2016. № 1. С. 68–81.

We present results of a joint Russian-Vietnamese geological, geophysical and oceanographic expedition in the South-China Sea (R/V “Academician M. A. Lavrentiev”, cruise 88, 2019), which is a part of a series of expeditions under the UN Decade of Ocean Science for Sustainable Development.

Local zones of active degassing have been identified on the Vietnamese shelf. The intensity of gas-geochemical anomalies is comparable to similar zones in the Far Eastern Seas. For the first time, anomalous methane fields (up to 5000 nl/l) were found in the water column of the South-China Sea, which are comparable to anomalies of oil-and-gas-bearing shelf and the gas hydrate-bearing slope of Sakhalin Island.

The work was carried out within the framework of the joint Russian-Vietnamese Laboratory for Marine Geosciences (V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, and Institute of Marine Geology and Geophysics, VAST).



**Туманов В.Р.<sup>1</sup>, Сафарова С.А.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>ООО Космические технологии, Казань, e-mail: geotech@list.ru, <sup>2</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва)

## **Сопоставление нефтяных компонентов и микрофоссилий в Кольской сверхглубокой скважине**

**Tumanov V.R.<sup>1</sup>, Safarova S.A.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>Space Technologies LLC, Kazan, <sup>2</sup>Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

## **Comparison of oil components and microfossils in the Kola superdeep well**

Ключевые слова: нефть, генезис, геохимия, микрофоссилии, показатели

Поскольку нефть многокомпонентна, вопрос о биогенном либо абиогенном ее происхождении не всегда может быть решен однозначно. Это подтверждается данными по Кольской сверхглубокой.

Нефть — природная горючая жидкость, состоящая из углеводородов (алкановых, нафтеновых и ароматических), гетероатомных соединений углеводородных компонентов с кислородом, серой, азотом, смолистых и асфальтеновых веществ и растворенных в нефти газов. Поскольку нефть многокомпонентна, вопрос о биогенном либо абиогенном ее происхождении может быть решен только в конкретной геологической ситуации на основе рассмотрения признаков и показателей условий возникновения компонентов нефти в источнике, в зонах транзита и в зонах накопления углеводородов. Рассмотрим с этих позиций данные по Кольской сверхглубокой скважине [1].

В составе газов в буровом растворе Кольской сверхглубокой [1] установлены He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, *n*-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>. Газы в буровом растворе в процессе бурения отражает состав флюидов в открытых трещинах. Их можно классифицировать и упорядочить в ряд от глубинных зон к поверхностным: 1) газы, концентрация которых увеличивается к поверхности — CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> → 2) газы, дебиты которых мало меняются с глубиной — CO<sub>2</sub> → 3) газы, концентрация которых с глубиной увеличивается — тяжелые углеводородные газы (ТУВГ), H<sub>2</sub>, He. Таким образом, относительно высокие содержания ТУВГ, H<sub>2</sub>, He при относительно низких содержаниях CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> в буровом растворе можно считать признаками расположения источника нафтидов на глубинах ниже ствола скважины здесь и сейчас.

Отношение  $(\text{сумма ТУВГ}) \times \text{H}_2 \times \text{He} / (\text{CH}_4)^2 \times \text{N}_2$  рекомендуется в качестве маркера глубинности газовых флюидов в буровом растворе в процессе бурения. Концентрация метана возведена в квадрат для того, чтобы показатель был безразмерным (три сомножителя в числителе и три сомножителя в знаменателе). Поскольку концентрации газов различаются

на четыре-пять порядков (например гелия на четыре порядков меньше, чем водорода), соотносить необходимо именно сомножители, а не суммы. Чтобы показатель работал, необходимо единообразие аналитических данных, в которых ни один из сомножителей не должен быть равен нулю. Оговоримся, что аналитика во время бурения 30 лет назад не позволяла определять все компоненты в каждой пробе. Рекомендуется усреднять данные методом скользящего окна, подбирая шаг и размер его опытным путем.

Переход от «приповерхностной» газовой зоны к «глубинной» в Кольской сверхглубокой по вышеупомянутым признакам сейчас находится в 7–8.5 км от поверхности земли, точнее не определить из-за пробелов в определениях. Граница протерозоя и архея приурочена к глубине 6842 м, что близко к кровле переходной газовой зоны.

В пробах из керна содержания газов более изменчивы и мозаичны, чем в промывочной жидкости. Газ из керновых проб характеризует уже сами породы, и зависит от состава газов в замкнутых трещинах и порах.

Показанное на рис. 1 сопоставление содержаний He, CH<sub>4</sub>, ТУВГ и C<sub>орг</sub> с определениями микрофоссилий [1, 2] в протерозойских породах в интервале 5800–1050 м свидетельствует о двух независимых источниках: 1) глубинных – гелия, 2) из осадочных пород – метана, ТУВГ, C<sub>орг</sub> и микрофоссилий. Вторая группа – это компоненты нефти. Совместная локализация в осадочных породах свидетельствует об их едином, биогенном происхождении. Кажущееся противоречие в интерпретации распределения ТУВГ в современных флюидах (в буровом растворе) и в ископаемом состоянии (в керне) может быть объяснено только тем, что биота не только расщепляет ТУВГ, но и синтезирует их из глубинных флюидов и C<sub>орг</sub>, точнее – из С некарбонатного, который присутствует не только в протерозойских осадочно-вулканогенных породах (0.05–3%), но и в интрузивных породах протерозоя, и в архейских кристаллических породах. Рассмотрим детальнее интервалы с микрофоссилиями от 5800 м к 754 м. Кувернеринийокская свита метаосадочных пород (5642–5717 м [1, стр.61]) примечательна совмещением первых находок сфероморфид родов *Protosphaeridium*, *Trematosphaeridium*, *Symplassosphaeridium* [2, стр.119] с положительной аномалией гелия (0.68 см<sup>3</sup>/кг) при низких содержаниях CH<sub>4</sub> около 1 см<sup>3</sup>/кг, отсутствии ТУВГ и низких (0.02%) содержаниях C<sub>орг</sub>. Вероятно гелий в песчаных и карбонатных осадках с архитархами был захоронен в процессе регионального метаморфизма под межформационным срывом по глинам, превращенным в биотит-амфиболовые сланцы.

Сходная обстановка наблюдается и в лучломпольских (4884–4673 м) песчаниках и доломитах под заполярными сланцами по метадиабазам. Этот интервал выражен повышением содержаний гелия до 0.2–0–4 см<sup>3</sup>/кг и наличием сфероморфид родов *Protosphaeridium*, *Orygmato-sphaeridium*, *Gloeocapsomorpha*. Метана в этом интервале около 1 см<sup>3</sup>/кг, ТУВГ

отсутствуют,  $C_{орг}$  0.02%. Таким образом, во флюидах относительно много  $He$ , биота в составе флюидов практически не проявляется. Наличие положительной аномалии гелия не только в керне, но и в промывочной жидкости может истолковываться как признак современной реанимации послойного срыва по сланцам заполярнинской свиты.

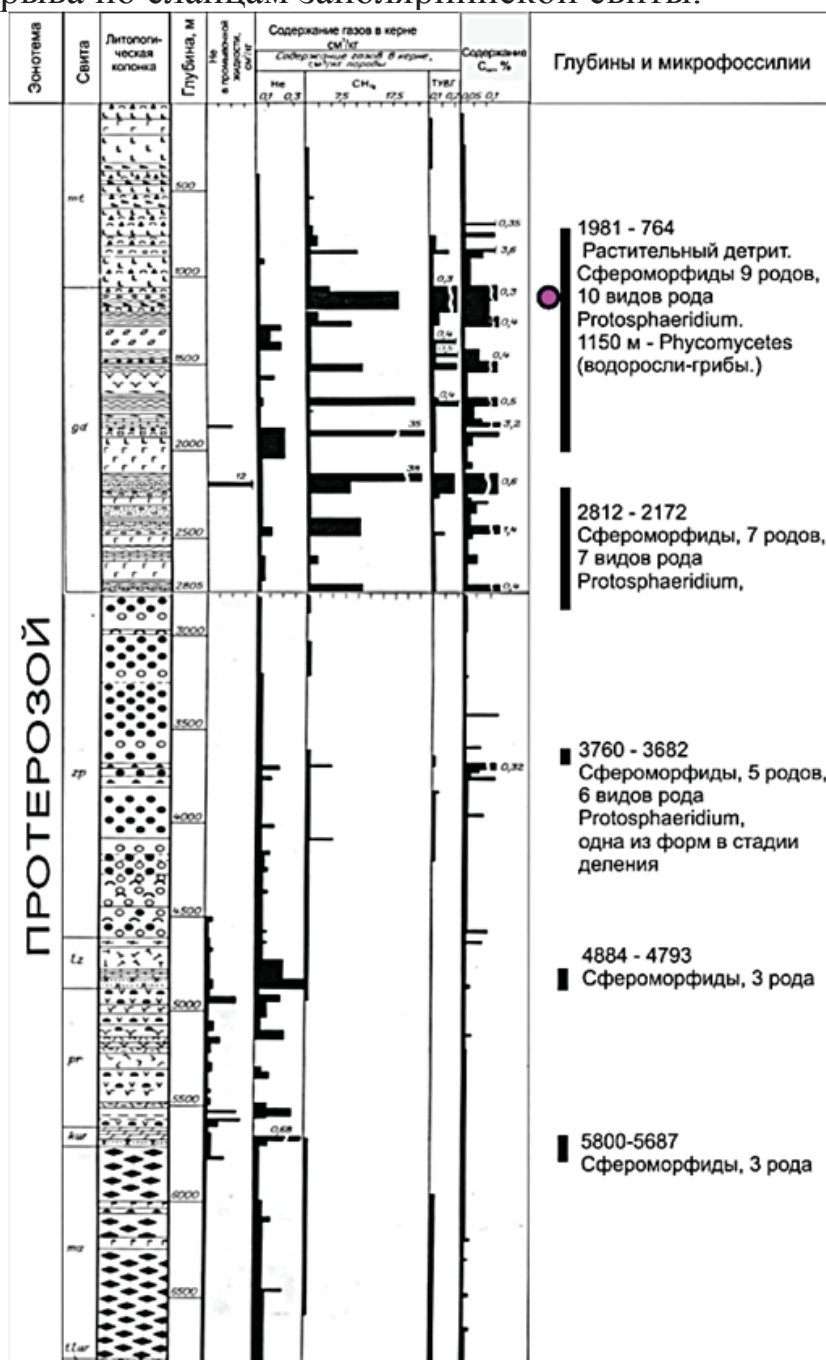


Рис. 1. Газы,  $C_{орг}$  и микрофоссилии в Кольской сверхглубокой.

Использованы данные из [1]. Свиты: *mt* – матертинская (диабазы, диабазовые порфириды и их туфы, пикриты), *gd* – ждановская (циклиты от конгломератов до пелитов и филлитов, туфы и туффиты, диабазы, гипербазиты), *zp* – заполярнинская (туффиты, диабазы, сланцы по метадиабазам), *lz* – лучломпольская (доломиты, аркозы основного состава), *kw* – кувернеринйокская (кварцито-песчаники, доломиты, сланцы, кварциты), *ma* – маярвинская (сланцы по андезито-базальтам), *tlw* – телевинская (метапесчаники, метагравелиты).

Первый небольшой, но согласованный пик разнообразия акритарх, содержаний  $C_{орг}$ , ТУВГ,  $CH_4$  и гелия наблюдается в туффитах заполярной свиты в интервале 3760–3682 м. Вероятно, активизация подтока глубинных флюидов ( $He$ ,  $H_2$ ) способствовала жизнедеятельности сфероморфид (их здесь уже 5 родов, 5 видов *Protosphaeridium*), а также прокариотов *Archaea*, в результате термолиза которых образовались нефтяные компоненты. Реальность подобного процесса преобразования живого вещества в УГВ показана исследованиями нефти кальдеры Узон на Камчатке [3, стр. 168].

Главная зона относительного расцвета сфероморфид и согласованного увеличения содержаний  $C_{орг}$ , ТУВГ,  $CH_4$  и, в меньшей мере,  $He$  приходится на ждановскую и низы материнской свиты (К-Аг датировки ждановской свиты 1710–1800 млн лет).

В интервале 2812–2172 м микрофоссилии представлены уже 7 родами, среди *Protosphaeridium* определены 7 видов. Обнаружен углистый детрит и смоляные пятна. Содержания  $C_{орг}$  нередко достигают 0.06–1%, ТУВГ – до 0.2,  $CH_4$  – до 7.5–38 см<sup>3</sup>/кг. Содержания  $He$  0.05–0.1 см<sup>3</sup>/кг.

В интервале 1981–764 м разнообразие микрофоссилий максимально – 9 родов, 10 видов *Protosphaeridium*. Обнаружены растительный детрит, смоляные пятна и на глубине 1150 м – грушевидные споры *Phycomiцetes* (водоросли-грибы). В половине проб содержание  $C_{орг}$  превышает 0.3%, достигая 3.6%. Примерно в трети проб содержание ТУВГ аномально высокое (0.3–0.4), содержание  $CH_4$  – до 7.5–35,  $He$  0.05–0.1 см<sup>3</sup>/кг.

В породах ждановской свиты установлен азот, который коррелируется с УГВ и  $C_{орг}$  ( $r = 0.69 \div 0.90$  при  $r_{крит}^{0,01} = 0,487$ ) [1]. На порядок растут содержания в ряду  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6 + C_3H_8$ ,  $C_{орг}$  в породах фаций от прибрежных потоковых к прибрежным, мутьевых потоков, морской мелководной, морской застойной, лагунной. Изотопный состав УВГ из осадочных пород существенно легче ( $\delta C^{13} = -4.7\%$ , стандарт РДВ), чем из габбро в разрезе протерозоя, изотопы углерода которых подобны изотопам углистых хондритов ( $\delta C^{13} = -1.0\%$ , стандарт РДВ). Все эти данные свидетельствуют о биогенной природе нефтяных компонентов [1, стр. 226]. В тоже время положительную связь  $He$  с суммой УГВ [1, стр. 227] было бы логично интерпретировать как поступление хотя бы части УГВ из единого глубинного источника, судя по присутствию в ждановской свите у ее кровли пикритов – из мантии. Как раз на этой глубине 1150 м обнаружены первые споры грибов-водорослей.

Представляется очень важным факт, что только с протерозоя, с первых пород с микрофоссилиями проявляется положительная корреляция [1, стр. 227]  $He$  с суммой УГВ, и  $C_{орг}$  с УГВ. И в этих же интервалах [1, стр. 347], в метаосадочных породах фиксируются резкие пики теплогенерации при низких значениях этого параметра в магматических породах протерозоя. Максимум теплогенерации более 2.10 мкВт/м<sup>3</sup> ознаменовался появлением

первых спор грибов-водорослей *Phycomiцetes*. Радиогенная теплогенерация вычисляется исходя из концентрации урана, тория и калия и плотности горных пород. Возможно, что вклад экзотермических химических реакций в теплогенерацию при преобразованиях живого вещества из глубинных ТУВГ в данной ситуации недооценивается.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кольская сверхглубокая. Исследования глубинного строения континентальной коры с помощью бурения Кольской сверхглубокой скважины. М.: Недра, 1994. 490 с
2. Тимофеев Б.В. Микрофоссилии Печенгской серии. //Палеонтология докембрия и раннего кембрия. М.: Наука, 1979. С. 119–120.
3. Пошибаева А.Р. Гируц М.В., Перевалова А.А., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Нефтяные углеводороды-биомаркеры в продуктах термолиза нерастворимой части биомассы архей *Thermoplasma* sp. // 1-й Российский Микробиологический конгрессу Мю: ООО «ИД «Вода: химия и экология», 2017. С. 168.

Since oil is multicomponent, the question of its biogenic or abiogenic origin cannot always be resolved unambiguously. This is confirmed by data on the Kola superdeep core.

# **Якимчук Н.А.<sup>1</sup>, Корчагин И.Н.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>Институт прикладных проблем экологии, геофизики и геохимии, e-mail: yakymchuk@gmail.com, Киев, <sup>2</sup>Институт геофизики НАНУ, e-mail: korchagin.i.n@gmail.com, Киев)

## **Об обнаружении алмазоносных кимберлитовых вулканов в Черном море прямопоисковыми геофизическими методами**

**Yakymchuk N.A.<sup>1</sup>, Korchagin I.N.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>Institute of Applied Problems of Ecology, Geophysics and Geochemistry, Kyiv, <sup>2</sup>Institute of Geophysics of Ukrainian National Academy of Science, Kyiv)

## **On the discovery of diamondiferous kimberlite volcanoes in the Black Sea by direct prospecting geophysical methods**

Ключевые слова: данные ДЗЗ, обработка, Черное море, аномалия, нефть, газ, скважина, сканирование, кимберлиты, алмазы.

При проведении экспериментальных исследований в районе крупного газового месторождения в турецком секторе Черного моря обнаружен кимберлитовый вулкан с корнем на глубине 723 км и зафиксированы отклики на частотах алмазов в таких же интервалах глубин, как и на известных алмазоносных трубках. Еще один алмазоносный вулкан обнаружен на участке газовых сипов в районе Батуми.

Основная цель оперативно проведенных работ на участке бурения продуктивной скважины – дополнительная демонстрация работоспособности и потенциальных возможностей мобильной и прямопоисковой технологии частотно-резонансной обработки и декодирования спутниковых снимков и фотоснимков [1, 2].

Метод исследований. Экспериментальные исследования рекогносцировочного характера проводятся с использованием мало-затратной прямопоисковой технологии, включающей модифицированные методы частотно-резонансной обработки и декодирования спутниковых и фото снимков, вертикального электрорезонансного зондирования (сканирования) разреза и методики интегральной оценки перспектив нефтегазоносности (рудоносности) крупных поисковых блоков и локальных участков [1]. В модифицированных версиях обработки спутниковых снимков, а также вертикального сканирования разреза используются существующие базы (наборы, коллекции) осадочных, метаморфических и магматических пород (<http://rockref.vsegei.ru/petro/>), минералов и химических элементов. Особенности и возможности использованных методов, а также методика проведения измерений описаны в [1, 2].

Участок продуктивной скважины в пределах блока Tuna-1 (Турция). Информация об открытии крупного газового месторождения в турецкой экономической зоне Черного моря представлена в электронном документе [3]. Спутниковый снимок моря в районе пробуренной скважины показан на

рис. 1, участок обработки обозначен верхним прямоугольным контуром с меткой.

В процессе частотно-резонансной обработки снимка локального участка бурения с поверхности зафиксированы отклики от нефти, конденсата, газа, янтаря, фосфора, горючего сланца, газогидратов, льда, угля, антрацита, глубинной (живой) воды. Отклики от мертвой воды и соли не получены.

Зарегистрированы сигналы от 1-6 групп осадочных пород, от магматических пород отклики отсутствовали. Корень вулкана осадочных пород определен на глубине 723 км.

На поверхности 57 км получены отклики от нефти, конденсата, газа, янтаря и фосфора. Отклики от воды глубинной зафиксированы на поверхностях 57, 69 км, а от мертвой – на 59 км.



Рис. 1. Спутниковый снимок площади расположения продуктивной разведочной скважины в турецкой экономической зоне Черного моря.

На поверхности 69 км зарегистрированы сигналы от нефти и конденсата, от газа и фосфора сигналы отсутствовали.

На глубине 59 км получены отклики от кобальта, железа, хлора, лития, бериллия, аргона и никеля, а на поверхности 71 км – от хлора, железа и кобальта.

При сканировании разреза с поверхности, шаг 1 м отклики от газа различной интенсивности фиксировались практически без перерыва до 57 км: 1) 580-(1500-интенсивный)(1650-интенсивный) (3700-интенсивный) (до 4300-интенсивный) (5250-интенсивный) (5400-очень интенсивный) (6300-интенсивный)(6700-очень интенсивный) (7700-очень интенсивный), с 10 км – 5 м шаг, с 15 км – 10 м, с 56950 м – 10 см, с 56994 м – 1 см, с 56999.70 – 1 мм, до 57000.40 м.

Учитывая, что глубина моря в точке бурения больше 2000 м, а отклики от газа при сканировании с крупным шагом 1 м начали фиксироваться с 580

м, возникло подозрение о миграции газа на участке бурения к поверхности. Дополнительные инструментальные измерения это подтвердили. Так, на поверхностях 1 м и 0 м из верхней части разреза получены отклики от газа, что свидетельствует о миграции газа через водную толщу в атмосферу.

Дополнительно получены отклики от газа на поверхностях 2000 и 2100 м из верхней и нижней частей разреза. При сканировании разреза с 2100 м, шаг 10 см, отклики от газа начали фиксироваться с 2106 м.

На глубине 3499 м отклики от нефти и конденсата из верхней части разреза отсутствовали, а на 3501 м – зафиксированы. Это указывает на то, что залежи нефти и конденсата расположены на глубинах свыше 3500 м.

В процессе анализа снимка на рис. 1 в рельефе дна были обнаружены заслуживающие внимания структурные особенности. В связи с этим была проведена обработка снимков двух локальных участков (центрального и южного), расположенных к юго-западу от пробуренной скважины.

*Локальный участок 2 (центральный).* При обработке снимка участка (прямоугольный контур в центре рис. 1) зафиксированы сигналы от нефти, конденсата (с задержкой), газа, янтаря, фосфора (белый), горючего сланца, брекчии аргиллитовой, газогидратов, льда, угля, антрацита, соли калийно-магниевого. Зарегистрированы сигналы от 1-6 групп осадочных пород. Фиксацией откликов на различных поверхностях корень вулкана осадочных пород определен на глубине 470 км.

На поверхности 57 км получены сигналы от нефти, конденсата, газа, янтаря и фосфора; на глубине 57.1 км отклики от этих веществ уже отсутствовали.

Отклики на частотах газа отсутствовали из верхней части разреза на поверхностях 1 м, 2 км, 3 км, 3.5 км, а получены на глубинах 4 и 5 км. Отсутствие откликов от газа на глубине 1 м позволяет сделать вывод, что в пределах этого участка миграция газа в атмосферу не происходит.

На поверхности 3.5 из верхней части разреза получены отклики от фосфора, от нефти и конденсата сигналы отсутствовали. А на поверхности 4 км отклики от нефти, конденсата, газа и янтаря зарегистрированы (из верхней части разреза).

*Локальный участок 3 (южный).* При обработке снимка участка (прямоугольник в нижней части рис. 1) с поверхности зафиксированы сигналы от фосфора, алмазов, 11-ой (кимберлиты), 12 и 13 групп магматических пород; от осадочных пород сигналы отсутствовали.

Фиксацией откликов на различных глубинах (50, 150, 450, 550, 650, 750, 723 км) корень кимберлитового вулкана определен на глубине 723 км. Верхняя кромка кимберлитов установлена в интервале 1.5–1.7 км.

При сканировании разреза с 1700 м, шаг 1 м отклики на частотах алмазов начали фиксироваться с 1800 м и прослежены до 33.95 км. Начало второго интервала откликов от алмазов зафиксировано на глубине 65.9 км.

Отклики от фосфора (белого) зафиксированы на поверхности 57 км.



Верхняя граница фиксации откликов от фосфора расположена в интервале глубин 1700–1800 м.

На поверхности 57 получены сигналы от воды глубинной, а на поверхности 61 км – от мертвой. На глубине 61 км получены также отклики от хлора, железа и кобальта.

Участок расположения газовых сипов в районе Батуми. В статье [4] приводятся два снимка морского дна в районе расположения газовых сипов. С целью определения информативности этих снимков с их использованием выполнен небольшой объем инструментальных измерений. Для дополнительной оценки информативности проведена также обработка двух фрагментов спутникового снимка участка (рис. 2).

При частотно-резонансной обработке первого фотоизображения из статьи [4] с поверхности зарегистрированы отклики от нефти, конденсата, газа, янтаря, углекислого газа, бактерий метанооксиляющих, фосфора (желтого), горючего сланца, газогидратов, льда, антрацита, мертвой воды, 1-6 групп осадочных пород и 14-ой группы магматических пород. Отклики от соли не получены. На поверхности синтеза УВ 57 км зафиксированы сигналы от нефти, конденсата и янтаря.

В процессе частотно-резонансной обработке второго фотоизображения из статьи [4] с поверхности зафиксированы отклики от алмазов, 7-ой группы осадочных пород (известняки) и 11-ой (кимберлиты), 12 и 13 групп магматических. При сканировании разреза с поверхности, шаг 50 см, отклики от 12 и 13 групп магматических пород фиксировались до 13.090 м и 13.085 м соответственно.

При обработке фрагмента спутникового снимка в малом прямоугольнике (рис. 2) с поверхности зафиксированы сигналы от нефти, конденсата, газа, янтаря, углекислого газа, фосфора (желтого), горючего сланца, газогидратов, антрацита, льда. Отклики от бактерий, алмазов и соли не получены. Зафиксированы сигналы только от 1-6 групп осадочных пород.



Рис. 2. Спутниковый снимок участка расположения сипов в районе Батуми.

В процессе обработки снимка отклики от бактерий на поверхностях 600 м, 700 м и 790 м из верхней части разреза не зафиксированы, а на глубине 800 м получены. Из нижней части разреза на поверхности 800 м сигналы от бактерий также не получены. При сканировании разреза с 800 м, шаг -1 см (вверх), отклики от бактерий начали фиксироваться с 798 м. А при сканировании с 792 м, шаг 1 см (вниз) сигналы от бактерий зафиксированы из интервала 793.4-798.8 м.

При обработке крупного фрагмента спутникового снимка (большой прямоугольник) зарегистрированы отклики от нефти, конденсата, газа, янтаря, углекислого газа, фосфора (желтого), горючего сланца, газогидратов, антрацита, льда и алмазов, 1-6 и 7-ой (известняки) групп осадочных пород, а также 11-ой (кимберлиты) 12 и 13 групп магматических.

Выводы. Результаты проведенных исследований можно считать дополнительными свидетельствами в пользу вулканической модели формирования внешнего облика и структурных элементов Земли, а также месторождений полезных ископаемых.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Якимчук Н.А., Корчагин И.Н., Бахмутов В.Г., Соловьев В.Д. Геофизические исследования в Украинской морской антарктической экспедиции 2018 г.: мобильная измерительная аппаратура, инновационные прямопоисковые методы, новые результаты. Геоинформатика. 2019. № 1. С. 5–27.
2. Якимчук Н.А., Корчагин И.Н. Технология частотно-резонансной обработки данных ДЗЗ: результаты практической апробации при поисках полезных ископаемых в различных регионах земного шара // Часть I. Геоинформатика. 2019. № 3. С. 29–51. Часть II. Геоинформатика. 2019. № 4. С. 30–58. Часть III. Геоинформатика. 2020. № 1. С. 19–41. Часть IV. Геоинформатика. 2020. № 3. С. 29–62.
3. Turkey finds 320 bcm of natural gas in Black Sea, Erdoğan announces. <https://www.dailysabah.com/business/energy/turkey-finds-320-bcm-of-natural-gas-in-black-sea-erdogan-announces>
4. Bahr A., Pape T., Abegg F., Bohrmann G., van Weering T., Ivanov M.K. Authigenic carbonates from the eastern Black Sea as an archive for shallow gas hydrate dynamics. Results from the combination of CT imaging with mineralogical and stable isotope analyses // Marine and Petroleum Geology. 2010. V. 27. P. 1819–1829. doi:10.1016/j.marpetgeo.2010.08.005

During experimental studies in the area of a large gas field in the Turkish sector of the Black Sea, a kimberlite volcano with a root at a depth of 723 km was discovered and responses were recorded at diamond frequencies in the same depth intervals as on the known diamond pipes. Another diamondiferous volcano was found in the area of gas seeps in the Batumi region.

## **Якимчук Н.А.<sup>1</sup>, Корчагин И.Н.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>Институт прикладных проблем экологии, геофизики и геохимии, e-mail: yakymchuk@gmail.com, Киев, <sup>2</sup>Институт геофизики НАНУ, e-mail: korchagin.i.n@gmail.com, Киев)

### **Обнаружение глубинных вулканических комплексов на участках нефтяных slickов в Мексиканском заливе**

**Yakymchuk N.A.<sup>1</sup>, Korchagin I.N.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>Institute of Applied Problems of Ecology, Geophysics and Geochemistry, Kyiv, <sup>2</sup>Institute of Geophysics of Ukrainian National Academy of Science, Kyiv)

### **Discovery of deep volcanic structures within oil slicks in the Gulf of Mexico**

Ключевые слова: данные ДЗЗ, обработка, Мексиканский залив, аномалия, нефть, газ, сканирование, нефтяной slick, вулкан, миграция газа

В процессе частотно-резонансной обработки спутниковых снимков локальных зон расположения 9-ти slickов в Мексиканском заливе обнаружены вулканические комплексы, заполненные осадочными породами 1-6 групп (псефиты, псаммиты, алевролиты, аргиллиты, глины), известняками, гранитами и ультрамафическими породами с корнями на глубинах 470 км, 723 км и 996 км. В пределах этих вулканов на границе 57 км осуществляется синтез нефти, конденсата и газа.

Результаты апробации прямопоисковых методов частотно-резонансной обработки спутниковых снимков в различных регионах мира [1, 2] показали, что при изучении внутреннего строения и внешнего облика Земли геологи и геофизики уделяют недостаточно внимания вулканической деятельности. В связи с этим в последнее время при проведении экспериментальных исследований поискового характера практически повсеместно выполняется определенный комплекс дополнительных измерений с целью обнаружения на участках обследования прогнозируемых (и существующих) вулканических построек. Целенаправленно проводятся работы и по обследованию (изучению) глубинного строения вулканов различного типа. В докладе представлены результаты исследований такого характера в Мексиканском заливе.

Метод исследований. Экспериментальные исследования на площади обследования проведены с использованием методов частотно-резонансной обработки и декодирования спутниковых снимков и фотоснимков, вертикального сканирования (зондирования) разреза с целью определения (оценки) глубин залегания и мощностей различных комплексов пород и искомым полезным ископаемым, а также методики интегральной оценки перспектив нефтегазоносности (рудоносности) локальных участков и крупных блоков. Особенности использованных мобильных прямопоисковых методов, а также результаты их апробации и практического применения охарактеризованы в [1, 2]

Локальные участки нефтяных сликов в Мексиканском заливе. В презентации [3] приведен спутниковый снимок Мексиканского залива с нанесенными точками (пунктами) нефтяных сликов (рисунок), зафиксированных по данным дистанционного зондирования Земли со спутников. Для изучения глубинного строения локальных участков расположения сликов выбрано девять отдельных зон. На рисунке эти зоны обозначены красными прямоугольными и пронумерованы.

При частотно-резонансной обработке подготовленных фрагментов снимков с расположением отдельных сликов используемый граф обработки включал следующую последовательность шагов.

1. Фиксация с поверхности наличия (отсутствия) откликов от следующего набора полезных ископаемых и химических элементов: нефть, конденсат, газ, янтарь, фосфор, горючий сланец, брекчия аргиллитовая, породы газогидратов, газогидраты, лед, уголь, антрацит, водород, вода (глубинная), вода мертвая, алмазы, золото, лонсдейлит, соль калийно-магниевая, соль хлорид-натриевая (просто соль).

2. Регистрация откликов от слагающих разрез групп осадочных, метаморфических и магматических пород.

3. Установление наличия на площади обследования глубинных каналов (вулканов), заполненных различными группами пород; определение глубин расположения корней вулканов.

4. Установление наличия (отсутствия) откликов от нефти, конденсата, газа и янтаря на поверхности (глубине) 57 км – границе синтеза углеводородов и янтаря в глубинных каналах (вулканах), заполненных определенными группами пород.

5. Фиксация на глубине 1 м откликов из верхней части разреза (приповерхностного слоя воды) от нефти, конденсата, газа и фосфора с целью установления факта миграции этих веществ на поверхность.

6. Регистрация на поверхности 0 м откликов из верхней части разреза (приповерхностного слоя атмосферы) от нефти, конденсата, газа и фосфора с целью подтверждения факта миграции газа и фосфора в атмосферу.

*Слик 1 (голубой цвет).* При частотно-резонансной обработке снимка с расположением слика с поверхности зафиксированы отклики на частотах нефти, конденсата, газа, янтаря, фосфора, горючего сланца, брекчии аргиллитовой, породы газогидратов, газогидратов, льда, угля, антрацита.

Зарегистрированы интенсивные отклики от осадочных пород 1-6 групп, от магматических пород сигналы отсутствовали. Фиксацией откликов на различных глубинах (50, 150, 450, 550, 650, 750, 723 км) корень вулкана, заполненного 1-6 группами осадочных пород, определен на глубине 723 км.

Зарегистрированы отклики от УВ (нефти, конденсата, газа), янтаря и фосфора на границе синтеза УВ 57 км.

На поверхности 1 м из верхней части разреза получены отклики от фосфора и газ сразу, а от нефти с задержкой. Зафиксирована миграция УВ

через водную толщу.

На поверхности 0 м получены отклики от фосфора и газа из верхней части разреза. Частотно-резонансной обработкой спутникового снимка зафиксирована миграция газа с фосфором в атмосферу.

Ниже результаты инструментальных измерений на участках 8-ми остальных снимков будем представлять в сокращенном формате.

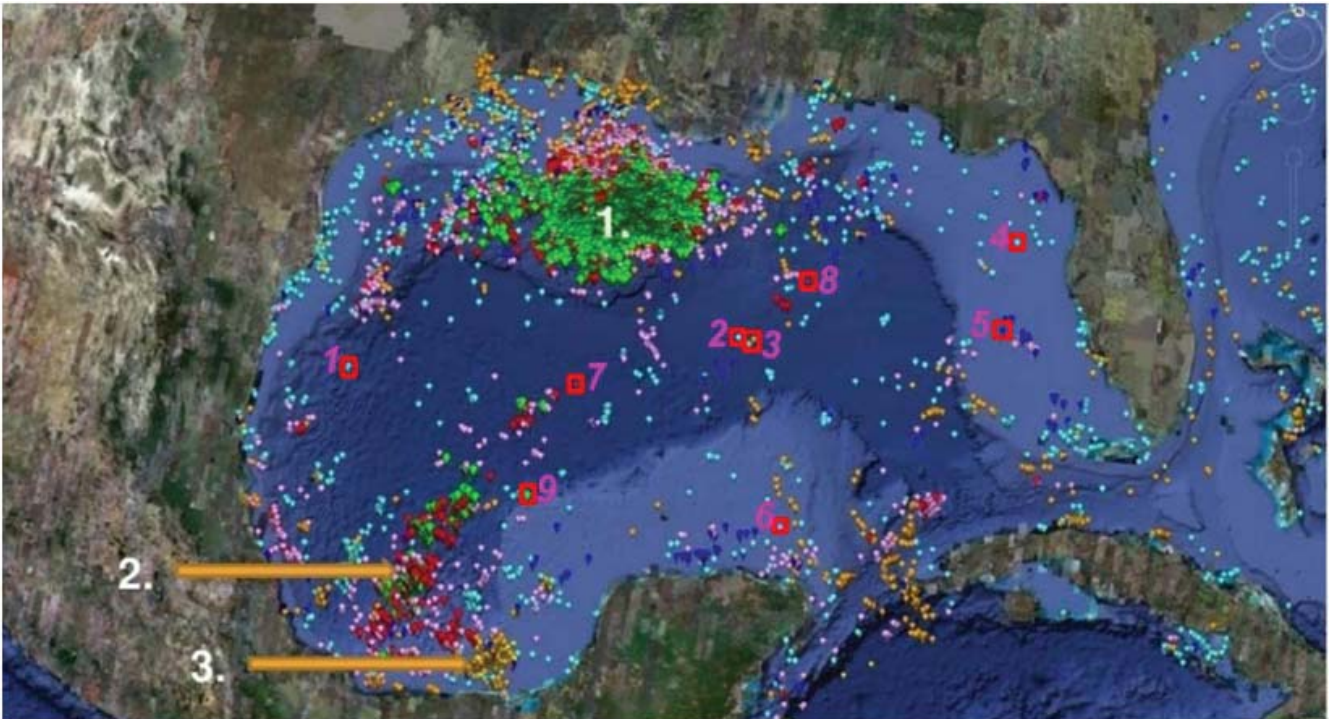


Рисунок. Нефтяные слики Мексиканского залива на спутниковом снимке региона [3]. Красными прямоугольниками обозначены локальные участки частотно-резонансной обработки.

*Слик 2 (голубой цвет).* Измерениями зафиксированы отклики на частотах УВ, янтаря, фосфора, горючего сланца, брекчии аргиллитовой, породы газогидратов, газогидратов, льда, угля, антрацита.

Определен вулкан, заполненный осадочными породами 1-6 групп с корнем на глубине 723 км. Фиксацией откликов на поверхностях 1 м и 0 м из верхней части разреза установлены миграция газа, фосфора и нефти через водную толщу к поверхности, а газа с фосфором – в атмосферу.

На поверхности 57 км зафиксированы отклики от УВ, янтаря и фосфора.

*Слик 3 (желтый цвет).* На этом участке расположено два слика. Вначале проведена обработка фрагмента снимка с одним сликом, затем с двумя. При обработке зафиксированы отклики на частотах нефти, конденсата, газа, фосфора, соли калийно-магниевой, лонсдейлита.

Зафиксирован вулкан, заполненный 7 группой магматических (ультрамафических) пород с корнем на глубине 723 км. Фиксация откликов из верхней части разреза на поверхностях 1 м и 0 м засвидетельствовала о миграции газа, фосфора и нефти через водную толщу к поверхности, а также газа с фосфором – в атмосферу.

На поверхности 57 км зафиксированы отклики от УВ и фосфора.

*Слик 4 (голубой цвет).* Зафиксированы отклики на частотах УВ, газа, янтаря, фосфора, горючего сланца, брекчии аргиллитовой, породы газогидратов, газогидратов, льда, угля, антрацита.

Определен вулкан с осадочными породами 1-6 групп и с корнем на глубине 723 км. Фиксацией откликов на поверхностях 1 м и 0 м из верхней части разреза установлены миграция газа, фосфора, нефти и конденсата через водную толщу к поверхности, а газа с фосфором – в атмосферу.

На поверхности 57 км зафиксированы отклики от УВ, янтаря и фосфора.

*Слик 5 (темно-синий цвет).* При обработке зафиксированы отклики на частотах нефти, конденсата, газа, фосфора.

Установлено наличие вулкана, заполненного солью натрий-хлористой с корнем на глубине 723 км. Фиксация откликов из верхней части разреза на поверхностях 1 м и 0 м засвидетельствовала о миграции газа, фосфора, нефти и конденсата через водную толщу к поверхности, а также газа с фосфором – в атмосферу.

На поверхности 57 км зафиксированы отклики от УВ и фосфора.

*Слик 6 (розовый цвет).* При обработке зафиксированы отклики на частотах нефти (слабой интенсивности), конденсата, газа, фосфора.

Установлено наличие вулкана, заполненного 1 группой магматических пород (граниты) с корнем на глубине 996 км. С поверхности зафиксированы сигналы только от «старых» образцов гранитов из используемой коллекции.

Фиксация откликов из верхней части разреза на поверхностях 1 м и 0 м засвидетельствовала о миграции газа, фосфора, нефти и конденсата через водную толщу к поверхности, а также газа с фосфором – в атмосферу.

На поверхности 57 км зафиксированы отклики слабой интенсивности от нефти, конденсата, газа и фосфора.

*Слик 7 (красный цвет).* Получены сигналы на частотах УВ, фосфора. Установлено наличие вулкана, заполненного 7 группой осадочных пород (известняки) с корнем на глубине 470 км.

Фиксация откликов из верхней части разреза на поверхностях 1 м и 0 м засвидетельствовала о миграции газа, фосфора, нефти и конденсата через водную толщу к поверхности, а также газа с фосфором – в атмосферу.

На поверхности 57 км зафиксированы отклики от УВ и фосфора.

*Слик 8 (красный цвет).* При частотно-резонансной обработке еще одного фрагмента снимка со сликом красного цвета получены такие же результаты, как на участке расположения слика 7.

*Слик 9 (зеленый цвет).* Зарегистрированы отклики на частотах нефти, конденсата, газа (интенсивный), янтаря, фосфора, горючего сланца, брекчии аргиллитовой, породы газогидратов, газогидратов, льда, угля, антрацита.

Установлено наличие вулкана, заполненного 1-6 группой осадочных пород с корнем на глубине 470 км. Фиксацией откликов на поверхностях 1 м и 0 м из верхней части разреза установлены миграция газа, фосфора и

нефти через водную толщу к поверхности, а газа с фосфором – в атмосферу.

На поверхности 57 км зафиксированы отклики от УВ, янтаря и фосфора.

Выводы. Все обследованные локальные участки расположения газовых сипов и нефтяных сликов в Мексиканском заливе расположены над вулканическими комплексами, в пределах которых осуществляется синтез нефти, конденсата и газа на границе 57 км.

В контурах генерирующих углеводороды вулканов существуют глубинные каналы, по которым нефть, конденсат и газ мигрируют в верхние горизонты разреза и могут пополнять уже сформированные залежи УВ как на известных месторождениях, так и на еще не обнаруженных. В случаях отсутствия надежных покрышек над такими каналами нефть, конденсат и газ могут мигрировать в водную толщу, а газ дальше – в атмосферу. В процессе такой миграции формируются газовые сипы на морском дне и нефтяные слики на водной поверхности.

Метановые сипы и нефтяные слики, а также локальные участки миграции нефти и газа на поверхность и в атмосферу могут служить индикаторами активности вулканических комплексов, в которых осуществляется синтез углеводородов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Якимчук Н.А., Корчагин И.Н., Бахмутов В.Г., Соловьев В.Д. Геофизические исследования в Украинской морской антарктической экспедиции 2018 г.: мобильная измерительная аппаратура, инновационные прямопоисковые методы, новые результаты // Геоинформатика. 2019. № 1. С. 5–27.
2. Якимчук Н.А., Корчагин И.Н. Технология частотно-резонансной обработки данных ДЗЗ: результаты практической апробации при поисках полезных ископаемых в различных регионах земного шара // Часть I. Геоинформатика. 2019. № 3. С. 29–51. Часть II. Геоинформатика. 2019. № 4. С. 30–58. Часть III. Геоинформатика. 2020. № 1. С. 19–41. Часть IV. Геоинформатика. 2020. № 3. С. 29–62.
3. Oil seepage an inconvenient truth-NPA seep information - GOM portion. [https://www.slideshare.net/aeberman/oil-seepage-an-inconvenient-truthnpa-seep-information-gom-portion-4882401?next\\_slideshow=1](https://www.slideshare.net/aeberman/oil-seepage-an-inconvenient-truthnpa-seep-information-gom-portion-4882401?next_slideshow=1)

During frequency-resonance processing of satellite images of local zones of 9 slicks in the Gulf of Mexico, volcanic complexes filled with sedimentary rocks of 1-6 groups (psephites, psammites, silts, mudstones, clays), limestones, granites and ultramafic rocks with roots on depths of 470 km, 723 km and 996 km were detected. Synthesis of oil, condensate and gas is carried out within these volcanoes at the border of 57 km.

## **Якимчук Н.А.<sup>1</sup>, Корчагин И.Н.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>Институт прикладных проблем экологии, геофизики и геохимии, e-mail: yakymchuk@gmail.com, Киев, <sup>2</sup>Институт геофизики НАНУ, e-mail: korchagin.i.n@gmail.com, Киев)

### **Особенности глубинного строения в районе Бермудского треугольника по результатам обработки данных ДЗЗ**

**Yakymchuk N.A.<sup>1</sup>, Korchagin I.N.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>Institute of Applied Problems of Ecology, Geophysics and Geochemistry, Kyiv, <sup>2</sup>Institute of Geophysics of Ukrainian National Academy of Science, Kyiv)

### **Features of the deep structure in the Bermuda Triangle area based on the results of remote sensing data processing**

Ключевые слова: данные ДЗЗ, обработка, Бермудский треугольника, аномалия, нефть, газ, сканирование, базальты, водород.

В районе расположения Бермудского треугольника зарегистрированы отклики от базальтов, фосфора, водорода, живой и мертвой воды. Верхняя кромка базальтов зафиксирована на глубине 74 м, а корень базальтового вулкана определен на глубине 723 км. На поверхностях 74 м и 0 м из верхней части разреза получены отклики от водорода, что свидетельствует о его миграции в воду и в атмосферу.

В 2019–2021 гг. в различных регионах земного шара проводились экспериментальные исследования с целью изучения возможности применения частотно-резонансных методов обработки и декодирования спутниковых снимков и фотоснимков для обнаружения скоплений водорода и оценки глубин их залегания [1, 2]. Целесообразность проведения исследований с целью разработки эффективных технологий обнаружения и картирования скоплений природного водорода в коллекторах разреза, а также локальных зон и крупных площадей его миграции в атмосферу обусловлена намерением ведущих стран мирового сообщества перейти на использование безуглеродных энергетических ресурсов – ветровой, солнечной, геотермальной энергии и водорода. В докладе представлены результаты проведенных рекогносцировочных исследований в районе Бермудского треугольника.

Метод исследований. Экспериментальные исследования рекогносцировочного характера проводятся с использованием мало-затратной прямопоисковой технологии, включающей модифицированные методы частотно-резонансной обработки и декодирования спутниковых снимков и фотоснимков, вертикального электрорезонансного зондирования (сканирования) разреза и методики интегральной оценки перспектив нефтегазоносности (рудоносности) крупных поисковых блоков и локальных участков [3]. Отдельные компоненты используемой технология разработаны на принципах «вещественной» парадигмы геофизических исследований,



сущность которой заключается в поиске конкретного (искомого в каждом отдельном случае) вещества. В основе разработанных методов лежат обнаруженные Николой Тесла в 1899 г. стоячие электрические волны. В модифицированных версиях методов частотно-резонансной обработки спутниковых снимков и фотоснимков, а также вертикального зондирования (сканирования) разреза используются существующие базы (наборы, коллекции) осадочных, метаморфических и магматических пород (<http://rockref.vsegei.ru/petro/>), минералов и химических элементов. Особенности и возможности использованных методов, а также методика проведения измерений описаны более детально в [1–4].

Результаты исследований. Причины многих трагических происшествий в районе Бермудского треугольника представляют интерес для многих исследователей. В связи с этим в этом регионе проведены экспериментальные работы с целью определения типов вулканических структур, которые расположены в его пределах. Спутниковые снимки района расположения Бермудского треугольника представлены на рис. 1.

На снимке 1а показаны четыре прямоугольные области, частотно-резонансная обработка которых проводилась отдельно. В процессе обработки фрагментов снимка во всех прямоугольных контурах 1-4 зарегистрированы отклики только на частотах базальтов. Фиксацией откликов на различных поверхностях нижняя кромка (корень) базальтового вулкана (вулканов) установлена на глубине 723 км. И только при обработке снимка в многоугольном контуре 5 дополнительно к базальтам получены отклики от 7-ой группы магматических (ультрамафических) пород.

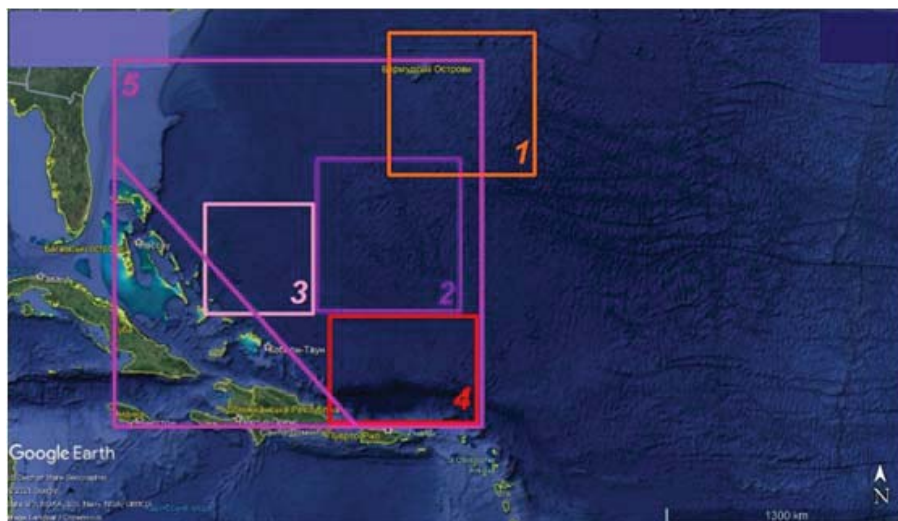
В процессе частотно-резонансной обработки фрагмента снимка на рис. 1б в треугольном контуре с поверхности зарегистрированы отклики от фосфора (красного и желтого), водорода, живой воды, мертвой воды, «глубинных» базальтов, лонсдейлита, соли калийно-магниевого и магматических пород 1-ой (граниты), 6-ой (базальты), 7-ой (ультрамафические), 8, 9, 10 групп. Сигналы от нефти, конденсата, газа и бактерий метанооксиляющих не получены.

Сканированием разреза с поверхности, шаг 10 см, верхняя кромка базальтов зафиксирована на глубине 74 м, а корень базальтового вулкана определен фиксацией откликов на разных поверхностях на глубине 723 км. Отклики от «глубинных» базальтов зафиксированы также на глубине 723 км. На поверхностях 74 м и 0 м из верхней части разреза получены отклики от водорода, что свидетельствует о его миграции в воду и в атмосферу.

При обработке фрагмента снимка на рис. 1в без центральной части зарегистрированы сигналы от УВ, бактерий, фосфора (желтого), мертвой воды, лонсдейлита, соли калийно-магниевого, 7-ой группы осадочных пород (известняки) и 7, 8, 9, 10 групп магматических пород.

В процессе обработки фрагмента снимка в центральной (овальной) части рис. 1в зарегистрированы сигналы от фосфора (красного и желтого),

водорода (интенсивный), живой воды, базальтов («глубинных» в том числе).



а)



б)



в)

Рис. 1. Спутниковые снимки района расположения Бермудского треугольника.

При сканировании разреза с поверхности, шаг 10 см отклики от базальтов начали фиксироваться с 5 м, а с шагом 1 см – с 1 м. Корень базальтового вулкана определен на глубине 723 км.

На глубине 1 м из верхней части разреза получены отклики от 2-ой группы осадочных пород (псаммиты).

При сканировании разреза в прямоугольных контурах 1, 2 на рис. 1в с шагом 10 см отклики от базальтов начали фиксироваться с 92 м и 48 м соответственно. А в процессе сканирования фрагмента снимка в прямоугольнике 3 (на острове) с шагом 1 см отклики от базальтов зафиксированы с 70 см.

В пределах прямоугольного контура 4 на рис. 1в отклики от живой воды не получены, а от мертвой воды и соли калий-магниевого фиксируются сигналы слабой интенсивности. В прямоугольниках 2 и 3 получены отклики от живой воды, слабые отклики от мертвой воды, и очень слабые от соли калийно-магниевого. В прямоугольном контуре 3 (на острове) получены только отклики от живой воды.

Выводы. В районе расположения Бермудского треугольника и самих Бермудских островов зарегистрированы отклики от фосфора (красного и желтого), водорода, живой и мертвой воды и базальтов. Верхняя кромка базальтов в районе треугольника зафиксирована на глубине 74 м, а корень базальтового вулкана определен на глубине 723 км. На поверхностях 74 м и 0 м из верхней части разреза получены отклики от водорода, что свидетельствует о его миграции в воду и в атмосферу.

Представленные выше материалы инструментальных измерений, а также результаты ранее проведенных исследований [1, 2] позволяют сделать выводы следующего характера.

1. На крупных площадях и локальных участках расположения базальтовых вулканов с корнями на различных глубинах практически всегда регистрируются сигналы на частотах водорода с поверхности.

2. При выполнении процедуры сканировании разреза отклики от водорода фиксируются практически от верхних кромок базальтовых вулканов до их корней. Эта особенность позволяет предположить, что базальтовые вулканы являются своего рода каналами, по которым осуществляется активная миграция водорода в верхние горизонты разреза и дальше в атмосферу.

3. В некоторых типах базальтовых вулканов на глубине 68 км происходит синтез воды глубинной (живой). Обогащенная водородом вода является целебной и может быть использована для оздоровительных целей. Отметим, что все обследованные зоны и участки долгожительства на Земле расположены в пределах (контурах) базальтовых вулканов, в которых синтезированная на глубине 68 км вода мигрирует к поверхности и используется для водоснабжения и питьевых целей.

4. Залежи водорода могут быть сформированы базальтовыми вулканами

в расположенных рядом с базальтами коллекторах, перекрытых крышками. Участок добычи водорода в Мали расположен вне контура базальтового вулкана; отклики от водорода зафиксированы на площадке расположения скважины из мергелей. На других участках обследования сигналы от водорода получены из доломитов (Карпаты, остров долгожителей Икария), а также мергелей и известняков.

5. Сформированные рядом с базальтовыми вулканами залежи водорода в коллекторах разного типа могут быть оперативно обнаружены и локализованы при проведении площадных поисковых работ с использованием прямопоисковых методов (технологии частотно-резонансной обработки спутниковых снимков и фотоснимков, в том числе).

6. Заслуживает внимания проблема изучения коллекторов в кристаллических породах (в базальтах в том числе). Прямопоисковые методы могут также быть использованы для этих целей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Якимчук Н.А., Корчагин И.Н. Прямопоисковая технология частотно-резонансной обработки спутниковых снимков и фотоснимков: результаты использования для определения участков миграции газа и водорода на поверхность и в атмосферу // Геоинформатика. 2020. № 3. С. 3–28.
2. Якимчук Н.А., Корчагин И.Н. Прямопоисковая технология частотно-резонансной обработки спутниковых снимков и фотоснимков: потенциальные возможности и перспективы использования для поисков скоплений природного водорода // Геоинформатика. 2020. № 4. С. 3–41.
3. Якимчук Н.А., Корчагин И.Н., Бахмутов В.Г., Соловьев В.Д. Геофизические исследования в Украинской морской антарктической экспедиции 2018 г.: мобильная измерительная аппаратура, инновационные прямопоисковые методы, новые результаты // Геоинформатика. 2019. № 1. С. 5–27.
4. Якимчук Н.А., Корчагин И.Н. Технология частотно-резонансной обработки данных ДЗЗ: результаты практической апробации при поисках полезных ископаемых в различных регионах земного шара // Часть I. Геоинформатика. 2019. № 3. С. 29–51. Часть II. Геоинформатика. 2019. № 4. С. 30–58. Часть III. Геоинформатика. 2020. № 1. С. 19–41. Часть IV. Геоинформатика. 2020. № 3. С. 29–62.

In the area of the Bermuda Triangle, responses from basalts, phosphorus, hydrogen, living and dead water were recorded. The upper edge of the basalts was recorded at a depth of 74 m, and the root of the basalt volcano was identified at a depth of 723 km. On the surfaces of 74 m and 0 m, responses from hydrogen were obtained from the upper part of the section, which indicates its migration into water and into the atmosphere.

**Romanko A.E.<sup>1</sup>, Imamverdiyev N.A.<sup>2</sup>, Vikentev I.V.<sup>3</sup>,  
Rashidi B.<sup>4</sup>, Heidari M.<sup>5</sup>, Savichev A.T.<sup>1</sup>, Poleshchuk A.V.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>Geological Institute RAS, Moscow, a-romanko@ya.ru; <sup>2</sup>Baku State University, Baku, Azerbaijan; <sup>3</sup>Institute of geology of ore deposits RAS, Moscow; <sup>4</sup>Satrap Resources, Perth, Australia, <sup>5</sup>Pars Kani, Tehran, Iran)

**South Caspian Sea – West Baluchestan region, Middle East:  
some data on Alpine magmatism, tectonics and hydrocarbons  
(oil-gas), and problems**

**Романько А.Е.<sup>1</sup>, Имамвердиев Н.А.<sup>2</sup>, Викентьев И.В.<sup>3</sup>,  
Рашиди Б.<sup>4</sup>, Хейдари М.<sup>5</sup>, Савичев А.Т.<sup>1</sup>, Полещук А.В.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>Геологический институт РАН, г. Москва; <sup>2</sup>Бакинский Государственный Университет, г. Баку, Республика Азербайджан; <sup>3</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва, <sup>4</sup>Сатрап Ресурсиз, г. Перт, Австралия, <sup>5</sup>Гео-консультационная компания Парс Кани, г. Тегеран, Иран)

**Южный Каспий – запад Белуджистана, Ближний Восток:  
некоторые данные по альпийскому магматизму, тектонике  
и углеводородам, проблемы**

Keywords: tectonic-magmatic-hydrocarbons (oil-gas) peculiarities, specific regime, discussion

A general geological analysis of the region was carried out, indicating the participation of the mantle component in many events. It is responsible for the anomalous regime of a vast region and, possibly, catalyzed the maturation.

Alpine tectonic-magmatic (+- oil-gas) correlation of the region studied was revealed. Specific anomalous regime in the large region is discussed. Role of mantle component is important.

We present some materials on South Caspian – west Baluchestan region, Middle East. Field works on West Baluchestan were led by outstanding regional trio: Drs A. Houshmandzadeh, M.A.A. Nogole-Sadat, and E.Romanko. Such data could be noted after joint analysis and discussions:

1. Important northeastern (NE) tectonic – magmatic – metallogenic (led by E. Romanko) – Oil-gas (HC – hydrocarbons) zoning exists in the region, at least, for Miocene – Recent (N<sub>1</sub>-Q). No serious doubts about mantle component important role here (delamination and African superplume activity – ex., tomography by Bull, McNamara, Ritsema, 2009 etc.). It controls tectonics, intraplate magmatic, and fluid events etc. Such different zoning effects could be stressed as:

2. Miocene – Recent (N<sub>1</sub>-Q) intraplate magma due to African superplume activity. Magma products are: subalkaline-alkaline igneous rocks – Ca-rich igneous rocks – up to real carbonatites of Hanneshin, Afghanistan. There are data

about Sr, Ca etc. input in upper younger Caspian Sea sediments from the lower older magmatites. There is such magmatic trend as: Quaternary carbonatites, Hanneshin, Helmand block, Afghanistan – Ca-rich volcanites with CaO up to 34.9% – trachyandesites with CaO 7.1%.

3. Oligocene-Recent (Pg<sub>3</sub>-Q) calc-alkaline subduction-related magma as antipode to intraplate rocks (intrusive, extrusive and volcanoclastic rocks). Relation with African superplume is not formally necessary, but there are our data about warmer calc-alkaline rocks here, ex., warm melt inclusions in them.

4. Decreasing of earthquakes activity from South to the Middle Caspian Sea, at least (Khain, Bogdanov, 2003 etc.). Also, Prof V. Khain stressed HC decreasing from Persian Gulf to North Caspian Sea.

5. Oil – gas (HC) zoning from the west to the east of the Caspian Sea exists. It could be in relation with NE superplume activity meaning such limit as Caucasus barrier, which rotates HC to the east.

6. Other HC north-south zoning is as follow: HC in the old rocks, since Devonian up to Paleogene – North Caspian Sea vs. HC in Triassic-Jurassic, Paleogene rocks in the Middle Caspian Sea, and in Low Pliocene (N<sub>2</sub>) rocks - South Caspian Sea. It could be in agreement with northeastern superplume activity decreasing. Fairly rare coal – HC coexisting could be also in agreement with a long strong degassing in this geo-warm region. It could be proposed that the age of all (or most) Caspian Sea HC is similar or maybe simply one despite regularly older HC-bearing layers to the north, as said above. Also, giant HC resources in Saudi Arabia – Caspian region could be related with the very African superplume activity. Important, that new chemical data exist as: 800:1 for NonOrganic carbon vs organic carbon (Rudenko, Chem Dept, MSU).

All HC localization is in agreement with a regional general geology. Deep H<sub>2</sub> plus C from sediments give us CH<sub>4</sub> without serious problems. Also, deep CO<sub>2</sub> and even some CH<sub>4</sub> could help in economic oil/gas processes despite main HC genesis is traditional bioGenic one.

There is a good correlation as oil structural map – HC maximum. It is in agreement with a young or very young concrete HC localization despite the any age of host rocks with these HC. Important that: Mud volcanoes – HC – Salt – bio data in the Caspian Sea region is ONE system (using also data of V. Kholodov, 2012). All-Geo? North–South zoning here is principal.

We are very grateful to regional trio – Drs A. Houshmandzadeh, M.A.A. Nogole-Sadat† and E.L. Romanko† for a field works; also - to D. Astafiev, A. Kouzin, B. Golubov† M. Goncharov† et al., G. Gogonenkov et al., Yu. Volozh et al., V. Bykadorov, V. Trifonov, A. Kasimov, N.V. Romanko†, M. Hosseini; also - to P. Christie, R. Tobin, H. Posamentier; A. Ampilov, M. Ivanov†, O. Kalmykov, A. Nikishin etc. (Lomonosov MSU, Moscow) for their known oil (HC) lectures. Many cordial thanks to many colleagues for discussions and great help too.

This work was made due to the State program of Geological Institute RAS.

Проведен общегеологический анализ региона, говорящий об участии во многих событиях мантийной компоненты. Она ответственна за аномальный режим обширного региона и, возможно, катализировала вызревание углеводородов и т.д.

***БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ  
ПРОЦЕССЫ В МОРЯХ И  
ОКЕАНАХ***

***BIOGEOCHEMICAL PROCESSES  
IN THE SEAS AND OCEANS***



**Будько Д.Ф.<sup>1</sup>, Краснова Е.Д.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, e-mail: budko@ocean.ru;

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва)

**Химические элементы в брюхоногих моллюсках *Peringia ulvae*, как индикаторы параметров окружающей среды отделяющихся водоемов Белого моря**

**Budko D.F.<sup>1</sup>, Krasnova E.D.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>P.P.Shishov Institute of Oceanology of RAS, Moscow; <sup>2</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow)

**Chemical elements in Gastropods *Peringia ulvae* as indicators of environmental parameters of the separating lakes of the White Sea**

Ключевые слова: микроэлементы, биоаккумуляция, геохимические индикаторы, гастроподы *Peringia ulvae*, отделяющиеся водоемы Белого моря

Приводятся результаты исследования химического состава брюхоногого моллюска *Peringia ulvae*, обитающего в различных прибрежных полуизолированных водоемах и открытых бухтах Белого моря. Показана взаимосвязь между содержанием Li, Ti и Ag в моллюсках и температурой окружающей воды, а также содержанием Cd, Pb и U и продуктивностью отделяющихся водоемов Белого моря.

Способность моллюсков к накоплению химических элементов из морской воды и донных отложений, привязанность к определенной локации и широкая распространенность в разных местах обитания определяют использование этого таксона в качестве биоиндикатора содержания химических элементов в окружающей среде [1]. При этом наиболее точную информацию об изменчивости среды сохраняют в себе раковины моллюсков. В отличие от мягких тканей, раковины характеризуются минимальной вариативностью химического состава, поскольку процесс биоаккумуляции в них подвержен меньшему влиянию физиологических свойств организма, а также незначительным выведением элементов, закрепляемых в кристаллической структуре карбоната кальция при росте раковины [2].

Одним из методов получения информации из карбонатных раковин живых организмов является построение отношений ряда элементов к кальцию, что основано на зависимости процесса осаждения этих элементов с карбонатами от различных физико-химических процессов окружающей среды (температуры, солености и т.д.). Например, для реконструкции температуры воды применяются отношения Mg/Ca и Sr/Ca; для реконструкции солености – Ba/Ca, продуктивности – Mo/Ca, U/Ca и Cd/Ca [3]. Если для абиогенных карбонатов подобная зависимость прослеживается достаточно четко, то в случае биогенных карбонатов (кораллы,

фораминиферы, моллюски) сказывается влияние биологического эффекта, т.е. перераспределения и участия поглощаемых элементов в различных реакциях обмена веществ, что снижает эффективность данных индикаторов. Поэтому возникает актуальность в поиске новых геохимических прокси различных параметров окружающей среды и в улучшении понимания известных индикаторов за счет применения их в исследованиях ранее мало изученных с этой точки зрения видов организмов с карбонатными структурами, обитающих в различных климатических зонах.

Настоящее исследование посвящено изучению взаимосвязи между различными параметрами окружающей среды (температурой, соленостью, продуктивностью) и химическим составом моллюсков, обитающих в экосистемах полуизолированных водоемов на побережье Белого моря. Это бывшие прибрежные участки акватории, отделившиеся от открытой части моря при изостатическом поднятии Кольского берега Белого моря в голоцене после освобождения территории от ледника. В зависимости от степени изоляции этих водоемов от моря в них отмечается значимая изменчивость температуры и солености водной толщи, что дает возможность изучить биогеохимические свойства изолированных друг от друга популяций моллюсков, обитающих при отличающихся абиотическими факторами.

Наиболее распространенным представителем морской бентосной фауны в отделяющихся водоемах Белого моря являются брюхоногие моллюски *Peringia ulvae* (прежде именовавшиеся *Hydrobia ulvae*), способные к существованию в широком диапазоне солености морской воды. Цель работы – изучить возможность использования гидробий в качестве биоиндикаторов различных параметров окружающей среды отделяющихся водоемов Белого моря. Перед исследованием ставились следующие задачи: (1) сравнить содержание химических элементов в *Peringia* между станциями внутри отделяющихся водоемов и между водоемами; (2) сопоставить содержание химических элементов в моллюсках с высотой их раковин; (3) оценить зависимость между содержанием химических элементов в *Peringia* и параметрами окружающей среды (температура, соленость).

Пробы моллюсков были отобраны в двух прибрежных водоемах (оз. Кисло-Сладкое и лагуна Зеленого мыса) и в двух открытых бухтах (Биофильтров и Лобаниха) Белого моря в сентябре 2020 года. В каждом водоеме выполнялось несколько станций, где отбирали примерно по 30 особей *Peringia*. Рассматривались области с повышенной соленостью в районе перемычки, соединяющей с открытой частью моря, и опресненные участки в районе впадения пресноводных ручьев. При отборе проб моллюсков проводилось измерение температуры, солености и окислительно-восстановительного потенциала водной толщи, а также отбирались пробы поверхностного слоя донных отложений для определения содержания химических элементов в абиогенном компоненте экосистем.

Среди отобранных проб моллюсков оценивалась высота раковин. Было установлено, что размерные характеристики моллюсков существенно отличаются между исследуемыми водными объектами. Минимальная высота раковин *Peringia* обнаружена в открытых участках Белого моря ( $Me=3.25$  мм). В лагуне Зеленого мыса медианное значение высоты раковин больше (4.6 мм), а в оз. Кисло-Сладком высота раковин *Peringia* достигает 7.8 мм ( $Me=5.3$  мм).

Для подготовки к химическому анализу пробы гидробий высушивали методом лиофильной сушки и растирали целиком в агатовой ступке. Разложение проб происходило в смеси из 1.5 мл перегнанной концентрированной азотной кислоты ( $HNO_3$ ) и 0,5 мл 30%  $H_2O_2$  в тefлоновых сосудах при температуре не более 70 °C. В каждую пробу объединяли по 10 экземпляров улиток для достижения достаточной аналитической навески (200 мг), необходимой для точного измерения. После разложения раствор доводили до конечного объема аналита (10 мл) подкисленной деионизированной водой. Определение содержания 49 микроэлементов производилось методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС, прибор «Agilent 7500», США). Контроль правильности анализа проводили с использованием стандартных образцов BCR668 и NIST 2976 (микроэлементы в мягких тканях мидий).

Сравнение среднего содержания химических элементов в *Peringia* между станциями ( $n=30$ ) внутри водоемов показало незначительную вариацию их химического состава. Тем не менее, обнаруживается тенденция к увеличению среднего содержания элементов в моллюсках, обитающих в области стока пресноводных ручьев, что может являться отражением поступления растворенных элементов в систему водоемов с терригенным стоком.

Наибольшее содержание большинства химических элементов (Li, Be, Al, Sc, Ti, Co, Ni, Cu, Ga, As, Sr, Y, Zr, Ag, Cs, La, Ce-Lu, Bi, Th) в сопоставлении между водоемами выявлено в *Peringia* бухты Лобаниха (Kruskal-Wallis Test,  $p<0.05$ ). Минимальное содержание большинства элементов, кроме As и Tl, характерно для популяции улиток бухты Биофильтров. Для *Peringia* лагуны Зеленого мыса установлено повышенное содержание Be, Cu, Ga, Zr, Y, Mo, La, Ce-Lu, а для *Peringia* озера Кисло-Сладкого – Co, Cd, Cs, Pb и U. Отсутствие различий между исследуемыми популяциями моллюсков установлено для содержания Mn, Rb, Sr, Nb, Sb, Cs, Ba и Yb (Kruskal-Wallis Test,  $p>0.05$ ).

Для некоторых элементов обнаружена связь с изменением высоты раковин улиток. Наиболее сильная обратная корреляция Пирсона установлена для Li, As и Ag ( $R_p = -0.74 \div -0.85$ ). Более слабая, но достоверная обратная корреляция также выявлена для Al, Sc, Ti и Ga ( $R_p = -0.51 \div -0.62$ ), т.е. эти элементы накапливаются в *Peringia* с меньшим размером раковин. Обитающие в отделяющихся водоемах улитки-гиганты

обогащены такими элементами, как Pb ( $R_p = 0.60$ ), U ( $R_p = 0.51$ ) и, в меньшей степени, Cd ( $R_p = 0.33$ ). Однако предполагается, что установленная связь может быть косвенной и связанной не с морфометрическими характеристиками моллюсков, а с различными физико-химическими параметрами окружающей среды частично изолированных водоемов и открытых морских бухт.

Взаимосвязь с температурой и соленостью окружающей воды выявлена для содержания одиннадцати химических элементов (Li, Al, Ti, Ga, As, Zr, Ag, Cd, Ba, Pb, U) в *Peringia*. Наиболее сильная корреляция Спирмана (около 0.90) наблюдается для Li, Ti и Ag (обратная для температуры и прямая для солености). Ранее, Фюлленбахом с соавторами было предложено использовать Li в раковинах двустворчатых моллюсков в качестве нового индикатора температуры окружающей воды [4]. Однако осаждение Li вместе с карбонатами на данный момент еще слабо изучено. Замещение литием кальция в кристаллической решетке карбонатов маловероятно из-за разницы в ионных радиусах этих элементов и одновалентности Li. Предполагается, что Li может выпадать в виде собственной минеральной фазы  $Li_2CO_3$ , и, по данным Мариотта [5], реакция образования карбоната лития обратно коррелирует с температурой окружающей среды, что соответствует нашим данным. Корреляционная связь с температурой воды для Ti и Ag еще сильнее, чем для Li, однако сведения об осаждении этих элементов с биогенными карбонатами не обнаружены. Предполагается, что за счет инертности к биохимическим реакциям в организме животных, влияние физиологических процессов на накопление Ti и Ag в карбонатных раковинах минимально, что говорит о возможности использования содержания этих элементов, наряду с Li, в улитках *Peringia* в качестве индикаторов температуры воды отделяющихся водоемах Белого моря. В свою очередь, обнаруженная прямая зависимость между содержанием Li, Al, Ti, Ga, As, Zr, Ag, Ba в *Peringia* и соленостью воды, по-видимому, является ложной, и связана с обратной зависимостью между распределением температуры и солености в исследуемых водоемах. Другими словами, частично изолированные водоемы подвержены опреснению, но лучше прогреваются за счет небольших глубин и спокойного гидрологического режима, тогда как открытые морские бухты имеют нормальную для Белого моря соленость, но более низкую температуру воды.

Распределение Cd, Pb и U в *Peringia* наоборот положительно коррелирует с температурой и отрицательно коррелирует с соленостью водной толщи. Для этих элементов выявлен ряд других закономерностей. Так содержание Cd, Pb и U в *Peringia* проявляет достоверную прямую корреляцию с содержанием  $C_{орг}$ , N и S в донных отложениях. Также распределение Cd, Pb и U в моллюсках коррелирует с распределением этих элементов в донных отложениях исследуемых водоемов ( $R_{sp}$  0.64 для Cd,

0.36 для Pb и 0.83 для U). Зависимость между распределением Cd и биогенными элементами (фосфатами) было показано ранее для океанических вод. Также делались попытки использовать отношение Cd/Ca в фораминиферах для реконструкции палеопродуктивности [3]. Отношение U/Ca в отложениях применялось в качестве индикатора палеопродуктивности за счет способности U в восстановленных условиях менять степень окисления с 6+ до 4+ и выпадать из растворенной фазы в донные отложения [3]. Также изучалась возможность использования U в биогенных карбонатах для оценки продуктивности [6]. По данным нашего исследования, наиболее продуктивным водоемом можно считать оз. Кисло-Сладкое, согласно максимальному содержанию  $C_{\text{орг}}$  в донных отложениях (до 9.8%). Поэтому обогащенность *Peringia* оз. Кисло-Сладкого Cd, Pb и U связывается с повышенной продуктивностью этого водоема.

Подготовка работы и получение аналитических данных выполнены при поддержке РФФ (грант №19-77-00108). Полевые работы поддержаны РФФИ (грантом №19-05-00377а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rainbow P.S., Wolowicz M., Fialkowski W., Smith B.D., Sokolowski A. Biomonitoring of trace metals in the Gulf of Gdansk, using mussels (*Mytilus Trossulus*) and barnacles (*Balanus Improvisus*) // *Wat. Res.* 2000. V. 34. № 6. P. 1823–1829.
2. Yap C.K., Ismail A., Tan S.G., Rahim I.A. Can the shell of the green-lipped mussel *Perna viridis* from the west coast of Peninsular Malaysia be a potential biomonitoring material for Cd, Pb and Zn? // *Estuarine, Coastal and Shelf Science.* 2003. V. 57. P. 623–630.
3. Henderson G.M. New oceanic proxies for paleoclimate // *Earth and Planetary Science Letters.* 2002. V. 203. P. 1–13.
4. Füllenbach C.S., Schöne B.R., Mertz-Kraus R. Strontium/lithium ratio in aragonitic shells of *Cerastoderma edule* (Bivalvia) – A new potential temperature proxy for brackish environments // *Chemical Geology.* 2015. V. 417. P. 341–355.
5. Marriott C.S., Henderson G.M., Belshaw N.S., Tudhope A.W. Temperature dependence of  $\delta^7\text{Li}$ ,  $\delta^{44}\text{Ca}$  and Li/Ca during growth of calcium carbonate // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2004. V. 222. P. 615–624.
6. Gillikin D.P. and Dehairs F. Uranium in aragonitic marine bivalve shells // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology.* 2013. V. 373. P. 60–65.

The results of a study of the chemical composition of the gastropods *Peringia ulvae* inhabiting various offshore semi-isolated waterbodies and open bays of the White Sea are presented. The relationship is shown between the content of Li, Ti and Ag in mollusks and the temperature of the surrounding water, as well as the content of Cd, Pb, and U and the productivity of the separating lakes of the White Sea.

**Ванштейн Б.Г., Иванова В.А., Трофимова Н.Е.**

(«Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана имени академика И.С. Грамберга», г. Санкт-Петербург, e-mail: vanshbor@mail.ru)

**Ресурсы биогенного метана в современных поверхностных донных осадках озера Киву (Руанда)**

**Vanshtein B.G., Ivanova V.A. P., Trofimova N.E.**

(“Academician I.S. Gramberg All-Russia Scientific Research Institute for Geology and Mineral Resources of the Ocean”, St. Petersburg)

**Biogenic methane resources in modern surface bottom sediments of Lake Kivu (Rwanda)**

Ключевые слова: донные осадки, метан, органический углерод, ресурсы метана

Приведены результаты исследований распределения метана и  $C_{орг}$  в поверхностных современных донных осадках о. Киву с целью оценки потенциальных ресурсов метана при разложении органического вещества, содержащегося в настоящее время в поверхностных донных осадках.

Озеро Киву расположено в Альбертинском рифте (рис. 1), который расположен в Великой рифтовой долине. В литературе о. Киву называют «метановой бомбой», т.к. содержание метана в современных донных осадках озера достигает десятки процентов. К северу от озера в пределах Алебертинского рифта находится о. Альберт (Уганда), на побережье которого ирландской Tullow Oil Plc и канадской Heritage Oil Plc компаниями были открыты нефтяные месторождения с запасами нефти бассейна 700 млн. баррелей.

В настоящее время в прибрежной зоне о. Киву построена и функционирует электростанция, работающая на метане, извлекаемого из поверхностных донных осадков.

Исходя из выше сказанного, о. Киву представляет определенный интерес при оценке ресурсов биогенного метана в современных донных осадках, образующего при разложении органики.

В 2019 г. на акватории о. Киву проведено опробование современных донных осадков с последующей дегазацией проб и определением концентраций метана и его гомологов в газовой фазе. Также в донных осадках определялись содержания  $C_{орг}$ .

Современные донные осадки представлены обводненными алевритами и алевропелитами.

Концентрация метана во всех образцах высокая и варьирует от 0.113% до 43.978% в свободном пространстве газа. Содержание  $C_{орг}$  также высокие и изменяются от 0.35% до 11.20%. При этом на диаграмме распределения содержаний  $C_{орг}$  отмечается бимодальный характер распределения с двумя

модами: 5.75% и 7.78% (рис. 2).

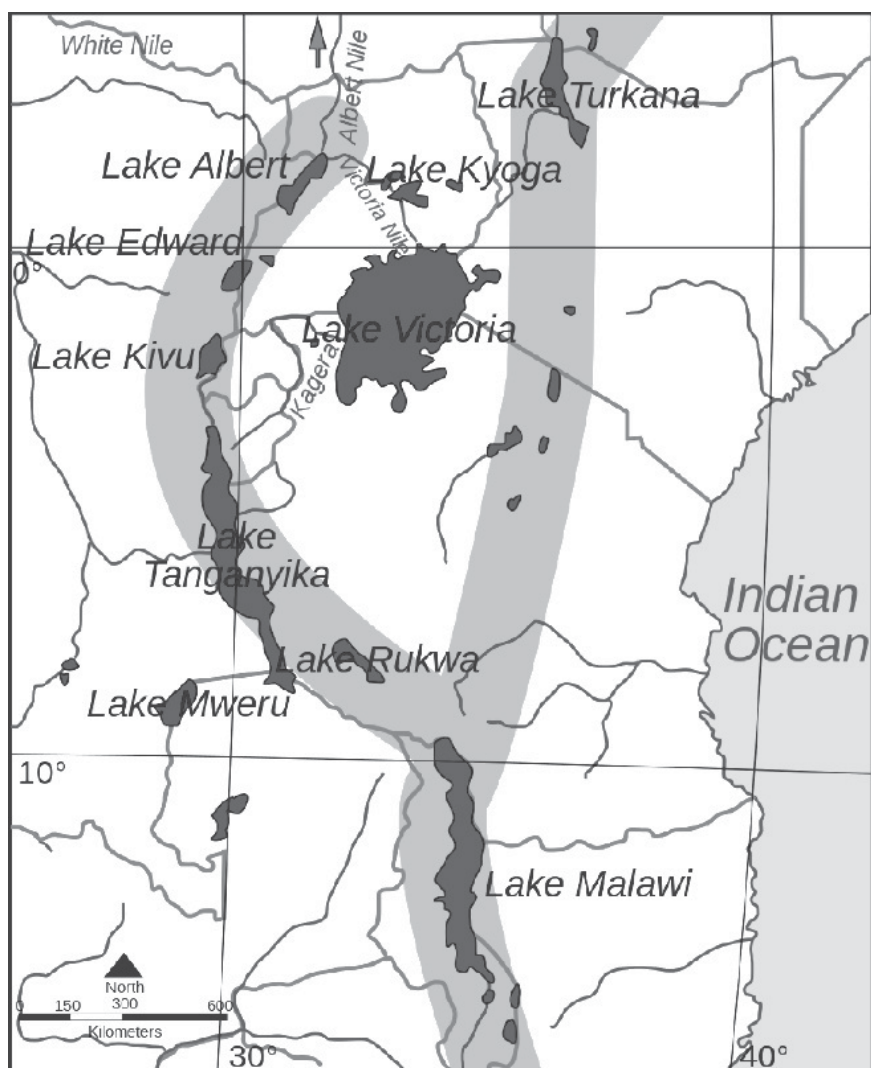


Рис. 1. Схема расположения о. Киву (Kivu) и о. Альберт (Albert)

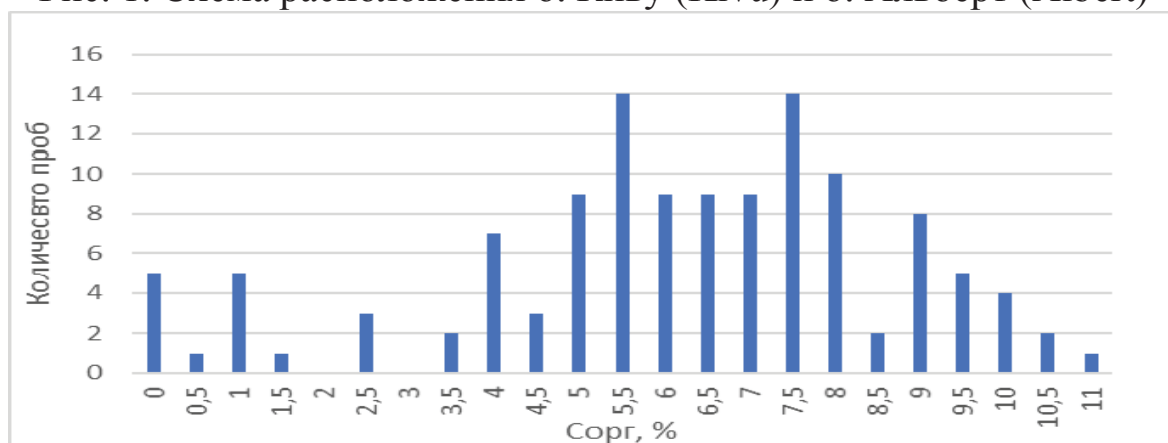


Рис. 2. График распределения содержания Сорг в донных осадках

При расчете объема метана, образующегося при полном разложении органического вещества (ОВ), нами использовалось упрощенное уравнение Басвела (1):



Согласно литературным данным, молекулярная формула керогена описывается следующими соотношениями, характерными для планктонного керогена (II типа):  $H/C = 1.0-1.5$  и  $O/C = 0.1-0.2$  [1].

Исходя из средних содержаний  $C_{орг}$  (ТОС) и плотности осадка ( $\rho_{ос}$ ), предварительно рассчитывается масса органического вещества ( $m_{ОВ}$ ) на  $1 \text{ м}^3$  осадка по формуле (2):

$$m_{ОВ} = \frac{100 \cdot \rho_{ос}}{12,0096 + 1,008 \cdot a + 15,999 \cdot b} \cdot (12,0096 + 1,008 \cdot a + 15,999 \cdot b), \text{ г} \quad (2)$$

где 12.0096, 1.008 и 15.999 – атомные веса углерода, водорода и кислорода соответственно; а и b – соотношения H/C и O/C соответственно.

Далее используя уравнения (1), рассчитывается объем метана на  $1 \text{ м}^3$  (удельный объем метана  $V_{CH_4}$ ) при полном разложении ОВ при нормальных условиях (н.у.) по формуле (3):

$$V_{CH_4} = \frac{22,4 \cdot m_{ОВ} \cdot \left(\frac{c-h \cdot o}{12,0096}\right)}{1000 \cdot (12,0096 \cdot c + 1,008 \cdot h + 15,999 \cdot o)}, \text{ м}^3 \quad (3)$$

где 22.4 – молярный объем газа при н.у.; c, h и o – индексы в формуле  $C_cH_hO_o$  в уравнении (1).

Для перевода удельного объема при других температуре и давлении используют уравнение Менделеева-Клапейрона.

В расчетах массы ОВ нами приняты следующие соотношения  $H/C = 1.25$  и  $O/C = 0.12$  и плотность осадка –  $1.6 \text{ т/м}^3$ . Тогда при моде содержания  $C_{орг}$  5.75% удельный объем метана при разложении ОВ составит  $107.56 \text{ м}^3$  (н.у.), а при значении моды 7.78% –  $145.36 \text{ м}^3$  (н.у.).

Исходя из площади о. Киву, которое составляет  $2700 \text{ км}^2$ , и мощности опробования донных осадков 10 см, суммарный объем осадков составит  $0.27 \text{ км}^3$ . Тогда потенциальные ресурсы метана о. Киву при моде  $C_{орг}$  5.75% составят 29 млрд.  $\text{м}^3$  газа, а при моде 7.78% – 39 млрд.  $\text{м}^3$  газа, что сопоставимо со средними месторождениями согласно инструкции ГКЗ СССР.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haeseler F., Behar F. Methanogenesis: A Part of the Carbon Cycle with Implication for Unconventional Biogenic Gas Resources // Conference Natural Gas Geochemistry. Beijing, China, 9–12 May 2011.

The research results of methane and organic carbon distribution in the modern surface bottom sediments of Lake Kivu are presented to assess the potential resources of biogenic methane during the organic matter decomposition.



**Ванштейн Б.Г., Семенов П.Б., Малышев С.А., Шатрова Е.В.**

(«Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана имени академика И.С. Грамберга», г. Санкт-Петербург, e-mail:vanshbor@mail.ru)

## **Генетические аспекты накопления метана в современных донных осадках озера Киву (Руанда)**

**Vanshtein B.G., Semenov P.B., Malishev S.A., Shatrova E.V.**

(“Academician I.S. Gramberg All-Russia Scientific Research Institute for Geology and Mineral Resources of the Ocean”, St. Petersburg)

## **Genetic aspects of methane accumulation in modern bottom deposits of the Lake Kivu современных донных осадках озера Киву (Ruanda)**

Ключевые слова: донные осадки, углеводородные газы, неуглеводородные газы, изотопы углерода и водорода.

Приведены результаты исследований распределения углеводородных и неуглеводородных газов, а также изотопный состав углерода ( $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ ) в  $\text{CH}_4$  и ( $^2\text{H} / ^1\text{H}$ ) в современных донных осадках о. Киву. Показан доминирующий вклад бактериального метана и незначительная роль термогенного газа просачивания.

Озеро Киву расположено в Альбертинском рифте (рис. 1), который расположен в Великой рифтовой долине. В литературе о. Киву называют «метановой бомбой», т.к. содержание метана в современных донных осадках озера достигает десятки процентов.

В 2019 г. на акватории о. Киву проведено опробование современных донных осадков, с последующим выполнением комплекса аналитических исследований, которые включали: дегазацию проб с последующим определением в газовой фазе метана и его гомологов и неУВ газов в свободном пространстве, изотопный анализ углерода в метане и водорода в газовой фазе. Всего было проанализировано 123 пробы донных осадков.

Современные донные осадки представлены обводненными алевритами и алевропелитами.

Статистические параметры распределения анализируемых компонентов в газовой фазе приведены в таблице.

Концентрации метана ( $\text{CH}_4$ ) во всех образцах высокие и варьирует от 0.113% до 43.978% при среднем содержании 19.166%, что находит отражение и в вариации значений  $\text{CH}_4 / \Sigma\text{C}_2\text{-C}_5$ , которое изменяется от 70 до 200431.4, при среднем значении 30695.0. Последнее свидетельствует о доминирующем вкладе бактериального метана [1, 2].

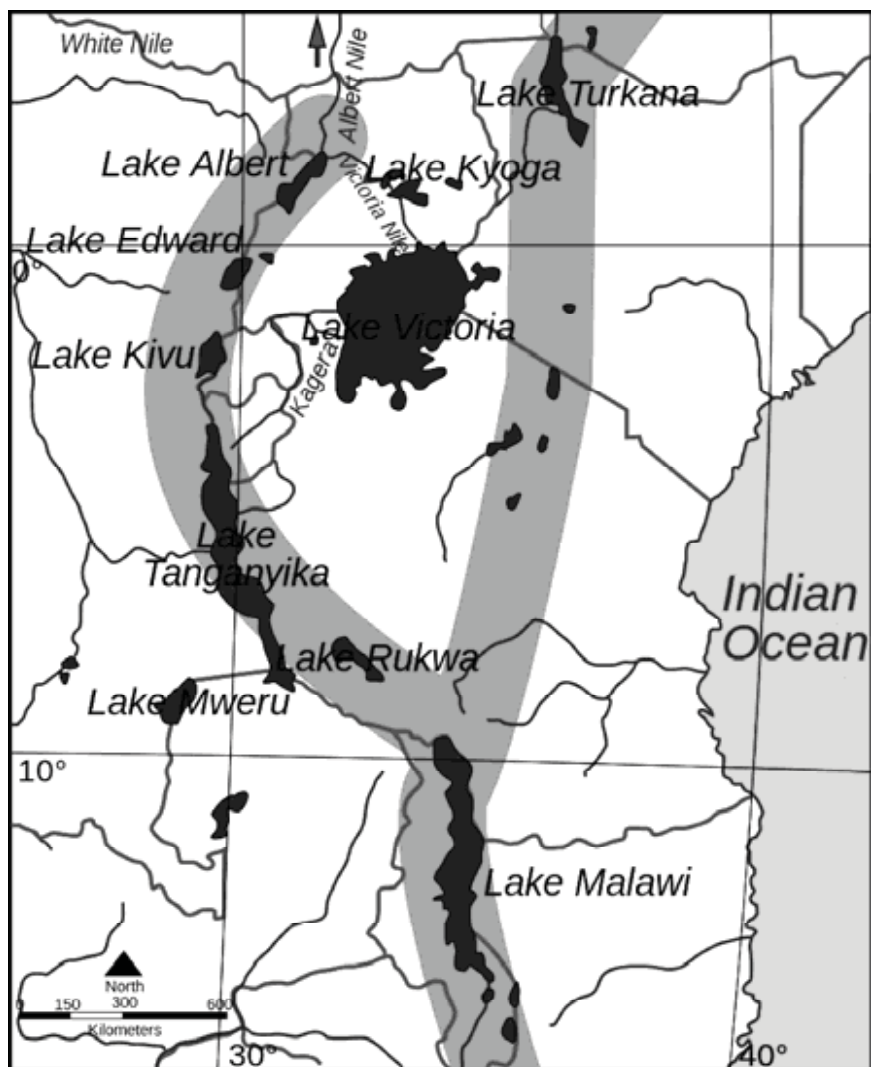


Рис. 1. Схема расположения о. Киву (Kivu) и о. Альберт (Albert)

Соотношение биогенного и термогенного метана в исследуемых пробах наиболее наглядно выявляется при анализе изотопного состава углерода в метане и водорода.

Таблица. Статистические параметры распределения УВ и неУВ газов

	X	Xmin	Xmax
CH <sub>4</sub> (%)	19,166	0,114	43,978
ΣC <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> (ppm)	16,375	1,144	37,183
CH <sub>4</sub> /ΣC <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	30695,0	70,2	200431,4
CO <sub>2</sub> (%)	1,414	0,088	2,411
He (ppm)	7,113	0,997	450,464
H <sub>2</sub> (ppm)	3,218	0,055	52,741

Значения  $\delta^{13}\text{C}$  изменяются незначительно от образца к образцу. Среднее значение  $-48\text{‰}$ . То же самое можно отметить для  $\delta\text{D}$  при среднем значении  $-306\text{‰}$ . На диаграмме Whiticar [2] (рис. 2) измеренные значения лежат между изложенным полем, характеризующий метиловый тип ферментации метаногенеза и «смешанной и переходной областью». Это может

свидетельствовать о физическом смешивании двух пулов метана, поступающих из различных источников: генерации бактериального метана и миграции термогенного газа. Относительно тяжелых значения  $\delta D$  ( $< -300$  ‰) очевиден значительный вклад микробиологического опосредованного метаногенеза, питаемого свободной уксусной кислотой, которая является повсеместным продуктом анаэробной бактериальной жизни. Последнее описывается реакцией  $CH_3COOH + H_2 = CH_4 + CO_2$ , которая типична для озерной анаэробной среды. В то же время присутствие пониженных значений  $\delta^{13}C$  ( $-48.7$  ‰ в среднем) может указывать на присутствие эпигенетического (миграционного) метана. Эпигенетический метан, обедненный изотопом  $C^{12}$ , может быть связан с двумя основными источниками: термогенным, мигрирующим из нефтяных месторождений, или абиогенном метаном, генерируемым по реакции Фишера-Тропша обусловленной серпентинизацией гипербазитов, характерной для гидротермальной стадии. В последнем случае метан непосредственно наследует изотопный состав карбонатной составляющей ( $CO_2$ ,  $HCO_3^{2-}$ ), что приводит к обнаружению относительно тяжелых значений  $\delta^{13}C$  в исследуемом метане. Стоит заметить, что фиксируемые в газовой фазе повышенные концентрации гелия во всех образцах (с максимумом 450 ppm), что указывает на глубинный источник газовых эманаций, связанных с тектонической активностью, в частности, с разломной тектоникой в пределах исследуемого региона.

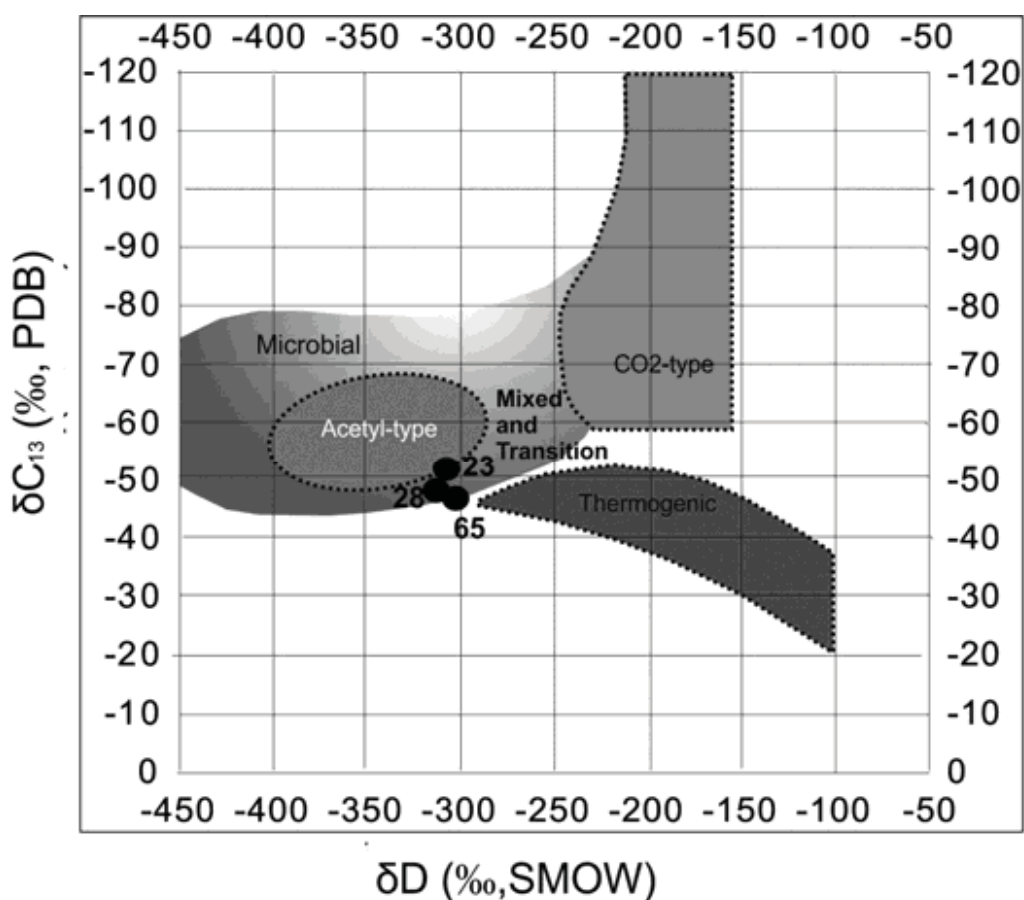


Рис. 2. CD диаграмма генетической классификации газов

Следует отметить, что «тяжелые» изотопы метана (обогащение  $C^{13}$ ) также могут возникать за счет изотопного фракционирования (кинетический изотопный эффект), связанный с микробным окислением метана (аэробным или анаэробным), включающим преимущественное удаление легких молекул в качестве продукта реакции. В этом случае высокие значения  $\delta^{13}C$  должны коррелировать с пониженными значениями  $C_1/\Sigma C_2-C_5$  (рис. 3).

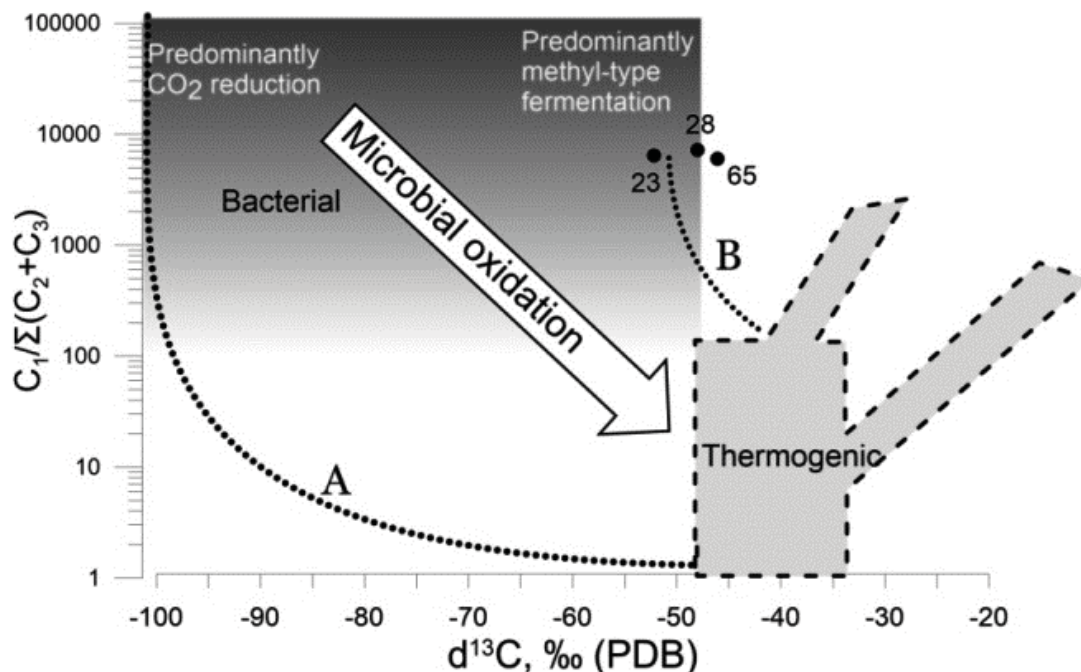


Рис. 3. Диаграмма Бернарда для обнаружения основных кинетических тенденций газового состава  $C_1-C_5$

Диаграмма Бернарда (рис. 3) сочетают в себе изотопные данные ( $\delta^{13}C$ ) и молекулярный состав  $C_1/\Sigma C_2-C_5$  исследуемых газов. Как следует из диаграммы углеводородные газы в анализируемых образцах, вероятно, будут значительно изменены микробным окислением метана, поэтому измеренные значения в основном представлены этим источником. Пунктирная линия на диаграмме, помеченная как «В», указывает на тенденцию газовых бассейнов, смешивающих следующие составы:  $\delta^{13}C=55\text{‰}$ ;  $C_1/\Sigma C_2-C_5=5000$  и  $\delta^{13}C=45\text{‰}$ ;  $C_1/\Sigma C_2-C_5=50$ . Таким образом, можно предложить смесь крупного бассейна микробного метана с небольшим пулом метана, связанного с глубинным источником, таким как скопление углеводородов в разрезе осадочного чехла.

Присутствие термогенного источника метана также фиксируется при анализе корреляционных зависимостей метана с гелием и водородом, где четко выделяются две тенденции. При концентрации метана менее 8,53% отмечается положительная значимая корреляция между концентрациями гелием и водородом с метаном.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abrams M.A. Significance of hydrocarbon seepage relative to sub-surface petroleum generation and entrapment // Mar. Petrol. Geol. Bull. 2005. V. 22. P. 457–478.
2. Whiticar M.J. Carbon and hydrogen isotope systematic of bacterial formation and oxidation of methane // Chemical Geology. 1999. V. 161 (1). P. 291–314.

Distribution of sedimentary gases and isotope composition ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ; ( $^2\text{H}/^1\text{H}$ )) of  $\text{CH}_4$  have been analyzed in modern bottom deposits of the Kivu Lake. The predominant input of biogenic methane with insignificant admixture of thermogenous constituent has been shown.

**Виноградова Е.Л.<sup>1</sup>, Дамм Е.<sup>2</sup>, Пнюшков А.<sup>3</sup>, Крумпен Т.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, e-mail: vinogradova@ocean.ru;

<sup>2</sup>Институт полярных морских исследований Альфреда Вегенера, г. Бремерхафен;

<sup>3</sup>Международный центр Арктических исследований, Университет Аляски, г. Фэрбэнкс)

## **Шельфовый метан в поверхностных водах над Евразийским склоном в Северном Ледовитом океане**

**Vinogradova E.<sup>1</sup>, Damm E.<sup>2</sup>, Pnyushkov A.<sup>3</sup>, Krumpfen T.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Science, Moscow; <sup>2</sup>Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, Bremerhaven, Germany; <sup>3</sup>International Arctic Research Center, University of Alaska Fairbanks, Fairbanks, AK, USA)

## **Shelf-sourced methane in surface seawater at the Eurasian continental slope (Arctic Ocean)**

Ключевые слова: растворенный метан, потоки метана, Евразийский склон Северного Ледовитого океана

Шельфовый лед является источником растворенного метана ( $\text{CH}_4$ ) в поверхностных водах над Евразийским континентальным склоном. Таяние льда обуславливает гетерогенное распределение  $\text{CH}_4$  в полярных арктических водах (ПАВ). Изменчивость растворимости метана обуславливает буферную емкость поглощения  $\text{CH}_4$  в ПАВ. Сезонный нагрев ПАВ усиливает пересыщение  $\text{CH}_4$ , увеличивая поток в атмосферу летом. Осеннее и зимнее выхолаживание ПАВ обуславливает недосыщение их  $\text{CH}_4$ , стимулируя поглощение парникового газа.

Усилия ученых направлены на оценку выделения и поглощения  $\text{CH}_4$  Северным Ледовитым океаном в условиях сокращения морского льда [1–3]. Но балансные оценки не учитывают буферную емкость ПАВ для  $\text{CH}_4$ , как и стратификацию, запирающую  $\text{CH}_4$  в подстилающих водных массах. Это может привести к недооценке значимости  $\text{CH}_4$  для глобального потепления при моделировании климатических изменений.

Наши исследования, базирующиеся на данных рейса НИС *Академик Федоров* в августе–сентябре, 2013 г. в рамках проекта NABOS II, сфокусированы на границе вода-лед во время сезонного таяния льда. Покрытие льдом района исследований составлявшее в середине августа ~85% интенсивно сокращалось до ~10% в середине сентября.

В покрытых льдом ПАВ в западном секторе района исследований рост растворимости  $\text{CH}_4$  был обусловлен выхолаживанием вод до точки замерзания, что привело к небольшому недонасыщению  $\text{CH}_4$ . В восточном секторе температура воды была близка к точке замерзания, но влияние выхолаживания на растворимость  $\text{CH}_4$  сохранялось, отражаясь в недосыщении ПАВ на некоторых ледовых станциях из-за ограниченного обмена с атмосферой.

В свободных ото льда ПАВ в западном секторе сезонное повышение

температуры понизило их поглощающую емкость, частично компенсировав насыщение  $\text{CH}_4$ . Более выраженное влияние повышения температуры ПАВ и распреснения наблюдалось в восточном секторе.

Так, выхолаживание воды, поступающей с запада, способствует поглощению  $\text{CH}_4$ . Однако это потенциальное поглощение сезонно сокращается вследствие таяния льда и последующего роста температуры талой воды летом. Тогда ПАВ становятся потенциальным источником атмосферного  $\text{CH}_4$ .

Летом поверхностные воды моря Лаптевых, слегка пересыщенные  $\text{CH}_4$ , содержат обособленные плюмы [4]. Детальное исследование поверхностных и подповерхностных плюмов  $\text{CH}_4$  показало, что эти плюмы образуются на начальной стадии таяния льда в результате гравитационного вымывания рассола с растворенным в нем  $\text{CH}_4$ . При дальнейшем таянии льда плюмы разбавляются пресной талой водой на поверхности [5, 6]. Локальное таяние льда на различных стадиях формируют градиенты солености, а последующие нагревание поверхностных талых вод усиливает плотностную стратификацию, препятствующую переносу  $\text{CH}_4$  к поверхности и сдерживая поток в атмосфере.

В районах ледовой кромки мы наблюдали интрузии ПАВ в подстилающие воды холодного галоклина. Мы полагаем, что вихри, формирующиеся в районах кромки льда [7], способствуют погружению плюмов  $\text{CH}_4$ .

Спутниковый метод обратного отслеживания дрейфа льда, биогенные маркеры и щелочность, нормализованная по солености показали, что районы формирования льда, таяние которого приводит к формированию более насыщенных  $\text{CH}_4$  плюмов, локализованы на мелководном шельфе моря Лаптевых, в районах внешней дельты р. Лены. Мелководный шельф моря Лаптевых описан как существенный источник  $\text{CH}_4$  [8, 9], а шельфовые воды летом отличаются пересыщением  $\text{CH}_4$  [10]. Шельфовый  $\text{CH}_4$  захватывается льдом в процессе формирования льда. Формирование льда на мелководном шельфе инициирует конвективное перемешивание достигающие дна, которое взмучивает осадки и способствует выделению  $\text{CH}_4$  в придонные воды [11, 12]. Эстуарные районы характеризуются высокой скоростью осадконакопления [13], а бентос делает осадки более рыхлыми, также способствуя выделению  $\text{CH}_4$  на границе вода-осадок на шельфе моря Лаптевых [3]. Конвекция обеспечивает и быстрый перенос  $\text{CH}_4$  к поверхности, где он и захватывается льдом при замерзании [12, 14].

Для оценки изменений потенциальной способности поглощения/выделения  $\text{CH}_4$ , обусловленной выхолаживанием ПАВ, или их нагреванием и распреснением, мы рассчитали сезонную поглотительную емкость ПАВ. И оказалось, изменения, обусловленные выхолаживанием и нагреванием ПАВ, сезонно балансируют буферную способность ПАВ. А распреснение нарушает баланс в сторону преобладающего поглощения  $\text{CH}_4$

ПАВ. Растущее сезонное распределение ПАВ в результате таяния льда над евразийским континентальным склоном [16] и увеличения стока сибирских рек [17] приведут к росту поглощающей способности  $\text{CH}_4$  Северного Ледовитого океана в ближайшем будущем.

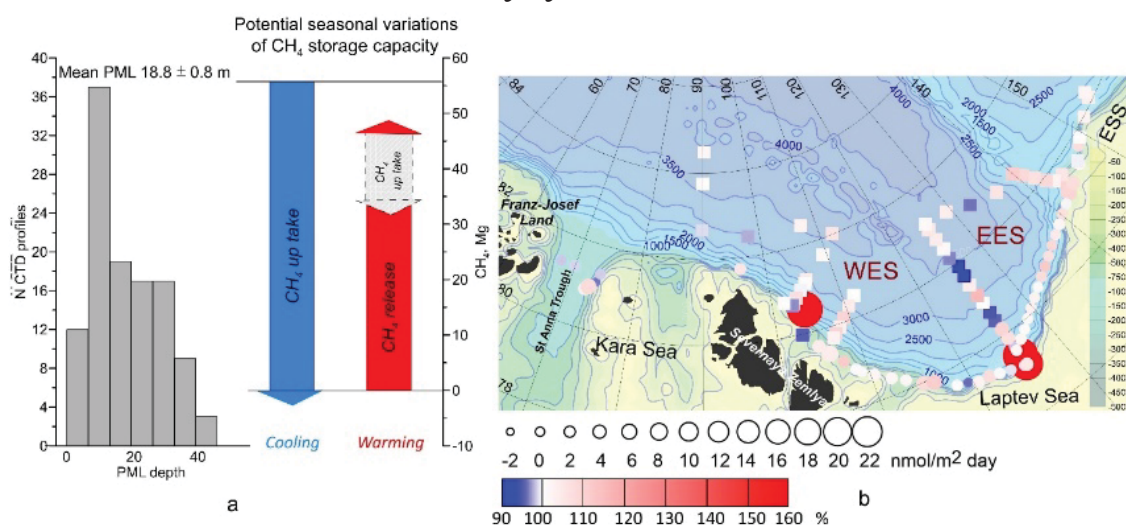


Рисунок. Средняя глубина ПАВ и потенциальная емкость поглощения  $\text{CH}_4$  ПАВ (a); потоки  $\text{CH}_4$  и насыщение, относительно содержаний равновесных с атмосферным (b). a: Синяя стрелка показывает потенциальное поглощение  $\text{CH}_4$  в результате выхолаживания (черная линия). Красная стрелка показывает потенциальное выделение  $\text{CH}_4$  в результате нагревания ПАВ вследствие сокращения ледового покрова. Распределение частично усиливая растворение  $\text{CH}_4$ , частично компенсирует его выделение. b: WES – западный сектор района исследований, ESS – восточный. Насыщение  $\text{CH}_4$  (показано цветом) ПАВ. Квадраты и круги соответствуют ледовым станциям и станциям открытой воды, соответственно. Размер кругов отражает поток метана в атмосферу.

Выделение  $\text{CH}_4$  в атмосферу происходит в основном в конце лета - осенью, когда выхолаживание и штормы разрушают стратификацию. Рассчитанные нами потоки шельфового  $\text{CH}_4$  в атмосферу не велики и обусловлены, как правило, ветровыми нагрузками.

Разбавление плюмов  $\text{CH}_4$ , формирование поверхностного плотностного градиента и перемешивание с подстилающими водными массами обуславливает доминирующее поглощение шельфового  $\text{CH}_4$  в бассейне Северного Ледовитого океана.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Damm E., Bauch D., Krumpfen 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.
2. Wahlstrom I., Dieterich C., Pemberton P., Meier H.E.M. Impact of increasing inflow of warm Atlantic water on the sea-air exchange of carbon dioxide and



- methane in the Laptev Sea // *J. Geophys. Res. Biogeosci.* 2016. V. 12. P. 1867–1883. doi:10.1002/2015JG003307.
3. Puglini M., Brovkin V., Regnier P., Arndt S. Assessing the potential for non-turbulent methane escape from the East Siberian Arctic Shelf // *Biogeosciences*. 2020. 17. P. 3247–3275. doi.org/10.5194/bg-17-3247-2020.
  4. Krumpfen T., Belter H.J., Boetius A. Arctic warming interrupts the Transpolar Drift and affects longrange transport of sea ice and icerafted matter // *Scientific Reports*. 2019. V. 9. P. 5459. doi:10.1038/s41598-019-41456-y.
  5. Thornton B.F., Geibel M.C., Crill P.M. et al. Methane fluxes from the sea to the atmosphere across the Siberian shelf seas // *Geophys. Res. Lett.* 2016. V. 43. P. 5869–5877. doi:10.1002/2016GL068977.
  6. Damm E., Rudels B., Schauer et al. Methane excess in Arctic surface water-triggered by sea ice formation and melting // *Scientific Reports*. 2015. V. 5. P. 16179. doi:10.1038/srep16179.
  7. Verdugo J., Damm E., Nikolopoulos A. Methane cycling within sea ice; results from drifting ice during late spring, north of Svalbard // *The Cryosphere*. 2021. doi: 10.5194/tc-2020-208.
  8. Manley T.O., Hunkins, K. Mesoscale eddies of the Arctic Ocean // *J. Geophys. Res. Oceans*. 1985. V. 90 (C3). P. 4911–4930.
  9. Baranov B., Galkin S., Vedenin A. et al. Methane seeps on the outer shelf of the Laptev Sea: characteristic features, structural control, and benthic fauna // *Geo-Marine Letters*. 2020. V. 40. P. 541–557. doi:10.1007/s00367-020-00655-7
  10. Shakhova N., Semiletov I., Sergienko V. et al. The East Siberian Arctic Shelf: towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice // *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* 2015. V. 373. P. 2052. 20140451. doi:10.1098/rsta.2014.0451.
  11. 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.org/10.5194/bg-14-4985-2017.
  12. Wegner C., Wittbrodt K., Holemann J. et al. Sediment entrainment into sea ice and transport in the Transpolar Drift: A case study from the Laptev Sea in winter 2011/2012 // *Continental Shelf Research*. 2017. V. 141. P. 1–10. doi:10.1016/j.csr.2017.04.010.
  13. Damm E., Ericson Y., Flack E. Waterside convection and stratification control methane spreading in supersaturated Arctic fjords (Spitsbergen) // *Cont. Shelf Res.* 2021. V. 224. P. 104473. doi.org/10.1016/j.csr.2021.104473.
  14. Bauch H.A., Mueller-Lupp T., Taldenkova et al. Chronology of the Holocene transgression at the North Siberian margin // *Global and Planetary Change*. 2001. V. 31. P. 125–139.
  15. Damm E., Schauer U., Rudels B., Hass C. Excess of bottom-released methane in an Arctic shelf sea polynya in winter // *Cont. Shelf Res.* 2007. V. 27. P. 1692–1701. doi:10.1016/j.csr.2007.02.003.
  16. Krumpfen T., Belter H.J., Boetius et al. Arctic warming interrupts the

Transpolar Drift and affects longrange transport of sea ice and ice rafted matter // Scientific Reports. 2019. V. 9. P. 5459. doi:10.1038/s41598-019-41456-y.

17. Overeem I., Syvitski J.P.M. Shifting discharge peaks in arctic rivers 1977–2007 // Geogr. Ann. Ser. A Phys. Geogr. 2016. V. 92. P. 285–96. doi:10.1111/j.1468-0459.2010.00395.x.

Sea ice is methane source and the ongoing melt is process causing the heterogenic pattern in surface water. We calculated the solubility capacity and revealed seasonal warming as cause to decrease the storage capacity and to contribute to methane supersaturation, eventually enabling a favored release of methane to the atmosphere in summer. When cooling starts, polar mixed layer (PML) turns out to become undersaturated with methane. The shifts in the methane solubility capacity point to the buffer capacity for seasonal storage of atmospheric and marine methane in the PML.

**Гарькуша Д.Н.<sup>1</sup>, Федоров Ю.А.<sup>1</sup>, Тамбиева Н.С.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>Институт наук о Земле Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, e-mail: gardim1@yandex.ru; <sup>2</sup>ФГБУ «Гидрохимический институт», г. Ростов-на-Дону)

## **Оценка отдельных элементов баланса метана в Черном море по концентрациям метана**

**Gar'kusha D.N.<sup>1</sup>, Fedorov Yu.A.<sup>1</sup>, Tambieva N.S.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>Institute of Earth Sciences, Southern Federal University, Rostov-on-Don; <sup>2</sup>FGBI «Hydrochemical Institute», Rostov-on-Don)

## **Assessment of individual elements of the methane balance in the Black Sea by methane concentrations**

Ключевые слова: парниковые газы, баланс метана, общий объем метана, скорость метаноокисления, эмиссия метана, донные отложения, водная толща.

Проведена оценка общего объема метана, содержащегося в аэробной и анаэробной водной толще и верхних горизонтах (до 1 метра) донных отложений Черного моря, его эмиссии на границах раздела «донные отложения – вода» и «вода – атмосфера», а также объемов метаноокисления в водной толще и донных отложениях.

В водных экосистемах цикл метана описывается блоковой моделью, состоящей из общего количества метана и его потоков, формируемых процессами образования и окисления газа [1]. Общее количество метана рассчитывается на основании измерений его концентрации и объема резервуара [2, 3]. Потоки метана в системе «донные осадки – водная толща – атмосфера» могут быть получены на основе расчета разности между скоростями биогеохимических процессов метаногенеза и метаноокисления, измеренными экспериментально радиоизотопным или реже газохроматографическими методами, а также путем непосредственных замеров потоков газа на границах раздела сред. Кроме этого, авторами настоящей работы на основе большого количества собственных и литературных данных по содержанию, скоростям окисления и потокам метана получены и успешно апробированы эмпирические зависимости между этими параметрами [1], что позволяет перейти к расчету этих элементов баланса метана в водных экосистемах по известным концентрациям метана.

Целью настоящей работы является оценка общего объема метана, содержащегося в различных горизонтах водной толщи и донных отложений Черного моря, его эмиссии на границах раздела «донные отложения – вода» и «вода – атмосфера», а также объемов метаноокисления в воде и донных отложениях моря. Более подробно с результатами проведенных расчетов можно ознакомиться в статье [4], имеющейся в свободном доступе.

Общий объем метана, содержащегося в водной толще, верхних 0–10 см и 0–100 см слоях донных отложений Черного моря, рассчитан по средним

значениям концентраций газа в этих средах, установленным по опубликованным материалам и данным собственных наблюдений (см. работу [4]). При этом расчеты для водной толщи Черного моря проведены отдельно для аэробной (0–150 м) и анаэробной зон. В анаэробной зоне нами, исходя из распределения концентраций метана (рис. 1), выделены промежуточная (150–500 м) и глубинная (более 500 м) водные массы. В аэробной зоне расчеты проведены дополнительно для поверхностной (0–50 м) водной массы, в которой нами выделены прибрежная водная масса (с глубинами дна до 20 м), формируемая речным стоком и атмосферными осадками в прибрежной зоне, и верхняя водная масса (до 50 м от поверхности воды) в глубоководной части моря (с глубинами дна более 20 м). Для оценки площадей поверхности и объемов аэробных и анаэробных промежуточных и глубинных водных масс Черного моря (без лиманов) нами использованы данные работы [5].

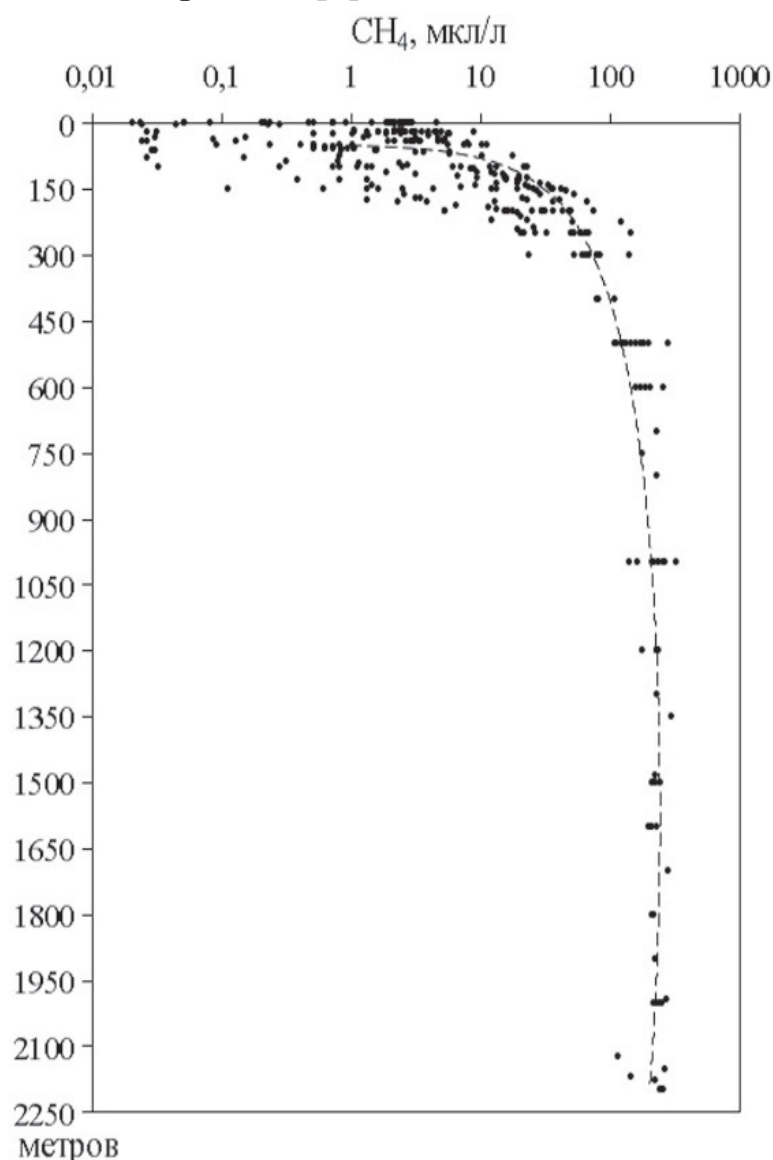


Рис. 1. Распределение концентраций метана в водной толще Черного моря. Построено авторами по данным собственных наблюдений и опубликованных материалов (источники данных см. в работе [4])  
Объемы метаноокисления в водной толще и верхнем горизонте

отложений и эмиссии метана на границах раздела «донные отложения – вода» и «вода – атмосфера» в Черном море рассчитывались по формулам, приведенным и подробно обоснованным в работе [1].

Согласно рис. 1, построенному авторами по данным опубликованных материалов и собственных наблюдений (330 определений), в Черном море по содержанию метана отчетливо выделяются три водные массы: поверхностная (условно до 150 м), характеризующаяся низкими концентрациями метана – от 0.02 до 35.0 мкл/дм<sup>3</sup> (в среднем 4.8 мкл/дм<sup>3</sup>). Данная водная масса содержит кислород, а ее нижняя граница (150 м) фактически соответствует общепринятой границе между аэробной и анаэробной зонами (например, [6–8]); промежуточная водная масса (от 150 до 500 м), для которой характерен резкий рост концентраций метана – от 1.31 до 139.5 мкл/дм<sup>3</sup> (в среднем 40.4 мкл/дм<sup>3</sup>); и глубинная водная масса (более 500 метров), характеризующаяся высокими концентрациями метана, практически не изменяющимися по глубине – от 104.6 до 314.0 мкл/дм<sup>3</sup> (в среднем 204.6 мкл/дм<sup>3</sup>).

Следует отметить, что при построении рис. 1 и в расчетах [4], данные [9] по содержанию метана в водной толще в районах черноморских метановых сипов не учитывались, в связи с их заметным отклонением (в сторону увеличения) от линии, аппроксимирующей зависимость изменения концентрации метана с глубиной. Согласно расчетам, количество метана, единовременно растворенного во всем объеме воды Черного моря, составляет ~81.7 трлн. м<sup>3</sup>, при этом 94.4% его количества приходится на глубинную водную массу (от 500 м и глубже). Общий объем метана, содержащегося в верхних 0–10 см и 0–100 см слоях донных отложений Черного моря в целом, составляет 6.3 и 243.5 млн. м<sup>3</sup>, соответственно, или 0.008% и 0.30% от общего количества метана, растворенного во всем объеме воды Черного моря. Такое соотношение однозначно указывает на существование более мощного источника (источников) растворенного в водной толще метана, чем его генерация метаногенными археями в верхних горизонтах донных отложений. Это одно из важных отличий Черного моря от Азовского моря, где основным источником растворенного в водной толще метана являются донные отложения [1].

Объемы метана, расходуемые в течение суток на его окисление и эмиссию в системе «донные отложения – вода – атмосфера» Черного моря, были рассчитаны по формулам, исходя из средних значений концентраций газа в воде и донных отложениях, установленным по данным собственных исследований и опубликованных работ (см. [4]). Согласно расчетам, количество метана, окисляющегося в течение суток в верхних 0–10 см и 0–100 см слоях отложений Черного моря в целом, составляет соответственно 0.162 и 8.377 млн. м<sup>3</sup>. Эмиссия метана отложениями Черного моря составляет 2914.2 млн. м<sup>3</sup> в сутки, что в 6.1 раза больше, чем выделяется в атмосферу из его водной толщи (0.479 млн. м<sup>3</sup> в сутки).

В целом суточная эмиссия метана с поверхности донных отложений моря в 18 раз больше количества газа, окисляющегося в течение суток в верхнем 10 см слое отложений. В то же время эмиссия метана с водной поверхности в атмосферу составляет всего 0.004% от его количества, окисляющегося в течение суток во всей водной толще Черного моря (13.3 трлн. м<sup>3</sup> в сутки). При этом вклад анаэробной глубинной водной массы (более 500 м) в объем метана, окисляющегося в течение суток во всей водной толще Черного моря, составляет 97.5%.

Скорость суммарного суточного расхода метана на его окисление и эмиссию для Черного моря в целом составляет 13313.7 и 3.1 млн. м<sup>3</sup> соответственно на объемы воды и верхнего 10 см слоя донных отложений. При этом если для водной толщи вклад эмиссии метана в атмосферу в общий расход не превышает 0.004%, то для 0–10 см слоя донных отложений вклад эмиссии метана составляет 94.7% от суммарного суточного расхода газа. Для сравнения, согласно нашим расчетам [1], в водной толще Мирового океана на окисление метана приходится до 80%, а Азовского моря – до 10% от суммарного суточного расхода газа.

Скорость оборота метана в водной толще, то есть время, в течение которого весь метан, растворенный в воде Черного моря, может быть израсходован в процессах его окисления и эмиссии, без учета новых поступлений газа, как с поверхности водосбора, так и в результате миграции из донных отложений, а также непосредственного образования метана в водной толще, составляет для анаэробной водной массы 6 суток, для аэробной водной массы – 35 суток, снижаясь до 0.7 суток в поверхностном двухметровом слое воды моря.

Скорость оборота метана в 0–10 см слое донных отложений Черного моря составляет 2 суток и увеличивается до 21–25 суток в 0–100 см слое отложений моря.

Для сравнения, скорость оборота метана в верхнем 10 см слое донных отложений Азовского моря составляет 2.5 суток, в воде открытой акватории Азовского моря – 4 суток и в воде Таганрогского залива – около 2 суток. Скорость оборота метана в воде реки Гудзон составляет от 1.4 до 9 суток (по [10]) и реки Дон – 1.2 суток (по [11]). В то же время, как показали наши расчеты [1], скорость оборота растворенного метана в воде открытых районов Мирового океана варьирует от 229 до 279 суток, с наибольшей скоростью оборота в Северном Ледовитом океане и наименьшей – в Тихом.

В верхнем 1 метровом слое отложений Черного моря количество окисляющегося метана (8.4 млн. м<sup>3</sup> сутки) в 52 раза больше, чем в верхнем 0–10 см слое отложений (0.162 млн. м<sup>3</sup> сутки) (см. [4]). Здесь основной вклад (74.2%) в суммарный суточный расход газа вносит процесс его окисления, при этом скорость оборота метана замедляется и составляет 21 сутки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А., Тамбиева Н.С. Расчет элементов баланса метана в водных экосистемах Азовского моря и Мирового океана на основе эмпирических формул // Метеорология и гидрология. 2016. № 6. С. 48–58.
2. Леин А.Ю., Саввичев А.С., Иванов М.В. Резервуар растворенного метана в водной толще морей Российской Арктики // Докл. РАН. 2011. Т. 441. № 3. С. 369–371.
3. Федоров Ю.А., Тамбиева Н.С., Гарькуша Д.Н., Хорошевская В.О. Метан в водных экосистемах. Ростов-н/Д – Москва: ЗАО “Ростиздат”, 2007. 330 с.
4. Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А. Оценка общего объема, эмиссии и окисления метана в воде и донных отложениях Черного моря // Международный научно-исследовательский журнал. 2020. № 12 (102). Часть 2. Декабрь. С. 6–13.
5. Иванов В.А., Белокопытов В.Н. Океанография Черного моря. Севастополь: НАН Украины, Морской гидрофизический институт, 2011. 212 с.
6. Безбородов А.А., Еремеев В.Н. Черное море. Зона взаимодействия аэробных и анаэробных вод. Севастополь: Морской гидрофизический институт НАН Украины, 1993. 298 с.
7. Виноградов М.Е. Верхняя граница сероводородных вод и тенденция глубины ее залегания в Черном море // Океанология. 1991. Т. 31. № 3. С. 414–420.
8. Титов В.Б. Интегральный эффект воздействия термического и динамического факторов атмосферы на гидрологическую структуру и экологию вод Черного моря // Океанология. 2004. Т. 44. № 6. С. 837–842.
9. Гальченко В.Ф., Леин А.Ю., Иванов М.В. Содержание метана в донных осадках и водной толще Черного моря // Микробиология. 2004. Т. 73. № 2. С. 258–270.
10. De Angelis M.A., Scranton M.I. Fate of Methane in the Hudson River and Estuary // Global Biogeochem. Cycles. 1993. V. 7. № 3. P. 509–523.
11. Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А. Метан в устьевой области реки Дон. Ростов-на-Дону – Москва: ЗАО “Ростиздат”, 2010. 181 с.

The estimation of the total methane in aerobic and anaerobic water column and the upper horizons (up to 1 meter) of bottom sediments of the Black sea, it is issued on the interface «sediment – water» and «water – atmosphere», as well as volume of methane oxidation in the water column and sediments.

**Григорьев А.Г., Жамойда В.А., Неевин И.А.**

(Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского (ВСЕГЕИ), Санкт-Петербург, e-mail: Andrey Grigiryev@vsegei.ru)

**Формы нахождения ряда тяжелых металлов в донных осадках восточной части Финского залива**

**Grigoriev A.G., Zhamoida V.A., Neevin I.A.**

(A.P. Karpinsky Russian Research Geological Institute (VSEGEI), St.Petersburg)

**Forms of heavy metals occurrence in the bottom sediments of the eastern Gulf of Finland**

Ключевые слова: Формы нахождения, химические элементы, Финский залив, Донные осадки и отложения.

Рассматривается распределение форм нахождения ряда химических элементов в разновозрастных донных осадках Финского залива. Определялись следующие формы нахождения: Воднорастворимые соединения, Сорбированные формы, Формы, связанные с битумной органической составляющей, Формы, связанные с гумусовой органической составляющей, Формы, связанные с карбонатными соединениями, Формы, связанные с оксидами и гидроксидами железа и марганца, Металлы в труднорастворимом остатке. Материалом исследований служили пробы ленточные глины приледниковых озер, глинистые отложения Балтийского ледникового озера, Анцилового озера и Литоринового моря.

В настоящей работе рассматривается распределение форм нахождения Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Pb в разновозрастных донных осадках восточной части Финского залива. Определялись следующие формы нахождения: Воднорастворимые соединения; Сорбированные формы; Формы, связанные с битумной органической составляющей; Формы, связанные с гумусовой органической составляющей; Формы, связанные с карбонатными соединениями; Формы, связанные с оксидами и гидроксидами железа и марганца (Оксидно-гидроксидные); Металлы в труднорастворимом остатке (труднорастворимые минеральные формы). Материалом исследований служили пробы алевро-глинистых и глинисто-алевритовых прослоев ленточных глин приледниковых озер, глинистые отложения Балтийского ледникового озера, Анцилового озера и Литоринового моря.

Рассмотрим полученные результаты. В отложениях приледниковых озер, для которых основным источником поступления осадочного материала являлись продукты таяния ледника, а гидрохимические процессы на начальном этапе развития акватории играли подчиненную роль, труднорастворимая (минеральная) форма нахождения является преобладающей для изучаемой группы химических элементов. В наибольшей степени она характерна для литофильных элементов, широко распространенных в терригенных минералах (73–99%). Для сидерофильных



и халькофильных элементов, содержание труднорастворимой формы несколько ниже, чем для литофильных, но, тем не менее, и для них она также является преобладающей (53–89% и 59–78% соответственно). Достаточно велико значение форм нахождения, связанных с оксидами и гидроксидами железа и марганца. Особенно это характерно для халькофильных, сидерофильных элементов и Mn (3–28%). Вполне очевидно, что широкое распространение оксидно-гидроксидных форм этих элементов обусловлено их сорбцией входящими в эту группы гидроокислами железа и марганца [3]. Карбонатные формы нахождения играют существенную роль для Mn, Co, Ni, Cu (3–12%), что в целом согласуется с данными А.И. Блажчишина, И.Д. Данилова и ряда других авторов [1–3], отмечавших присутствия конкреций и пелитоморфного карбонатного материала в ледниково-озерных отложениях Балтийского моря. Следует отметить, что содержание труднорастворимых форм нахождения в существенно алевритовых прослоях ленточных глин приледниковых озер, как правило, несколько выше, чем в их существенно глинистых прослоях. И, напротив, для оксидно-гидроксидных и карбонатных форм более высокое содержание типичных для них элементов, как правило, характерно для существенно глинистых прослоев. Очевидно, в существенно алевритовых разностях донных отложений сидерофильные и халькофильные элементы преимущественно входят в состав терригенных минералов. В то же время, в существенно глинистых разностях их заметное количество связано с образующимися аутигенными минералами (гидроокислами железа и марганца, а также карбонатами). Литофильные элементы, как в алевритовых разностях, так и в глинистых разностях преимущественно входят в состав терригенных минералов. Содержание воднорастворимых форм в ледниково-озерных отложениях варьируется в относительно широких пределах от 0 до 11% и общих закономерностей в их распределении не наблюдается. Сорбированные формы, а также формы, связанные с битумной органической и гумусовой органической составляющими, имеют крайне ограниченное распространение.

В процессе формирования и развития Балтийского ледникового озера сидементационные условия акватории претерпевают значительные изменения. Кромка ледника находится на значительном удалении, в связи, с чем резко меняются условия поступления терригенного материала. Начинается поступление в акваторию заметного количества органического вещества, меняются гидрохимические условия. Как следствие этого формы нахождения ряда химических элементов претерпевают значительные количественные изменения. Отложения Балтийского ледникового озера по отношению к ледниково-озерным отложениям характеризуются резким уменьшением содержания труднорастворимых минеральных форм (8–85%). Особенно это характерно для халькофильных (8–47%) и сидерофильных элементов (17–27%). В тоже время резко возрастает относительное

содержание форм, связанных с оксидами и гидроксидами железа и марганца. Для литофильных элементов (10–64%), халькофильных (46–75%), сидерофильных (70–79%). Относительное содержание оксидно-гидроксидных форм для всех элементов за исключением – Ti, V, Sr, Pb в данном случае значительно превышает содержание их труднорастворимой минеральной форме. Все это может говорить об интенсивных сорбционных процессах и образовании аутигенных железомарганцевых минералов, а также и гидроксидов железа и марганца в нераскристаллизованной форме. Характерной чертой отложений Балтийского ледникового озера является появление в заметных количествах гумусово-органических форм нахождения, главным образом халькофильных элементов (3–16%). В тоже время наблюдается заметное уменьшение распространенности карбонатных форм, составляющих для разных элементов от 0 до 1.48% общего объема. И завершающим отличием отложений БЛО от ледниково-озерных отложений является уменьшение содержания в них воднорастворимых форм нахождения (0–3%). Сорбированные формы, а также формы, связанные с битумной органической составляющей, в отложениях БЛО, так же, как и в отложениях приледниковых озер имеют крайне ограниченное распространение.

Отложения Анцилового озера обладают рядом отличий в распределении форм нахождения химических элементов по отношению к подстилающим их отложениям БЛО. В первую очередь наблюдается некоторое уменьшение распространенности оксидно-гидроксидных форм, что особенно характерно для халькофильных элементов (за исключением Zn). В тоже время, в различной степени увеличивается доля форм, связанных с гумусовой органической составляющей. Что наиболее свойственно (за исключением Zn) халькофильным элементам (4–30%). Формы нахождения цинка в данном случае ведут себя достаточно стабильно. Следует отметить некоторое увеличение содержания воднорастворимых форм особенно для таких элементов, как As, Cu, Mn, Pb (4–12%). Содержание карбонатных, сорбированных, битумно-органических форм нахождения меняется незначительно.

В отложениях Литоринового моря продолжается тенденция к некоторому уменьшению содержания оксидно-гидроксидных форм ряда элементов, таких как Mn, Sr, Fe, Co, Ni, Cu. Содержание труднорастворимых форм сидерофильных, большей части литофильных и главным образом халькофильных (за исключением Zn), элементов заметно увеличивается. Содержание форм, связанных с гумусовой органической составляющей по отношению к подстилающим отложениям остается достаточно стабильным за исключением группы халькофильных элементов кроме цинка, для которых содержание форм, связанных с гумусовой органической составляющей, сокращается в 3–5 раз. Распространенность воднорастворимых форм, за исключением V (5%) крайне незначительна

(0.06–1.76%), при этом отмечается резкое, на порядок и более, уменьшение содержания таких форм для Cu, As, Pb (0-1,5%) по отношению к отложениям Анцилового озера. Содержание карбонатных и сорбированных форм, а также форм, связанных с битумно-органической составляющей значительных изменений, не претерпевают.

На основании вышеизложенного, можно сделать ряд кратких выводов:

1. Каждое возрастное подразделение геологического разреза, как правило, характеризуется специфическим набором и соотношением доминирующих форм нахождения изучаемых химических элементов
2. Для изученной части геологического разреза наиболее распространенными формами нахождения изучаемых химических элементов являются труднорастворимые минеральные и оксидно-гидроксидные формы.
3. Сорбированные формы, а также формы, связанные с битумной органической составляющей, имеют крайне ограниченное распространение для всех изученных возрастных подразделений.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блажчишин А.И. Микроконкреции и зональность аутигенного минералообразования в современных донных осадках Балтийского моря // Конкреции и Конкреционный анализ. М.: Наука, 1978. С. 187–190.
2. Лито- и биостратиграфия донных отложений Балтийского моря / Под редакцией В.К. Гудялиса. Вильнус: Мокслас, 1985. 205 с.
3. Жамойда В.А. Литология и минералогические особенности Верхнечетвертичных отложений гляциального шельфа (на примере Финского залива Балтийского моря). Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Ленинград. 1987.

The distribution of different forms of chemical elements occurrence in the sediments of different ages sampled in the Gulf of Finland is discussed. The following forms of elements occurrence were extracted: water-soluble, adsorbed, bitumen-related, humic organic, carbonate, Fe and Mn (hydr)oxide, poorly reactive. Samples of varved clays of periglacial lakes, clayey sediments of the Baltic Ice Lake, Ancylus Lake and Littorina Sea were analyzed.

**Демина Л.Л.<sup>1</sup>, Габлина И.Ф.<sup>2</sup>, Будько Д.Ф.<sup>1</sup>, Дара О.М.<sup>1</sup>,  
Соломатина А.С.<sup>1</sup>, Горькова Н.В.<sup>2</sup>, Смирнова Т.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>Институт океанологии им.П.П. Ширшова РАН, Москва, e-mail: l\_demina@mail.ru;

<sup>2</sup>Геологический институт РАН, Москва)

**О механизмах накопления рудных металлов в донных осадках гидротермального кластера Победа (17° с.ш. Срединно-Атлантического хребта)**

**Demina L.L.<sup>1</sup>, Gablina I.F.<sup>2</sup>, Budko D.F.<sup>1</sup>, Dara O.M.<sup>1</sup>,  
Solomatina A.S.<sup>1</sup>, Gorkova N.V.<sup>2</sup>, Smirnova T.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>Shishov Institute of Oceanology of RAS, Moscow, <sup>2</sup>Геологический институт РАН, Москва)

**On the formation mechanism of the ore metals in bottom sediments of the Pobeda hydrothermal cluster (17°N, MAR)**

Ключевые слова: гидротермальный кластер Победа, рудные металлы, карбонатные рудоносные донные осадки, минеральные и геохимические фракционмеханизмы формирования

Обсуждаются новые данные о характере распределения и механизмах накопления тяжелых металлов в колонке металлоносных отложений гидротермального кластера Победа (17° с.ш. Срединно-Атлантического хребта).

К металлоносным осадкам относят неконсолидированные глубоководные отложения, критерием выделения которых служат геохимические модули [1, 2]. Особенностью металлоносных отложений Срединно-Атлантического хребта является то, что они сложены карбонатными биогенными кокколит-фораминиферовыми осадками, при этом кислые гидротермальные флюиды влияют на распространение, сохранность и видовой состав планктонных и бентосных фораминифер, приводя к их частичному растворению и метасоматическому замещению биогенного кальцита различными, в том числе рудными, гидротермальными минералами [3, 4].

В данной работе на примере сравнительного изучения элементного и минерального состава рудоносных осадков (колонка 184к) рудоносного кластера Победа (17° 08.418 'с.ш., глуб. 2544 м) и фоновых (колонка 215к) задачами авторов были: 1) определение распределения валовых концентраций Fe, Mn, Cu, Zn и Pb, а также CaCO<sub>3</sub> and C<sub>орг</sub> в колонках, 2) количественная оценка геохимических фракций металлов, которые отражают вклад различных факторов в накопление рудных металлов; 3) уточнение механизмов накопления рудных металлов в раковинах фораминифер с помощью the X-ray spectral analysis высокого разрешения.

Геохимические фракции Fe, Mn, Cu и Zn в осадках оценены на основе последовательной химической экстракции, при этом в геохимически

подвижной фракции элементы содержатся в обменном комплексе (F-1), ассоциируются с аутигенными аморфными Fe-Mn оксигидроксидами (F-2), а также связаны с органическим веществом/или сульфидами (F-3). В остаточной геохимически инертной фракции (F-4) содержатся элементы, не затронутые предшествующими реагентами и входящие в состав раскристаллизованных минеральных фаз (алюмосиликаты, гидротермальные и эдафогенные минералы). Анализ содержания металлов выделенных фракций проводили методом ААС, а элементный анализ валового осадка – методом РФА. Минеральный состав определяли методом XRD (D8 ADVANCE Bruker AXS). Карты распределения элементов в компонентах осадков получены на SEM TESCAN VEGA 3 с энергодисперсионной спектроскопией.

Колонка 184к состоит из интенсивно ожелезненных (пропитанных гидроксидами железа) coccolite-foraminiferal карбонатных биогенных осадков коричневого цвета. Вниз по разрезу колонки содержание  $\text{CaCO}_3$  резко сокращается от 77 до 20%, карбонатные осадки сменяются рудоносными. В фоновой колонке 215к, основная часть осадков представлена биогенным кальцитом, содержание которого незначительно снижается от 89% на поверхности до 70% на гор. 110 см. По нашим данным, осадки колонок 184к и 215к обеднены органическим веществом (среднее содержание  $C_{\text{орг}}$  составляет 0.15% и 0.08% соответственно). В качестве одной из особенностей рудоносной колонки 184к можно считать более низкое среднее содержание  $\text{CaCO}_3$  и его регулярное снижение по вертикали.

В металлоносных осадках ст. 184к содержание Fe, Cu, Zn, Pb, и As значительно выше, а Mn – ниже, чем в фоновой (в среднем от двух до десяти раз). Эти наши наблюдения сходны с данными [5] об обогащении Fe, Cu, Pb, As, Zn и обеднении Mn металлоносных осадков кластера Победа. Наблюдаемое обеднение марганцем металлоносных осадков по сравнению с фоновыми можно объяснить его пониженной аккумуляцией в кальцитовых раковинах планктонных фораминифер, показанной нами ранее. В пелагических глинах океана содержание Mn намного выше, чем в металлоносных осадках. Коэффициент обогащения рудными металлами колонки 184к ( $EF = (E_i/A_i)_{\text{sample}} / (E_i/A_i)_{\text{UCC}}$  в металлоносной колонке 184к составил: 7 (Mn), 24 (Fe), 60 (As), 125 (Pb), 180 (Zn), 1270 (Cu). Фоновая колонка 215к также обогащена металлами относительно литосферы, однако для нее значения EF существенно меньше, чем в металлоносных осадках. Отметим, что Mn – единственный металл, степень обогащения которого относительно литосферы одинакова для обеих колонок ( $EF=8$ ).

В колонке 184к, по данным XRD анализа, основной минеральной фазой Fe является гетит  $\text{FeOOH}$ , содержание которого варьирует в пределах 37–44% (в пересчете на абиогенное бескарбонатное вещество, cfb). Кроме того, выявлены небольшие количества ( $\leq 10$ –12%) талька, серпентина (фрагментов измененных ультрабазитов), кварца (продукта

гидротермальной деятельности), общее содержание которых возрастает вниз по колонке, достигая 50% (сfb) в базальном слое (70–75 см). В слое 38–42 см и 65–70 см, Fe-hydroxides составляют основную часть отложений, образуя как мелко рассеянные, так и более крупные изометрические частицы. Согласно данным рентгеновского микро-спектрального анализа, эти частицы, по форме и размеру до 0.2 мм (рис. 1а), а также по карте распределения Ca и O, соответствуют карбонатным раковинам фораминифер (рис. 1b, d). Распределение Fe и O повторяет форму кальцитовых раковин (рис. 1c, d), а Ca (рис. 1в) и Fe (рис. 1с) показывают противоположную картину.

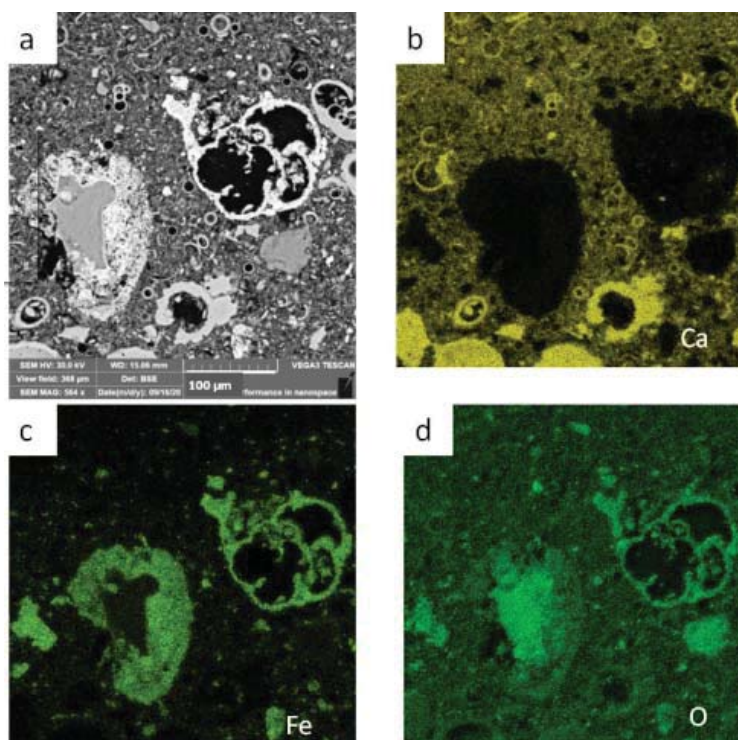


Рис. 1. Снимки SEM, металлоносная колонка 184к, гор. 38–42 см; а) – снимок в обратно рассеянных электронах; б–д) – карты распределения элементов: (b) – Ca; (c) – Fe; (d) – O.

В фоновой колонке 215к, по данным XRD анализа, кроме биогенного кальцита установлен терригенный и эдафогенный минеральные комплексы, представленные альбитом, пироксеном, амфиболом, кварцем, тальком, серпентином, хлоритом, каолинитом, иллитом, смектитом, палыгорскитом, а также примесью рудных минералов пирита и гетита. Карты распределения элементов (micro-X-ray spectral analysis) в образцах гор. 100–110 см показывают четкую приуроченность Ca к раковинам фораминифер и в меньшей степени кислорода, для железа такой связи не прослеживается.

Распределение геохимических фракций в колонках 184к and 215 к (рис. 2) показывает, что основная масса Fe (до 88% от валового содержания) содержится во фракции F-4. Согласно нашим данным по минеральному составу, в случае Fe, эта фракция представлена главным образом гетитом,

имеющим гидротермальное происхождение. Именно с этой фракцией Fe (F-4) в рудоносной колонке 184к связаны существенные количества Cu, Zn и Pb. Среди геохимически подвижных фракций железа (F-1, F-2, F-3) преобладают аморфные аутигенные оксигидроксиды (F-2), составляющие до 92% от суммы (F-1 + F-2 + F-3). В рудоносной колонке 184к лишь незначительная доля металлов (не более 10% общего содержания) присутствует в сульфидной/органической фракции (F-3). Марганец, преобладающая доля которого (55–80%) находится в форме F-2, является наиболее подвижным металлом, его содержание лишь незначительно повышается в базальном горизонте колонки 184к, что обусловлено ростом остаточной фракции F-4 (возможное влияние эдафогенных минералов). В металлоносных осадках ст. 184к значительный рост содержания Fe, Cu и Zn происходит в нижней части колонки (гор. 35–65 см), что обеспечивается значительным повышением (в 3–5 раз по сравнению с вышележащими слоями) доли фракции F-2, т.е. аморфных Fe-Mn оксигидроксидов (рис. 2).

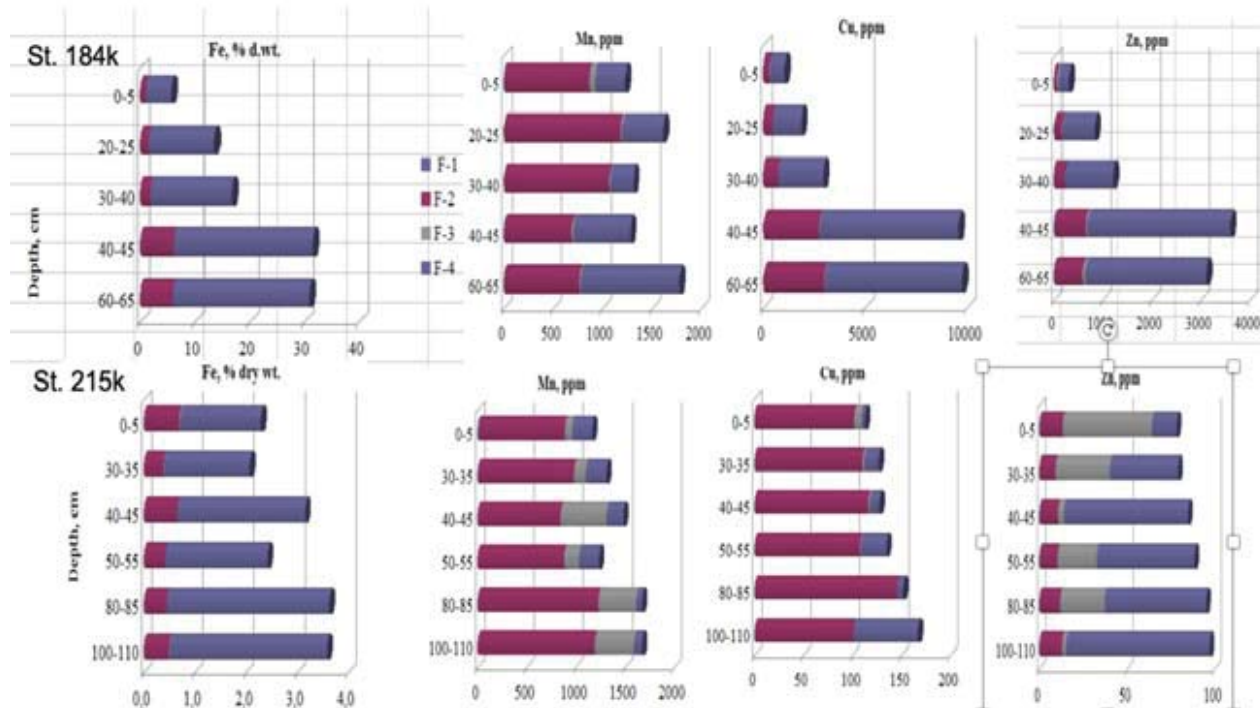


Рис. 2. Геохимические фракции металлов в валовых осадках металлоносной (ст. 184к) и фоновой (ст. 215к) колонок. Фракции: F-1, обменная; F-2, аутигенные аморфные Fe-Mn оксигидроксиды и связанные с ними металлы; F-3, связанная с ОВ/сульфидами; F-4, остаточная (металлы, зафиксированные в кристаллических решетках минералов).

Наши данные по картам распределения Ca и Fe (X-ray СЭМ) в раковинах фораминифер дают основание заключить, что подобный характер изменений очевидно связан с процессами метасоматического замещения биогенного кальцита аморфными и раскристаллизованными Fe оксигидроксидами, имеющими гидротермальное происхождение. Анализ геохимических фракций рудных металлов в фоновой и металлоносной колонках подтверждает данные предшествующих исследований о важной

роли аутигенных оксигидроксидов железа, как аморфных, так и раскристаллизованных, в преобразовании биогенных карбонатных осадков в рудоносные. В нижней части колонки рудоносных осадков возрастает валовое содержание Fe, Cu и Zn, их геохимически подвижных форм, а также литогенной фракции, связанной с обломками измененных ультрабазитов. Полученные данные свидетельствуют о значительном влиянии тектонических и гидротермальных процессов на распределение рудных металлов в базальных горизонтах карбонатных отложений. Эти процессы, в которых существенную роль играют гидротермальные флюиды диффузного типа, приводят к изменению карбонатных осадков и замещению их рудоносными отложениями.

Работа выполнена в соответствии с Госзаданием Минобрнауки РФ, темы № 0128-2021-0006 (ИО РАН) и 0135-2019-0050 (ГИН РАН).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boström K., Peterson M.N.A. Precipitates from hydrothermal exhalations on the East Pacific Rise // *Econ. Geol.* 1966. V. 61 (7). P. 1258–1265.
2. Лисицын А.П., Богданов Ю.А., Гурвич Е.Г. Гидротермальные образования рифтовых зон океанов. М.: Наука, 1990. 254 с.
3. Габлина И.Ф., Дмитренко О.Б., Оськина Н.С., Хусид Т.А., Попова Е.А. Влияние гидротермальной проявлений на карбонатные микрофоссилии в тропической части Атлантического океана // *Океанология.* 2015. Т. 55. С. 100–111.
4. Габлина И.Ф., Добрецова И.Г., Попова Е.А., Дара О.М., Садчикова Т.А., Горькова Н.В., Михеев В.В. Минеральный состав и геохимическая зональность донных садков гидротермального кластера Победа (17°07.45' с.ш.–17°08.7' с.ш., САХ) // *Литология и минеральные ресурсы.* 2021. Т. 56 (2). С. 113–131. doi: 10.1134/S0024490221020036.
5. Бич А.С., Петров Ю.А. Изучение рудоносных осадков для реконструкции процессов гидротермального рудообразования (на примере кластера Победа, САХ) // *Материалы научной конференции по металлогении современных и древних океанов. Ин-т минералогии УРО РАНБ Миасс, 2018.* С. 117–127.

The distribution of Fe, Mn, Cu, and Zn in core of metalliferous, and core of non-mineralized (background) carbonate sediments (located 69 km northwards), from the Pobeda hydrothermal cluster has revealed some their geochemical features and the ore metals' accumulation mechanism.



## **Кокрятская Н.М., Титова К.В.**

(Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова УрО РАН, г. Архангельск, e-mail: nkokr@yandex.ru)

### **Биогеохимические процессы в донных осадках водоемов Субарктики и Арктики**

## **Kokryatskaya N.M., Titova K.V.**

(N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk, Russia)

### **Biogeochemical Processes in Bottom Sediments of Subarctic and Arctic Water Bodies**

Ключевые слова: донные осадки, восстановленная сера, реакционноспособное железо, органический углерод, урочище Пымвашор, остров Вайгач

Приведены результаты изучения геохимических параметров процесса сульфатредукции – трансформации реакционноспособного железа и соединений восстановленной серы в ходе диагенетического преобразования донных осадков озер и водотоков гидротермального урочища Пымвашор (Большеземельская тундра) и острова Вайгач.

Одним из основных процессов восстановительного диагенеза донных осадков (ДО) является бактериальная сульфатредукция, в ходе которой тесно переплетаются циклы таких геохимически подвижных элементов, как углерод, сера и железо [1, 2]. Целью настоящего исследования являлось изучение геохимических параметров сульфатредукции (содержание соединений восстановленной серы, накопление и трансформация форм реакционноспособного железа) в совокупности с данными по распределению органического вещества донных осадков водных объектов субарктического урочища Пымвашор и двух озер о. Вайгач.

Урочище Пымвашор расположено на востоке Большеземельской тундры и является самым северным в континентальной части Европы местом, где действуют термальные источники, и происходит накопление травертинов [3]. К настоящему времени это единственный известный в Европе выход термальных вод на заполярных территориях. Донные осадки были отобраны в 2009–2010 гг. с помощью пробоотборника гравитационного типа с вакуумным клапаном и дночерпателя. в следующих водоемах урочища Пымвашор (67°10.300' с.ш., 60°51.182' в.д.): в термальном болотце около самого мощного и горячего источника урочища «Бассейн» (R-3); в русле самого мощного холодного источника «Питьевого ручья» (AR-1); в русле ручья Пымвашор на выходе из урочища («омут»); а также в двух озерах – одно расположено за пределами урочища (LPYM-1, площадь около 400 м<sup>2</sup>), другое в его центре (LPYM-2, площадь ≈130 м<sup>2</sup>). Глубина обоих озер не превышает 1 м.

Оз. Талатинское расположено в центральной части о. Вайгач и по своим морфометрическим характеристикам [4] (длина 2.2 км, ширина 1.6 км, глубина 1 м) относится к малым. Керн для исследования отобран в точке с координатами N 70°13.565'; E 59°13.717' (TALAT). Рядом с Талатинским чуть выше на небольшом склоне находится очень небольшое (длина и ширина около 10 м) термокарстовое озерко глубиной не более метра, названное нами Тундровым (TUNDR).

Формы серы определяли методом систематического фазового анализа [5]. Реакционноспособное железо анализировали согласно [6]. Общий и органический углерод/азот определяли на CHN-анализаторе фирмы «Хьюлетт Паккард». Гранулометрический состав согласно [7].

В осадках трех озер (кроме Тундрового) была определена скорость осадконакопления по  $^{210}\text{Pb}$  [8]. Для отложений оз. LPYM-1 так же, как и для осадков оз. Талатинского [9] определить ее не удалось; в оз. LPYM-2 она составила 2 мм/год [10].

По данным гранулометрического анализа [9, 11], исследованные ДО всех озер представлены пелито-алевритовым илом, переходящим в алевропесок и грубодисперсный песчанистый алеврит. В ДО водотоков чаще доминируют более грубодисперсные фракции, содержание которых максимально в осадках «Омута», представленных песчано-алевритовым глинистым илом.

Наиболее высокое содержание органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ) установлено в верхних (торфяно-илистых) горизонтах ДО озер урочища Пымвашор – в среднем 20.62% для LPYM-1 и 33.8% для LPYM-2. В нижних слоях содержание  $C_{\text{орг}}$  уменьшается до 5.94% и до 0.54% соответственно. В отличие от них содержание  $C_{\text{орг}}$  в ДО озер о. Вайгач более однородно и существенно ниже – в среднем 1.82% и 0.99% соответственно для оз. Талатинского и Тундрового [9]. В керне осадков «Питьевого ручья» распределение  $C_{\text{орг}}$  имеет слоистый характер: при среднем содержании 11.2% слои с количеством  $C_{\text{орг}}$  более 10–15% перемежаются со слоями, где его количество чуть более 1%. В осадках «Омута» аллохтонное органическое вещество (ОВ), в отличие от ДО остальных водных объектов, представлено преимущественно минеральными частицами –  $C_{\text{орг}}$  в среднем 0.58%. О преобладании терригенного органического вещества в составе всех исследованных ДО свидетельствует величина C/N отношения, изменяющаяся преимущественно в интервале от 10 до 36.

Реакционноспособное ( $\text{Fe}_{\text{реакц}}$ ), т.е. активное в процессах диагенетического преобразования донных отложений [1, 6], железо представлено преимущественно окисленной формой – в среднем 62–88% от  $\text{Fe}_{\text{реакц}}$  только в первых 12–15 см осадков оз. LPYM-1 и LPYM-2, а также в ДО оз. Тундровое. Во всех остальных случаях доминирует его восстановленная форма – 60% и более от  $\text{Fe}_{\text{реакц}}$  (рис. 1). В наибольшей степени это демонстрируют отложения, отобранные в термальном болотце

около источника «Бассейн» [3], а также в русле ручья Пымвашор на выходе из урочища (ст. омут), где доля двухвалентного железа составляет 74% от  $Fe_{реакц}$ . Наиболее высокое содержание  $Fe_{реакц}$  (здесь и далее в расчете на сух. осадок) отмечено в осадках ст. «омут», что скорее всего, связано с осаждением на этом гидрологически более спокойном и относительно более глубоком участке русла ручья железа, поступающего с водами как холодных, так и горячих источников. Среднее содержание  $Fe_{реакц}$  в осадках станций AR-1, R-3, LPYM-1 и LPYM-2 сопоставимо – 1.88, 2.85, 1.59 и 1.88% соответственно. Для арктических озер о. Вайгач значения этого показателя в 1.5–2 раза ниже по сравнению с субарктическими озерами LPYM-1 и LPYM-2 (оба озера расположены вне действия источников урочища).

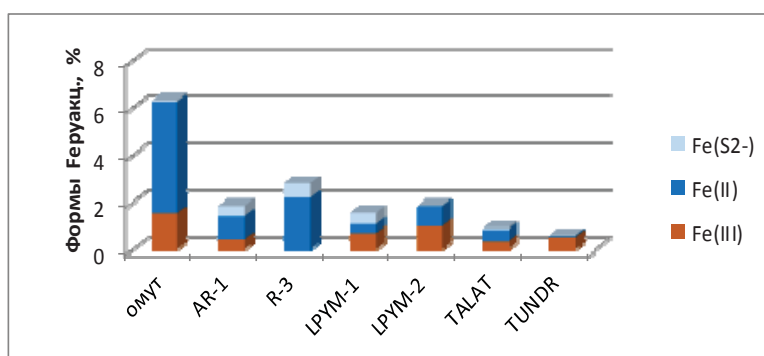


Рис. 1. Распределение форм реакционноспособного железа в ДО водных объектов урочища Пымвашор и о. Вайгач

Содержание общей восстановленной серы ( $\Sigma S_{H_2S}$ ) как продуктов трансформации сероводорода, образовавшегося в процессе сульфатредукции [1], максимально в осадках холодного Питьевого ручья (1.33%) и оз. LPYM-1 (1.74%), где она представлена преимущественно (в среднем на 64-68% от  $\Sigma S_{H_2S}$ ) серой, связанной с лигнинно-гумусовым комплексом ОВ осадков (рис. 2).

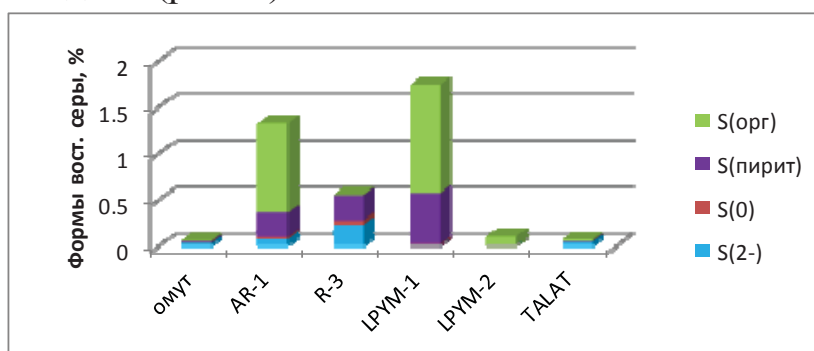


Рис. 2. Распределение форм восстановленной серы в ДО водотоков урочища Пымвашор и о.Вайгач.

Не менее значителен вклад органической серы (в среднем 78%) в  $\Sigma S_{H_2S}$  в отложениях оз. LPYM-2, при том в абсолютных значениях ее содержание здесь на порядок ниже (0.10%), чем в ДО вышеперечисленных водоемов.

Можно видеть, что, при сопоставимом с ними количестве ОВ в илистых осадках озера ЛРҮМ-2, процесс бактериального восстановления сульфатов идет здесь гораздо менее интенсивно, что объясняется БОльшей недоступностью ОВ осадков этого озера для микроорганизмов. Низкая степень разложения ОВ является причиной невысокого количества соединений восстановленной серы (0.07%) в ДО оз. Талатинское [9].

В ДО «Омута» содержание  $\Sigma S_{H_2S}$  также невелико – в среднем 0.06%. При этом, уже начиная с верхних горизонтов, основной вклад в  $\Sigma S_{H_2S}$  вносят сульфидные (сумма моносulfидов и пирита) формы – 69.5% от  $\Sigma S_{H_2S}$  и, прежде всего, сера, моносulfидов железа (50.7% от  $\Sigma S_{H_2S}$ ). Такое распределение форм в составе их суммы характерно и для верхних 18 см отложений «Питьевого ручья», где при высоком вкладе сульфидных форм (51.8% от  $\Sigma S_{H_2S}$ ) также доминируют моносulfиды железа (30.6%).

Известно [1, 2], что интенсивность процесса сульфатредукции и, как следствие, накопление в осадках восстановленной серы, неразрывно связаны с количеством ОВ. Взаимосвязь между этими показателями достаточно хорошая ( $r = 0.78$ ,  $n = 25$ ) только для ДО водотоков, что позволяет предполагать различия в качественном составе ОВ озер и водотоков. В озерах ДО представлены преимущественно торфянистыми илами, что предполагает доминирование в составе ОВ соединений лигнинно-гумусовой природы, устойчивых к деградации и поэтому малодоступных для микроорганизмов. К тому же эти мелководные водоемы зимой промерзают до дна, что практически более чем на полгода замедляет в них все микробные процессы. Напротив, в ДО «Питьевого ручья» и «Омута», несмотря на значительный вклад аллохтонной органики, в составе ОВ, скорее всего, присутствует достаточное количество автохтонных соединений (водоросли, водные организмы). Процессы аэробной деструкции этого ОВ обеспечивают анаэробное бактериальное сообщество лабильными органическими соединениями.

Содержание сульфидных форм серы, максимально (рис. 2) в черных илистых болотца (R-3), причем как в абсолютных концентрациях (0.50%), так и по вкладу в  $\Sigma S_{H_2S}$  – 90.1% от суммы форм. Исходя из этих данных, скорее всего, именно на этом подпитываемом теплыми водами участке, в осадках, обеспеченных сульфатами (60 мг/л) и органическим веществом ( $C_{org}$  1.95%) процесс сульфатредукции протекает наиболее интенсивно.

Таким образом, выявленные в результате проведенного исследования различия геохимических параметров сульфатредукции в донных отложениях арктических и субарктических водоемов обусловлены спецификой протекающих в них биогеохимических процессов, на которые влияет качественный состав органического вещества, его доступность для восстанавливающих сульфат микроорганизмов. Отмечено воздействие тепляющего эффекта термальных вод урочища Пымвашор на процессы, протекающие в его водотоках.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков И.И. Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 272 с.
2. Иванов М.В. Распространение и геохимическая деятельность бактерий в осадках океана // Океанология. Химия океана. Т.2. Геохимия донных осадков. М.: Наука, 1979. С. 312–349.
3. Функционирование субарктической гидротермальной экосистемы в зимний период / Под ред. Боголицына К.Г., Болотова И.Н. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 252 с.
4. Вехов Н.В. Озера и реки острова Вайгач // География и природные ресурсы. № 6. С. 67–74.
5. 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.
6. Соколов В.С. Определение реакционноспособных форм железа и марганца в морских осадках // Химический анализ морских осадков / Под ред. Э.А. Остроумова. М.: Наука, 1980. С. 28–41.
7. МИ № 88–16365–010–2017. Донные отложения водоемов. Определение гранулометрического состава ситовым и пипеточным методами. Введена 2017–12–26. Архангельск, 2017. 12 с.
8. Aliev R.A., Bobrov V.A., Kalmykov S.N. et al. Natural and artificial radionuclides as a tool for sedimentation studies in the Arctic region // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2007. V. 274. № 2. P. 315–321.
9. Кокрятская Н.М., Шевченко В.П., Титова К.В. и др. Ранний диагенез донных осадков пресноводных озер острова Вайгач // Проблемы Арктики и Антарктики. 2020. Т. 66. № 4. С. 534–554.
10. Шевченко В.П., Любас А.А., Стародымова Д.П. и др. Особенности геохимии тяжелых металлов в донных осадках малых озер урочища Пымвашор (Большеземельская тундра) // Успехи современного естествознания. 2017. № 1. С. 105–110.
11. Кокрятская Н.М., Шевченко В.П., Титова К.В., Вахрамеева Е.А. Биогеохимические процессы в донных осадках малых озер урочища Пымвашор (Большеземельская тундра) // Геология морей и океанов: Материалы XXIII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Т. IV. М.: ИО РАН, 2019. С. 139–142.

The results of studying the geochemical parameters of the sulfate reduction process – the transformation of reactive iron and reduced sulfur compounds during the diagenetic transformation of bottom sediments of lakes and streams of the Pymvashor hydrothermal tract (Bolshezemelskaya tundra) and Vaigach Island – are presented.

**Кудрявцева Е.А.<sup>1</sup>, Русанов И.И.<sup>2</sup>, Кравчишина М.Д.<sup>1</sup>,  
Политова Н.В.<sup>1</sup>, Паутова Л.А.<sup>1</sup>, Ключиткин А.А.<sup>1</sup>,  
Храпко А.Н.<sup>1</sup>, Глуховец Д.И.<sup>1</sup>, Чульцова А.Л.<sup>1</sup>,  
Саввичев А.С.<sup>2</sup>**

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

kudryavtzeva@rambler.ru; <sup>2</sup>Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского, ФИЦ Биотехнологии РАН, г. Москва)

## **Первично-продукционные характеристики экосистем Европейской Арктики в августе 2020 г.**

**Kudryavtseva E.A.<sup>1</sup>, Rusanov I.I.<sup>2</sup>, Kravchishina M.D.<sup>1</sup>,  
Politova N.V.<sup>1</sup>, Pautova L.A.<sup>1</sup>, Klyuvitkin A.A.<sup>1</sup>, Khrapko A.N.<sup>1</sup>,  
Glukhovets D.I.<sup>1</sup>, Chultsova A.L.<sup>1</sup>, Savvichev A.S.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow; <sup>2</sup>Winogradsky Institute of Microbiology, Federal Research Center Fundamentals of Biotechnology RAS, Moscow)

## **Primary Production Characteristics of the European Arctic Ecosystems in August 2020**

Ключевые слова: первичная продукция, хлорофилл «а», кромка ледяного покрова, кокколитофориды, атлантификация, котловина Нансена, Баренцево море, Норвежское море

Изучены первично-продукционные характеристики экосистем Европейской Арктики в августе 2020 г., 80-й рейс НИС «Академик Мстислав Келдыш». Концентрация хлорофилла «а» в эвфотическом слое изменялась от 0.07 до 2.20 мг/м<sup>3</sup>. Первичная продукция в столбе воды варьировала от 9 и до 1192 мгС·м<sup>-2</sup>·сут<sup>-1</sup>. Изученные показатели состояния фитопланктона имели тенденцию к увеличению в Западно-Шпицбергенском течении, вблизи кромки ледяного покрова в котловине Нансена и в области скопления кокколитофорид на юге Баренцева моря. Полученные данные фиксируют последствия атлантификации Европейской Арктики

В последние два десятилетия теплые атлантические воды проникают все дальше на север и усиливают сезонное таяние арктических льдов [1]. Предполагается обратная связь между распространением льдов, снижением альбедо морской поверхности и поглощением тепла в высоких широтах [2]. Атлантификация региона заметно влияет на биогеохимические циклы элементов. Трансформация постоянного холодного галоклина в сезонный галоклин обуславливает увеличение глубины проникновения конвекции и концентрации биогенных элементов, доступных фитопланктону [1]. Переносимые на север теплым Северо-Атлантическим и Западно-Шпицбергенским течениями воды обогащены фитопланктоном, зоопланктоном, частицами взвеси. Как следствие, в последнее десятилетие кокколитофориды регулярно встречаются севернее арх. Шпицберген [3] и их скопления видны на спутниковых изображениях сканеров цвета моря.

Другим важным последствием экспансии атлантических вод на север может быть изменение состава первичных продуцентов, увеличение роли пикопланктона в функционировании экосистем арктических морей [4, 5].

Целью нашей работы является исследование влияния атлантификации на первично-продукционные характеристики экосистем Европейской Арктики. Материал был собран в экспедиции «Европейская Арктика-2020» на НИС «Академик Мстислав Келдыш» (80-й рейс) с 31 июля по 26 августа 2020 г. [6]. Отбор проб для изучения первичной продукции (ПП) и хлорофилла «а» (Хл «а») сопровождался оценками моментальной фотосинтетически активной радиации (ФАР), падающей на поверхность моря, измерениями ее вертикальных профилей, а также обеспечены гидрохимическими исследованиями минеральных форм элементов биогенного питания (N, P, Si).

ПП измеряли при помощи радиоуглеродной модификации скляночного метода [7]. Пробы воды отбирали с 7–8 горизонтов, соответствующих номинальному пропусканию набора имеющихся нейтральных светофильтров (76–1% ФАР). Имитацию инкубации *in situ* проводили на корме судна половину светового дня или сутки. Вблизи кромки ледяного покрова пробы экспонировали в условиях *in situ*. После окончания экспозиции содержимое 300 мл склянок фильтровали под вакуумом через капроновые фильтры с размером пор 0.2 мкм (Технофильтр, Россия). Определение радиоактивности фильтров проводили на жидкостном сцинтилляционном анализаторе Packard TRI-Carb TR (США). Концентрация Хл «а» была измерена с помощью флуоримета Trilogy фирмы Turner (США) [8]. Для определения вклада разных размерных групп фитопланктона в общую ПП и концентрацию Хл «а» пробы фильтровали под вакуумом 200 мБар через фильтры с размерами пор 0.2, 2 и 10 мкм (Millipore). Гидрооптические исследования проводили с помощью комплекта датчиков ФАР (Li-COR, США) и диска Секки.

В период исследований глубина эвфотического слоя изменялась от 20 до 70 м и практически везде, кроме района «цветения» кокколитофорид, заметно превышала глубину верхнего квазиоднородного слоя (ВКС). Соотношение глубин эвфотического слоя и видимости диска Секки составляло от 1.8 до 5.8 ( $3.6 \pm 1.2$ ). Величины ФАР вблизи поверхности моря изменялись от 9 до 25 моль фотонов  $\text{м}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$  и не ограничивали фотосинтез.

В первой половине августа в теплых водах Западно-Шпицбергенского течения ПП достигала высоких значений 828–1192  $\text{мгС} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ . Концентрации биогенных элементов, прежде всего кремния (до 1.1–2.0  $\text{мкг-ат/л}$ ), как и Хл «а» (до 0.7–1.2  $\text{мг/м}^3$ ) возрастали. При этом сырая биомасса фитопланктона в эвфотическом слое не превышала 0.16  $\text{г/м}^3$ . Вклад фракций фитопланктона с размерами клеток менее 2 мкм и более 10 мкм в общую фиксацию углерода в столбе воды составлял порядка 30%, вклад фракции с размерами клеток от 2 до 10 мкм был немного больше (41.4%). Около

половины ПП (40–60%) в верхнем 25-метровом слое приходилось на пикопланктон (рисунок). Полученные данные вписываются в сценарий сосуществования классической и микробной пищевых сетей в период продвинутой фазы сезонной сукцессии фитопланктона [9]. Согласно этому сценарию в середине лета ослабление трофического давления на бактериопланктон приводит к увеличению бактериальной продукции и усилению регенерации биогенных элементов, что в свою очередь, обуславливает увеличение продукции микропланктона.

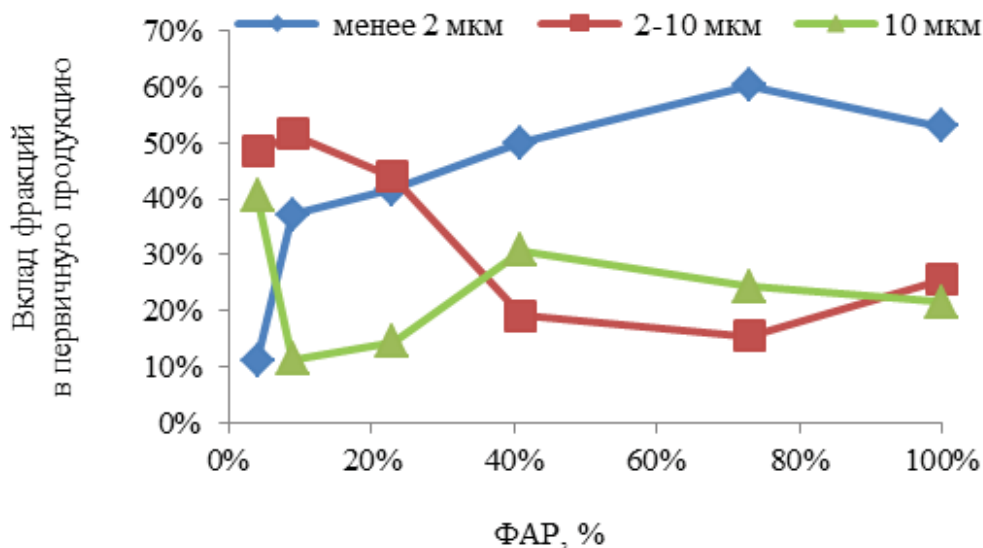


Рисунок. Вклад разных размерных фракций фитопланктона в первичную продукцию в Северо-Атлантическом течении Норвежского моря

В котловине Нансена, где кромка ледяного покрова фиксировалась у 83° с.ш., зарегистрировано цветение крупноклеточных форм фитопланктона в прикромочной зоне [10]. ПП достигала  $462 \text{ мгС} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$  и была сопоставима с величинами ПП на шельфе арх. Шпицберген во время сезонного пика развития фитопланктона (до  $405\text{--}445 \text{ мгС} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ ) [8]. Максимум ПП в столбе воды наблюдался в зоне галоклина на глубине 8 м. Концентрация Хл «а» в галоклине достигала  $13 \text{ мг/м}^3$ , причем треть этой концентрации приходилась на фракцию фитопланктона с размером клеток менее 2 мкм.

На юге Баренцева моря второй сезонный максимум ПП в последние десятилетия связан с массовым развитием кокколитофориды *Emiliania huxleyi*, которое приурочено к атлантической воде [11]. Когда цветение идет полным ходом, продукция кокколитофорид может достигать  $1000 \text{ мгС} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$  [12]. Наши исследования застали спад цветения этих микроводорослей. Показатели обилия фитопланктона (ПП, биомасса, Хл «а») в области скопления кокколитофорид не превышали ( $147 \text{ мгС} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ ,  $0.21 \text{ г/м}^3$ ,  $1 \text{ мг/м}^3$ ). Около половины ПП обеспечивалось пикопланктоном.

В Баренцевом море (за пределами области цветения кокколитофорид) величины ПП во второй половине августа 2020 г. (средняя  $90 \text{ мгС} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ )



оказались близкими к величинам ПП, полученными в сентябре–октябре 1997 г. ( $91 \text{ мГС} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ ) [13]. Цитируемые авторы отмечали, что основным фактором, приводящим к столь низким величинам ПП, являлся дефицит биогенных элементов. В 2020 г. концентрации фосфатов, нитратов и растворенного кремния в эвфотическом слое тоже приближались к аналитическому нулю. Это дает основания считать, что наши исследования 2020 г., также как и работы в 1997 г., проводились в конце летней сезонной сукцессии. Вследствие аномально теплой зимы вегетационный цикл фитопланктона начался раньше, и, соответственно, олиготрофное состояние достигалось в более ранние сроки.

Таким образом, получены новые данные, важные для понимания динамики пищевой сети в Европейской Арктике, где потепление климата и влияние атлантической воды приводит к изменениям состава, сезонной динамики и продуктивности фитопланктона.

Отбор и изучение проб ПП и фитопланктона выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-05-50090). Радиоизотопные исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-04-00487).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polyakov I.V., Pnyushkov A.V., Alkire M.B. et al. Greater role for Atlantic inflows on sea-ice loss in the Eurasian Basin of the Arctic Ocean // *Science*. 2017. V. 356. № 6335. P. 285–291.
2. Perovich D. K. On the aggregate-scale partitioning of solar radiation in Arctic sea ice during the Surface Heat Budget of the Arctic Ocean (SHEBA) field experiment // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. C03002.
3. Dylmer C.V., Giraudeau J., Hanquiez V., Husum K. The coccolithophores *Emiliana huxleyi* and *Coccolithus pelagicus*: Extant populations from the Norwegian–Iceland Seas and Fram Strait // *Deep-Sea Res. I*. 2015. № 98. P. 1–9.
4. Li W.K.W., McLaughlin F.A., Lovejoy C., Carmack E.C. Smallest algae thrive as the Arctic Ocean freshens // *Science*. 2009. V. 326. № 5952. P. 539.
5. Belevich T.A., Ilyash L.V., Milyutina I.A. et al. The pico-sized *Mamiellophyceae* and a novel *Bathycoccus* clade from the summer plankton of Russian Arctic Seas and adjacent waters // *FEMS Microbiology Ecology*. 2021. V. 97. № fiae251.
6. Ключевиткин А.А., Политова Н.В., Новигатский А.Н., Кравчишина М.Д. Исследования Европейской Арктики в 80-м рейсе научно-исследовательского судна «Академик Мстислав Келдыш» // *Океанология*. 2021. Т. 61. № 1. С. 156–158.
7. Steemann Nielsen E. The use of radio-active carbon C14 for measuring organic production in the sea // *J. Cons. Int. Explor. Mer.* 1952. V. 18. № 3. P. 117–140.
8. Holm-Hansen O., Riemann B. Chlorophyll a determination: improvements in methodology // *Oikos*. 1978. V. 30. P. 438–447.

9. Iversen K.R., Seuthe L. Seasonal microbial processes in a high-latitude fjord (Kongsfjorden, Svalbard): I. Heterotrophic bacteria, picoplankton and nanoflagellates // *Polar. Biol.* 2011. V. 34. P. 731–749.
10. Паутова Л.А., Силкин В.А., Кравчишина М.Д. и др. Пелагическая экосистема котловины Нансена в условиях изменчивости притока атлантической воды: механизм формирования диатомового цветения в прикромочной зоне // *Докл. РАН. Науки о Земле.* 2021. Т.499. № 1. С. 71–76.
11. Silkin V., Pautova L., Giordano M., et al. Interannual Variability of *Emiliana huxleyi* Blooms in the Barents Sea: In situ Data 2014-2018 // *Mar. Pollut. Bull.* 2020. V. 158. № 111392.
12. Marañón E., Gonzalez N. Primary production, calcification and macromolecular synthesis in a bloom of the coccolithophore *Emiliana huxleyi* in the North Sea // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 1997. V. 157. P. 61–77.
13. Ведерников В.И., Гагарин В.И. Первичная продукция и хлорофилл в Баренцевом море в сентябре–октябре 1997 г. // *Океанология.* 1998. Т. 38. № 5. С. 710–718.

The measurements were carried out in August 2020. The chlorophyll “a” concentration in the surface layer varied from 0.07 to 2.20 mg/m<sup>3</sup>. The primary production in the water column ranged from 9 to 1193 mgC·m<sup>-2</sup>·day<sup>-1</sup>. Both primary production and chlorophyll “a” had a tendency to increase in the area of the West Svalbard Current, nearby the marginal ice-edge zone in the Nansen Basin, and in the area of coccolithophore bloom in the southern part of the Barents Sea. The studies are evidence of ongoing climate change and the atlantification of the European Arctic.

**Кудрявцева Е.А.<sup>1</sup>, Семенова А.С.<sup>2</sup>, Кречик В.А.<sup>1</sup>,  
Буканова Т.В.<sup>1</sup>, Егоров А.В.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: kudryavtzeva@rambler.ru; <sup>2</sup>Атлантический филиал Всероссийского научно-исследовательского института рыбного хозяйства и океанографии, г. Калининград)

**Роль зоопланктона в формировании подповерхностного максимума метана в Гданьском заливе Балтийского моря весной и летом 2021 г.**

**Kudryavtseva E.A.<sup>1</sup>, Semenova A.S.<sup>2</sup>, Krechik V.A.<sup>1</sup>,  
Bukanova T.V.<sup>1</sup>, Egorov A.V.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow; <sup>2</sup>Atlantic branch of Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography, Kaliningrad)

**The Role of Zooplankton in the Formation of the Subsurface Methane Maximum in the Gulf of Gdansk of the Baltic Sea in Spring and Summer 2021**

Ключевые слова: растворенный метан, термоклин, зоопланктон, *Temora longicornis*, Гданьский залив, Балтийское море

В апреле и в июне 2021 г. в Гданьском заливе Балтийского моря изучалось вертикальное распределение растворенного метана, гидрологические условия, численность, биомасса и видовой состав зоопланктона. В обе съемки вертикальные профили характеризовались наличием подповерхностного (19–36 нМ) и придонного (109–180 нМ) максимумов метана. В подповерхностном максимуме метана в области термоклина выявлено увеличение биомассы рачка *Temora longicornis*, который может являться источником метана.

Вертикальное распределение метана в Балтийском море зачастую характеризуется ярко выраженной неоднородностью и определяется плотностной стратификацией и сменой окислительно–восстановительных условий, которая происходит чуть ниже галоклина [1]. В последние годы для центральной части моря была показана возможность образования максимума метана в области термоклина, связываемого с жизнедеятельностью крупных растительноядных копепод [3, 4]. Другим фактором для обогащения поверхностных слоев метаном могут быть влияние речных вод и апвеллинг, обеспечивающий прорыв термоклина и поступление с глубины вод, обогащенных метаном [2].

Отличительной чертой ассоциированного с зоопланктоном процесса метанообразования является ярко выраженная сезонность. В связи с отмечающимися в последние десятилетия в регионе Балтийского моря ростом температуры воды и воздуха, количества осадков и интенсивности речного стока происходят изменения условий выведения растворенных в

воде парниковых газов в атмосферу [5, 6]. Прогрессирующая более 60 лет эвтрофикация моря привела к существенному накоплению органического вещества в экосистеме, поэтому Балтийское море представляет отдельный интерес с точки зрения изучения обратной связи между антропогенными и климатическими факторами и потоками парниковых газов.

Целью работы являлось изучение подробных вертикальных профилей метана в Гданьском заливе Балтийского моря. Для выявления причин влияющих на потенциальную неоднородность распределения метана изучались состав, численность и биомасса зоопланктона, а также гидрологическая структура вод.

Пробы для исследований отбирали 28 апреля и 30 июня 2021 г. 5-л и 30-л батометрами Нискина со стандартных глубин – с шагом 2.5 м в интервале глубин 1–10 м, с шагом 5 м в интервале глубин от 10 м до 25 м, а также в придонном слое и на глубине на 4 м выше дна. Место обора проб показано на рис. 1. Гидрологические измерения проводили с помощью CTD-зондов Idronaut Ocean Seven 316 Plus и Sea&Sun Technology CTD 90M. Спутниковые снимки температуры поверхности Балтийского моря получены с радиометров VIIRS и MODIS, установленных на спутниках Suomi–NNP и Terra (источник: <https://oceancolor.gsfc.nasa.gov/>).

Концентрацию растворенного метана определяли методом фазово-равновесной дегазации [7]. Пробы воды заливали в пенициллиновые флаконы объемом 25 мл куда добавлялось 0.2 мл  $HgCl_2$  для подавления микробных процессов. Затем дозатором выдавливали одинаковый объем воды и герметично закрывали. Параллельные пробы, отобранные без фиксации, хранили в холодильнике. Содержание метана в газовой фазе определяли на хроматографе «Газохром» с ионизационно-пламенным детектором. Анализ проводился не позднее чем через 10 суток после отбора. Расчеты на содержание метана в воде проводили по [7].

Обработку проб зоопланктона выполняли в счетной камере Богорова по стандартной методике под бинокуляром Альтами SM0745–Т [8, 9]. С целью учета наиболее многочисленных видов из основной пробы отбирали подпробы объемом 1–5 мл (в зависимости от количества организмов) в трех повторностях. Малочисленные и редко встречающиеся виды учитывали во всем объеме.

Исследования проводили в периоды весеннего и летнего максимумов первичной продукции [1]. В апреле основными особенностями вертикального распределения температуры и солености в районе работ были наличие верхнего распресненного более теплого слоя глубиной 7–8 м, вероятно, связанного с речным выносом, а также отсутствие галоклина на характерных глубинах 60–65 м (рис. 2). В придонных водах отмечался узкий слой более соленых и теплых вод с дефицитом кислорода. В конце июня присутствия речных вод не отмечено, сами воды были хорошо прогреты, термоклин простирался до глубины 25 м. Выраженные изменения

температуры отмечались на глубинах около 10 и 20 м.

Весной концентрации метана в поверхностных водах оказались довольно высокими 15 нМ и слегка уменьшались с глубиной, что в совокупности с данными по гидрофизике говорит о внедрении более легких распресненных и теплых вод, вероятно связанных с Вислинским заливом, где воды уже прогреты и насыщены метаном [10]. На глубине 10 м отмечался небольшой пик концентрации метана. В летний период распределение метана было типичным для открытого моря – на поверхности минимальное значение и рост с глубиной вплоть до максимума на глубине 15 метров. Таким образом, подповерхностный максимум метана был зафиксирован как весной, так и летом. Однако летний максимум характеризовался более высоким содержанием метана (36 нМ), чем весенний (19 нМ). В теплых соленых придонных водах концентрации метана весной и летом достигали, соответственно, 40–109 нМ и 50–180 нМ.

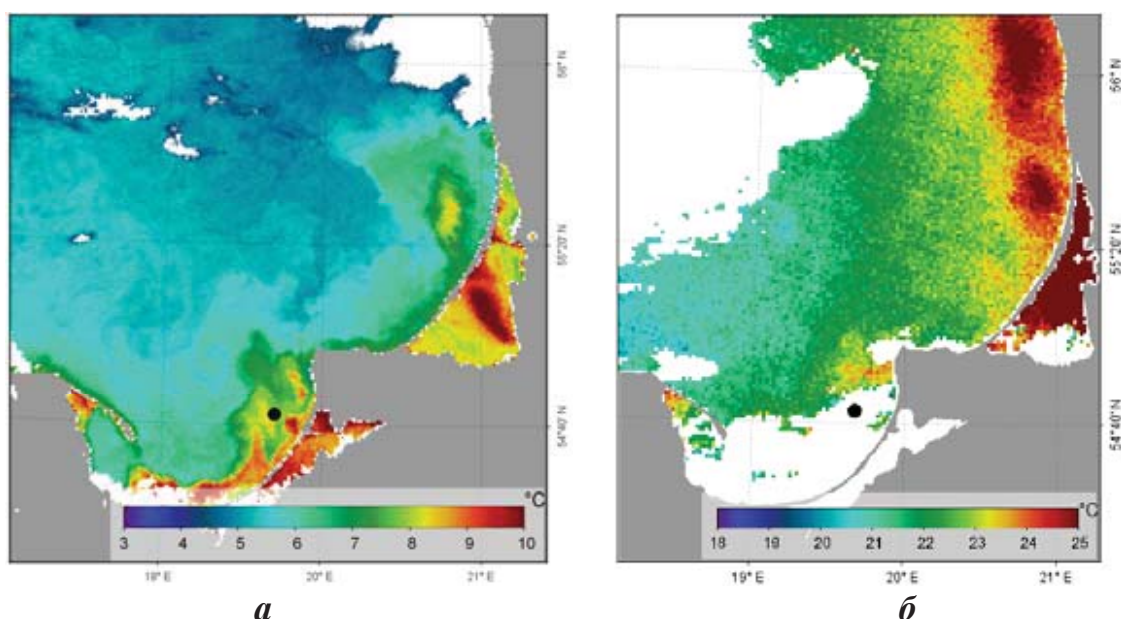


Рис. 1. Расположение станции отбора проб в Гданьском заливе Балтийского моря весной и летом 2021 г. на фоне распределения температуры поверхности моря (°C) по данным радиометра VIIRS-SNPP от 28.04.2021 г. 11:12 UTC (а) и MODIS-Terra от 30.06.2021 г. 10:10 UTC (б)

Высокие количественные показатели развития зоопланктона весной и летом были связаны с благоприятными трофическими условиями. В апреле средняя биомасса зоопланктона в верхнем 25-м слое составляла  $1125 \pm 225$  мг/м<sup>3</sup>, в июне –  $940 \pm 300$  мг/м<sup>3</sup>. В оба месяца в области увеличения концентрации метана существенный вклад в биомассу зоопланктона вносили представители таксономического отдела Copepoda. Однако, в апреле на глубине максимума метана наибольшей биомассы достигали представители отдела Cladocera. В летний период исследований на глубинах  $\pm 5$  м относительно максимума метана обнаруживалось четко выраженное доминирование рачка *Temora longicornis*, представителя отдела Copepoda,

который по данным [3, 4, 11], может являться источником метана.

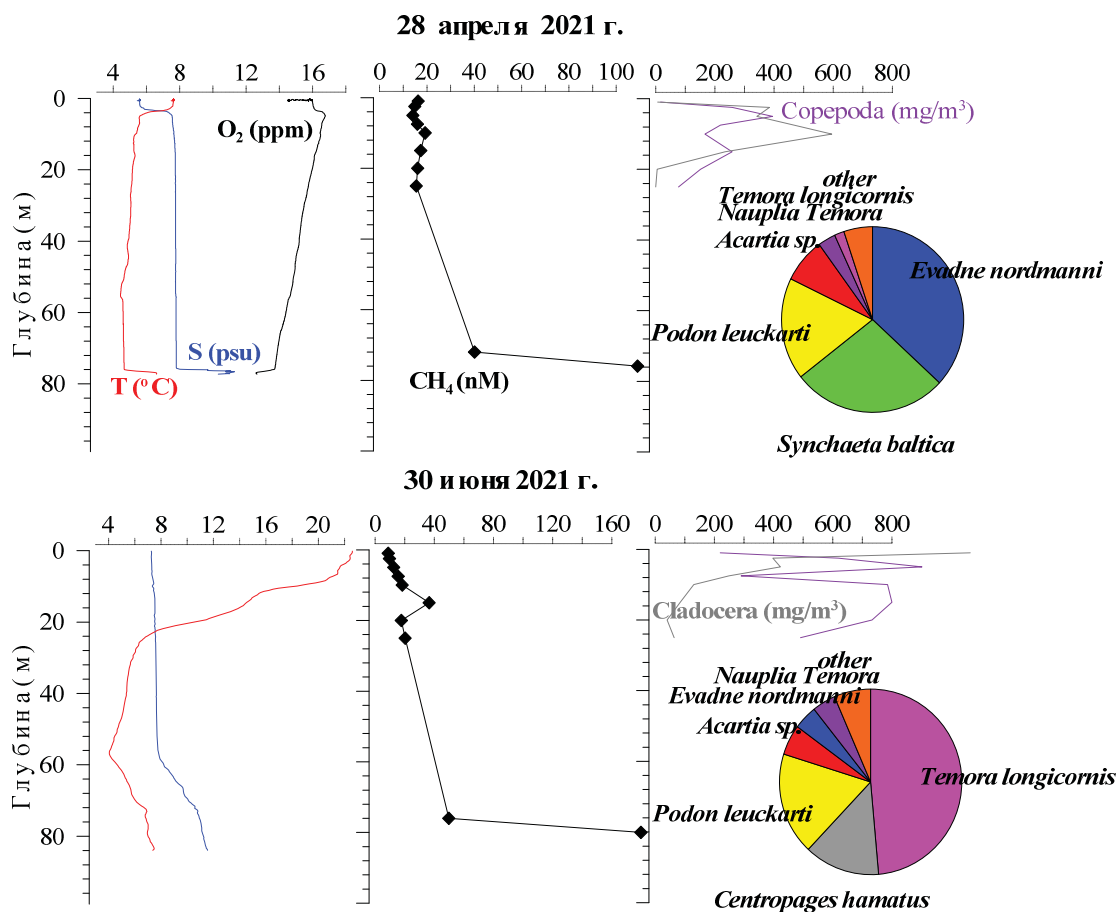


Рис. 2. Вертикальные профили температуры (T), солености (S), кислорода (O<sub>2</sub>), растворенного метана (CH<sub>4</sub>) и биомассы зоопланктона в Гданьской впадине Балтийского моря. Круговая диаграмма показывает соотношение биомассы доминирующих видов зоопланктона на глубине субтермоклинного максимума метана весной и летом 2021 г.

Результаты проведенных исследований позволили обнаружить ассоциированный с зоопланктоном подповерхностный максимум метана в Гданьском заливе Балтийского моря. Существование подповерхностного максимума метана определяет поток метана к поверхности и далее в атмосферу.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках пилотного проекта по созданию полигонов для разработки и испытаний технологий контроля углеродного баланса (Приказ Минобрнауки РФ от 5 февраля 2021 г. №74). Исследования организованы в рамках госзадания ИО РАН (тема №0128-2021-0012). Измерения концентрации метана проведены в рамках госзадания ИО РАН (тема № 0128-2021-0005).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гидрометеорология и гидрохимия морей. Балтийское море. Гидрохимические условия и океанологические основы формирования биологической продуктивности. СПб.: Гидрометеоиздат, 1994. Т. 3. Вып. 2.

450 с.

2. Jacobs E., Bittig H.C., Gräwe U. et al. Upwelling-induced trace gas dynamics in the Baltic Sea inferred from 8 years of autonomous measurements on a ship of opportunity // *Biogeosciences*. 2021. № 18. P. 2679–2709.
3. Schmale O., Wäge J., Mohrholz V., Wasmund N., Gräwe U. et al. The contribution of zooplankton to methane supersaturation in the oxygenated upper waters of the central Baltic Sea // *Limnol. Oceanogr.* 2018. № 63. P. 412–430.
4. Stawiarski B., Otto S., Thiel V. Gräwe U. et al. Controls on zooplankton methane production in the central Baltic Sea // *Biogeosciences*. 2019. №. 16. P. 1–16.
5. Omstedt A., Elken J., Lehmann A. et al. Progress in physical oceanography of the Baltic Sea during the 2003–2014 period // *Progress in Oceanography*. 2014. V. 128. P. 139–171.
6. Буканова Т.В., Стонт Ж.И., Гуцин О.А. Изменчивость температуры поверхности моря в Юго-Восточной Балтике по данным MODIS // *Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса*. 2015. Т. 12. № 4. С. 86–96.
7. Большаков А.М., Егоров А.В. Об использовании методики фазово-равновесной дегазации при газометрических исследованиях в акваториях // *Океанология*. 1987. Т. 27. № 5. С. 861–862.
8. Александров С.В., Гусев А.А., Кудрявцева Е.А., Семенова А.С. Планктонные и бентосные сообщества юго-восточной части Балтийского моря в летний период 2019 г. // *Труды Атлант НИРО*. 2021. Т. 5. №1 (11). С. 60–79.
9. Klais R., Lehtiniemi M., Rubene A., Semenova A., et al. Spatial and temporal variability of zooplankton in a temperate semi-enclosed sea: implications for monitoring design and long-term studies // *J. Plankton Res.* 2016. V. 38. № 3. P. 652–661.
10. Кудрявцева Е.А., Егоров А.В. Методы исследования содержания метана в зоне смешения вод реки Преголя и Балтийского моря // *Современные методы и средства океанологических исследований (МСОИ-2021): Материалы XVII международной научно-технической конференции, Москва, 18-20 мая 2021 года / Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН. Москва: ИО РАН, 2021. С. 280–283.*
11. Angelis M.A., Lee C. Methane production during zooplankton grazing on marine phytoplankton // *Limnol. Oceanogr.* 1994. V. 39. № 6. P. 1298–1308.

The distribution of dissolved methane, hydrology, abundance, biomass, and species composition of zooplankton were studied in the Gulf of Gdansk of the Baltic Sea in April and June 2021. In both months, the sampling area was characterized by the presence of a subsurface (19–36 nM) and near-bottom (109–180 nM) maximums. The relationship between the distribution of methane and the biomass of the copepods *Temora longicornis* in the thermocline depth was revealed.

**Леонов А.В., Зобкова М.В.**

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

leonov@ocean.ru)

**Окисление компонентов органического вещества в воде из разных районов Онежского озера: исследование по результатам длительных БПК-экспериментов**

**Leonov A.V., Zobkova M.V.**

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

**Oxidation of organic matter components in water from different regions of Lake Onega: the study based on the results of long-term BOD experiments**

Ключевые слова: биохимическое потребление, константы и скорости потребления  $O_2$ ; ОВ (автохтонное и аллохтонное); качество воды, Онежское озеро

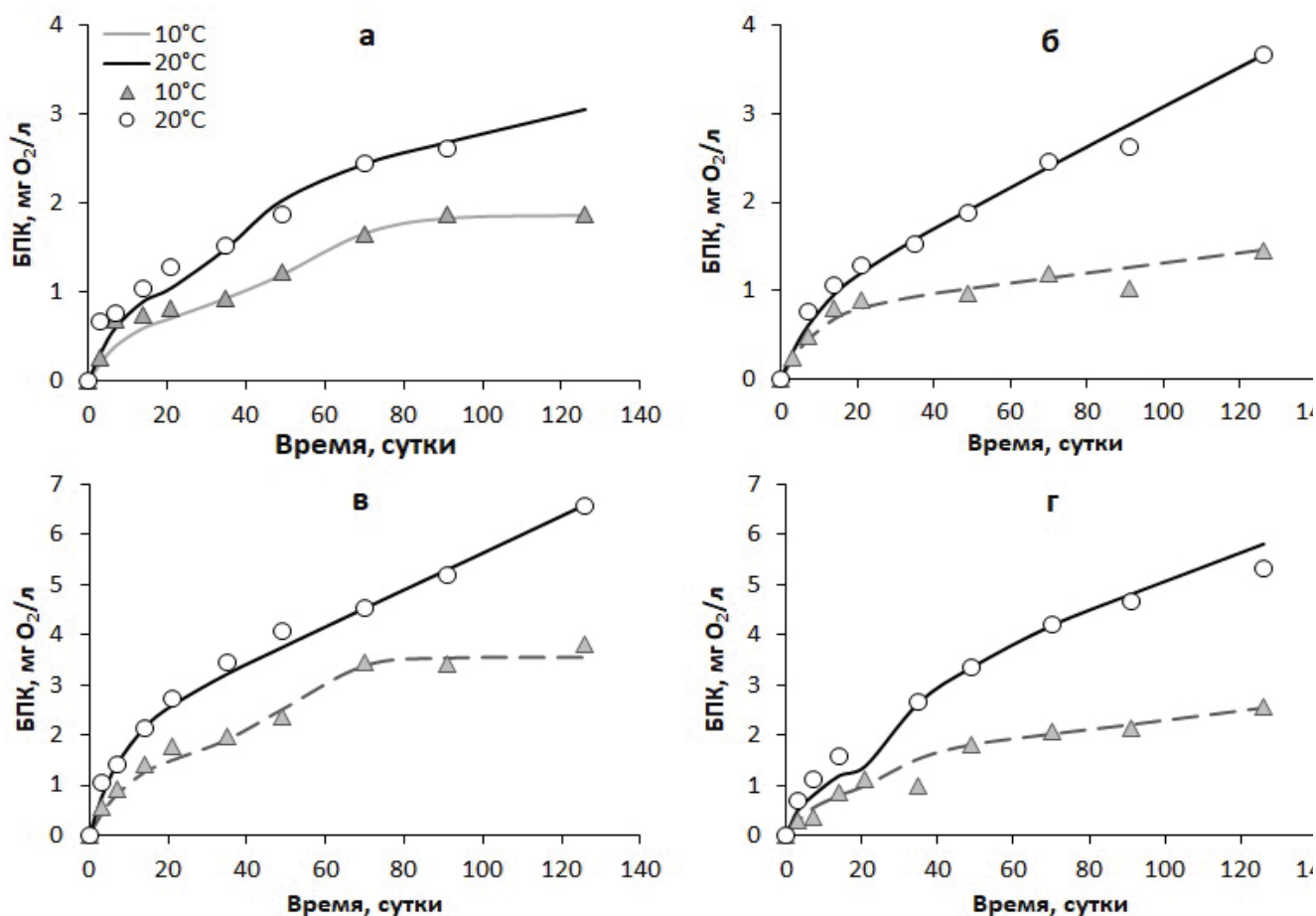
В разные сезоны 2013–2017 гг. исследованы окисления компонентов органического веществ (ОВ) при 20 и 10°C в воде из разных районов Онежского озера (Центральный плес, губы Петрозаводская, Кондопожская, Пухтинская, устье р. Шуя) на основе длительных БПК-экспериментов. В них зафиксировано развитие БПК с двумя-тремя стадиями. Между значениями кинетических параметров БПК и концентрациями компонентов ОВ выявлены взаимосвязи, характеризуемые значениями  $R^2 = 0.6–1.0$ .

Состав и содержание компонентов ОВ обычно используют для оценки состояния водных ресурсов, которое зависит от трофности и гумусности вод, интенсивности продукционно-деструкционных процессов, речного стока, антропогенного влияния. Исследования состава и содержания компонентов ОВ в водах из разных районов Онежского озера проводились на основе длительных БПК-экспериментов (126 суток). При оценке мультистадийного развития БПК с помощью формально-кинетического анализа данных экспериментов были получены значения кинетических параметров разных стадий процесса. Задача данного исследования состояла: в характеристике особенностей окисления разных по лабильности компонентов ОВ по значениям кинетических параметров БПК на выделенных стадиях (I-я, II-я и линейная), в выявлении взаимосвязей и соответствия значений кинетических параметров БПК концентрациям фракций ОВ для разных сезонов и районов озера с разным качеством воды.

Всего в этой серии было выполнено по 35 экспериментов при 20 и 10°C, количество экспериментов в зимний, весенний, летний и осенний периоды составило соответственно 9, 13, 5 и 8 (или 25.7, 37.1, 14.3 и 22.9%). Наиболее встречаемые типы БПК-кривых: при 20°C – EAL (13 или 37.1%), AL (7 – 20.0%), EA и AAL (по 4 – 11.4%), и при 10°C – EL (11 – 31.4%), AL и EAL (по 8 раз – 22.8%). Общее количество экспериментов этой серии при



20 и 10 °С с водой из Центрального плеса (ЦП) – по 9, из Кондопожской губы (КГ) – по 4, из Пухтинской губы (ПхГ) – по 3, из Петрозаводской губы (ПГ) – по 9 и из устья р. Шуи (РШ) - по 10.



(а): 20°C – EAL:  $BPK=0.89 (1 - e^{-0.130 t}) + 2.72 \cdot 10^{-3} (e^{0.139 t} - 1) / (1 + 0.00328 \cdot e^{0.139 t}) + 0.0106 t$

10°C – EA:  $BPK = 0.83 (1 - e^{-0.0931 t}) + 0.00636 (e^{0.0929 t} - 1) / (1 + 0.00612 \cdot e^{0.0929 t})$

(в): 20°C – EL:  $BPK=1.95 (1 - e^{-0.130 t}) + 0.0368 t$

10°C – EA:  $BPK= 1.80 (1 - e^{-0.0876 t}) + 0.00312 (e^{0.123 t} - 1) / (1 + 0.00177 \cdot e^{0.123 t})$

(б): 20°C – EL:  $BPK=0.80 (1 - e^{-0.115 t}) + 0.0228 t$

10°C – EL:  $BPK = 0.75 (1 - e^{-0.111 t}) + 0.0056 t$

(г): 20°C – EAL:  $BPK=1.50 (1 - e^{-0.103 t}) + 0.00391 (e^{0.119 t} - 0.055 \cdot e^{0.119 t}) + 0.0286 t$

10°C – EL:  $BPK = 0.79 (1 - e^{-0.139 t}) + 0.000576 (e^{0.226 t} - 1) / (1 + 0.00101 \cdot e^{0.226 t}) + 0.00935 t$

Рис. 1. Развитие BPK в экспериментах при 20 и 10 °С с водой из разных районов Онежского озера – ЦП (а), ПХ (б), КГ (в), ПГ (г) – весна 2013 г. (под рисунками – уравнения BPK-кривых)

Кривые BPK, построенные по кинетическим уравнениям, и данные экспериментов (точки) с весенней водой из ЦП, ПхГ и КГ (из горизонта 1 м) и ПГ (из разных горизонтов – от 1 м до дна) показаны на рис. 1.



Рис. 2. Средние концентрации компонентов ОВ в районах Онежского озера

Вывод по средним оценкам концентраций ОВ (рис. 2):

1. средние оценки содержания АвтОВ в водах ЦП, ПхГ и КГ близки и составляют 35–37%, а в РШ и ПГ 23–30%, оценки содержания АллОВ в водах ЦП, ПхГ и КГ – 63–65%, а в РШ и ПГ – 70–77%.

2. средние для районов Онежского озера концентрации ОВ (мг С/л) составляют: в водах РШ – 15.7, ПГ – 9.9, КГ – 7.6, ПхГ – 7.6, ЦП – 6.6, и они совпадают с оценкой снижения качества воды в акваториях в следующей последовательности: ЦП – КГ – ПхГ – ПГ – РШ.

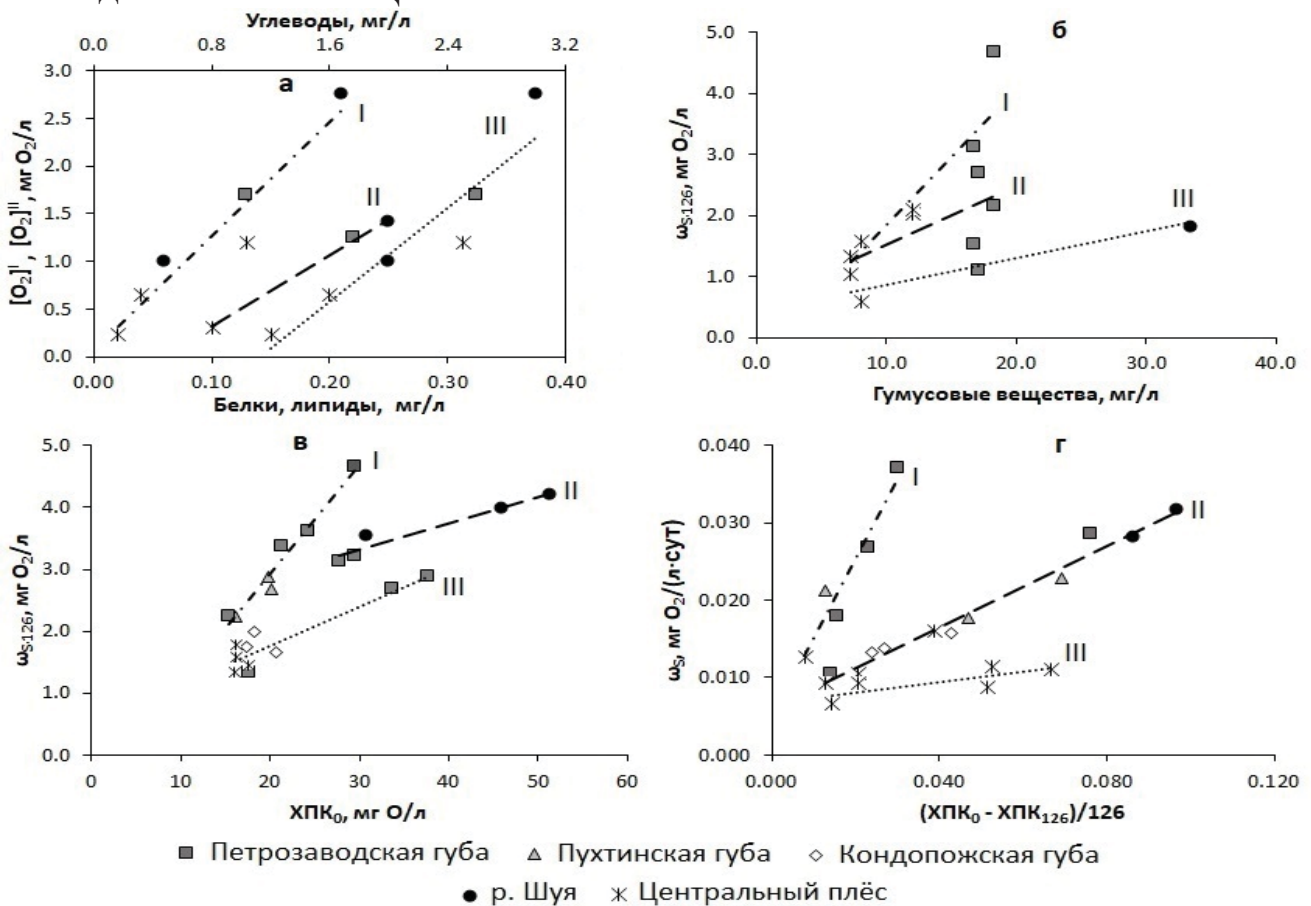


Рис. 3. Соответствие показателей ОВ и кинетических параметров БПК: (а) –

зависимости I – III между начальными концентрациями лабильных компонентов ОВ (Б – белки, Л – липиды и У – свободные углеводы) и потреблением  $O_2$  на I-й и II-й стадиях; (б) – зависимости I–III между содержанием ГВ и общим потреблением  $O_2$  на линейной стадии ( $\omega_S \cdot 126$ ) при разных температурах; (в) – зависимости I–III между исходными значениями  $XPK_0$  и общим потреблением  $O_2$  на линейной стадии  $\omega_S \cdot 126$ ; (г) – зависимости I–III между скоростями изменения условно «стойких» компонентов ОВ ( $[XPK_0 - XPK_{126}]/126$ ) и потребления  $O_2$  на линейной стадии ( $\omega_S 126$ ).

Между всеми параметрами наблюдается тесная связь (рис. 3), а сами зависимости подтверждают постепенное окисление различных органических соединений: на I-й стадии (первые несколько суток) окисляются углеводы и белки, на II-й – липиды, а на линейной – ГВ, при этом полного окисления этих веществ за время эксперимента не происходит. Также на рис.3б-г, можно выделить 3 группы точек: 1 – олигогумусный ЦП и ПхГ; 2 – ПГ, на качество воды которой влияют озерные и речные воды; 3 – участок устья мезополигумусной РШ. На рис. 3б видно, что общее потребление  $O_2$  на линейной стадии при окислении ГВ в некоторых случаях достаточно велико, хотя известно, что они трудноокисляемые соединения. Это привело к мнению, что помимо них происходит окисление и еще взвешенной формы ОВ, которая окисляется медленнее растворенной. Для проверки данной теории были построены графики зависимости между содержанием взвешенного вещества и общим потреблением  $O_2$  на линейной стадии при разных температурах (рис. 4).

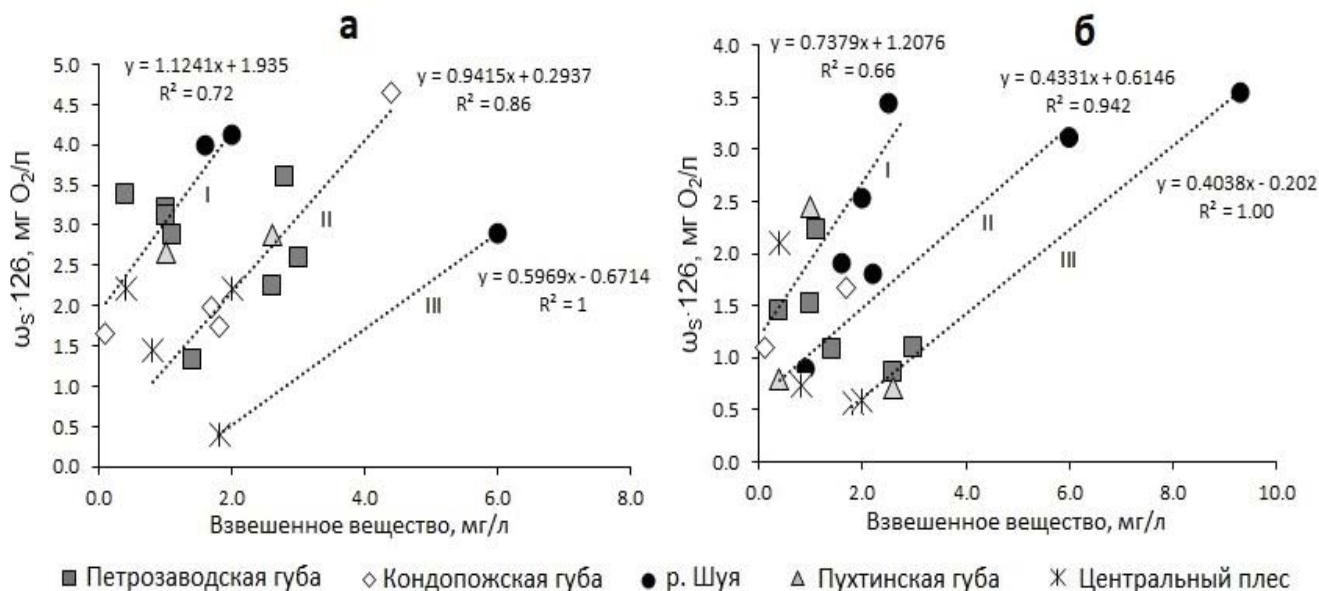


Рис. 4. Зависимости между исходными концентрациями взвешенного вещества (РМ) и общим потреблением  $O_2$  на линейной стадии ( $\omega_S \cdot 126$ ) в водах из разных районов Онежского озера: (а) – 20°C, (б) – 10°C.

Особенности связей на рис. 4: Зависимость I – при 20 и 10°C (з, л–2013, 2016, в, о–2016, 2017) по средним концентрациям ОВ выделено три группы: - 1) верхняя часть – вода из горизонта 1 м, высокие значения ОВ ( $XPK_0 = 48.6$ ,  $PO = 22.6$ ,  $TOC = 17.5$ ): при 20°C – РШ (з–2013, 2016), РМ – 1.6–2.0 (1.8),  $\omega_S \cdot 126 = 3.99–4.11$  (4.04); при 10°C – РШ (л–2013, 2013, з–2016) – высокое РМ – 2.0–2.5 (2.3) и  $\omega_S \cdot 126 = 3.44–2.53$  (2.99); - 2) средняя часть – средние значения ОВ ( $XPK_0 = 25.7$ ,  $PO = 11.5$ ,  $TOC = 9.9$ ), ПГ (з–2013, 2017, в/о–2016) и ПхГ (л–2013): при 20°C – РМ (0.4–1.1, ср. 1.0) и  $\omega_S \cdot 126$  (3.38–2.67, ср.3.05); при 10 °C -  $\omega_S \cdot 126$  (1.45-2.44, ср. 1.84) (при 20 и 10°C – выше для ПГ – з–2013, 2017 – отбор от 1 м до дна), другие пробы – из 1 м; - 3) нижняя часть – низкие значения ОВ ( $XPK_0 = 18.0$ ,  $PO = 8.3$ ,  $TOC = 7.3$ ) вода КГ (з–2013), ПхГ (о–2013) и ЦП (з-2017): при 20°C – РМ в воде ЦП и ПхГ – 0.4, а КГ – РМ = 0;  $\omega_S \cdot 126 = 2.23-1.66$ , ср.2.04 (при 10°C:  $\omega_S \cdot 126 = 2.10–0.79$ , ср. 1.33 (вода ЦП и ПхГ – из 1 м, КГ – из слоя – от 1 м до дна).

## Выводы

По средним параметрам БПК: 1. отличия в средних значениях БПК параметров I-й стадии по районам связаны с разным содержанием лабильных ОВ и аллохтонного ОВ; 2. в средних скоростях окисления ОВ на линейных стадиях по разным районам отличий нет;

По конкретным наблюдениям: между разными лабильными компонентами ОВ и параметрами кинетики БПК есть четкие взаимосвязи ( $R^2 = 0.66–1.00$ ), которые подтверждают поэтапное окисление компонентов ОВ (I-я стадия – углеводы, II-я – липиды и белки, линейная – ГВ).

Для линейных стадий: скорость потребления  $O_2$  повышается с ростом скорости изменения условно «стойких» компонентов ОВ [ $XPK_0–XPK_{126}$ ]/126. Скорости изменения ГВ (относятся к «стойким»), крайне малы и слабо меняются по сезонам года. Очевидно, что изменения связаны с влиянием взвешенных ОВ, которые выше в водоемах с выраженным трофическим статусом и играют важную роль при трансформации компонентов ОВ;

По взвешенным компонентам ОВ: связи между потреблением  $O_2$  на линейной стадии и исходным содержанием взвешенных веществ определяются: их содержанием, типом исследуемых вод в отдельных районах озера (качество воды снижается в ряду ЦП – КГ – ПхГ – ПГ – РШ), сезоном отбора проб воды (режимы (1) или (2)), температурой опытов.

In different seasons 2013–2017, oxidation of OM components at 20 and 10°C in water from different regions of Lake Onego (Central Part, Petrozavodsk, Kondopoga and Pukhta Bays, mouth of the Shuya River) was studied on the basis of long-term BOD-experiments. The BOD development with two/three stages was recorded. Relationships between values of kinetic BOD parameters and OM contents were characterized by the values of  $R^2 = 0.6–1.0$ .

**Леонов А.В., Семеняк Л.В., Чичерина О.В.**

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

**Роль атмосферного азота в питании водорослей**

**Cyanophytes в экосистеме Каспийского моря: оценка с помощью CNPSi-модели**

**Leonov A.V., Semeniak L.V., Chicherina O.V.**

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

**Role of atmospheric nitrogen as a nutrient source for**

**Cyanophytes algae in the Caspian Sea Ecosystem: assessment by means of CNPSi-model**

Ключевые слова: Cyanophytes, N-фиксация, отношения  $N_m/DIP$ , запас  $N_{tot}$

С помощью CNPSi-модели оценено влияние фиксации растворенного в воде атмосферного  $N_2$  водорослями Cyanophytes на динамику концентраций биогенных веществ в разных районах моря. Такое исследование необходимо для понимания значимости процессов, которые еще не учитывались, при моделировании динамики экосистемы Каспийского моря.

Для океанических и морских акваторий характерен дефицит биогенных веществ (БВ), содержащих растворенные в воде формы N. К дефициту БВ в морской среде хорошо приспособлена группа синезеленого планктона (отдел Cyanophytes) [1, 2]. Зоны их обитания – открытые океанические олиготрофные воды тропиков и субтропиков с дефицитом N, воды эстуариев, рифов, морских микробных матов в сообществах мангровых зарослей. Выявлена тесная взаимосвязь между «цветением» Cyanophytes и общим отношением (по весу)  $N:P < 20$  в природных водах [2]. Каспийское море служит примером акватории с дефицитом минеральных форм N ( $N_m$ ). Cyanophytes в водах Каспия представлены доминирующими пресноводными и солоноватоводно-пресноводными видами [3] (*Anabaena bergi* f. *minor*, *Nodularia spumigena*, *N. harvegana* и др. [4]), они – N-фиксаторы, обитают в эстуариях и прибрежных зонах морей, где освещенность и P лимитируют развитие фитопланктонных водорослей [2]. Значительные биомассы Cyanophytes образуются в Каспии при смешении пресных и соленых вод. По районам Каспия условия развития отдельных Cyanophytes определяются распределением солености воды и режимом температуры [3]. Систематизация экологической информации показала, что сообщество фитопланктона в Северном Каспии с 1960–1970 по 1986–1994 гг. изменилось – доля крупноклеточных диатомовых и зеленых водорослей снизилась с 20–70 до 1–25%, мелких видов Cyanophytes и зеленых возросла до 40%, а по биомассе составила 21% [5]. Cyanophytes обладают высокой приспособленностью к условиям среды для получения максимума биомассы и, в частности, потребления разных форм N (аммония, нитритов, нитратов,

некоторых органических соединений, а также фиксации растворенного в воде атмосферного  $N_2$  из верхнего 0–1 метрового слоя) [6].

CNPSi-модель использовалась ранее для исследования экосистемы Каспия [7], а в настоящее время – для оценки влияния процесса N-фиксации на динамику биогенных веществ (БВ). Три группы фитопланктона (F1, F2, F3) при росте своей биомассы потребляют минеральные формы N и P. Диатомовые (F1) также потребляют Si, а Цианобактерии (F2) – растворенный атмосферный  $N_2$ . В CNPSi-модели пул потребляемых соединений N группой Цианобактерии представлен уравнением:

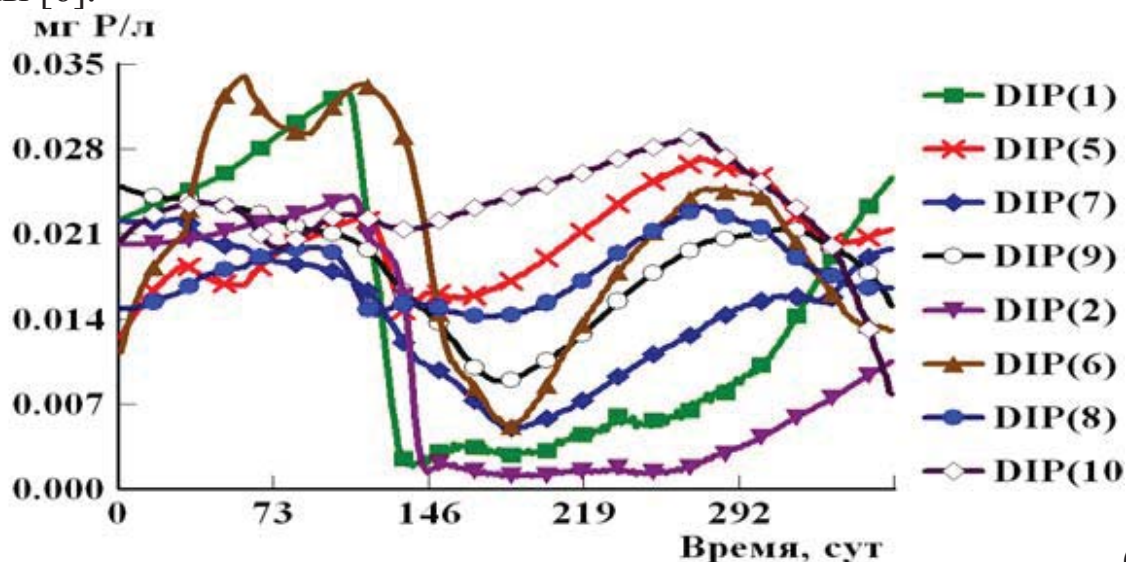
$$plF2N = d_{18} NH_4 + d_{19} NO_2 + d_{20} NO_3 + d_{21} DON + d_{187} N_2 + d_{193} UR,$$

где  $d_i$  – коэффициенты предпочтения в потреблении N-субстратов ( $\sum d_i = 1$ ). В варианте 1 (без учета N-фиксации) динамика биомассы F2 вычислялась при значениях коэффициентов:  $d_{18} = 0.2$ ,  $d_{19} = 0.05$ ,  $d_{20} = 0.7$ ,  $d_{21} = d_{187} = 0.0$ ,  $d_{193} = 0.05$ , а в варианте 2 (с учетом N-фиксации) значения коэффициентов принимались равными:  $d_{18} = 0.19$ ,  $d_{19} = 0.05$ ,  $d_{20} = 0.69$ ,  $d_{21} = 0.0$ ,  $d_{187} = 0.02$ ,  $d_{193} = 0.05$  ( $\sum d_i = 1$ ). Значение коэффициента  $d_{187} = 0.02$  было выбрано при сопоставлении расчетных значений N-фиксации с имеющимися в литературе оценками. Содержание  $N_2$  в воде вычисляется по эмпирической формуле в зависимости от значения температуры воды ( $T^\circ C$ ):  $N_2 = 22.33 * \exp(-0.0207 * T^\circ)$ .

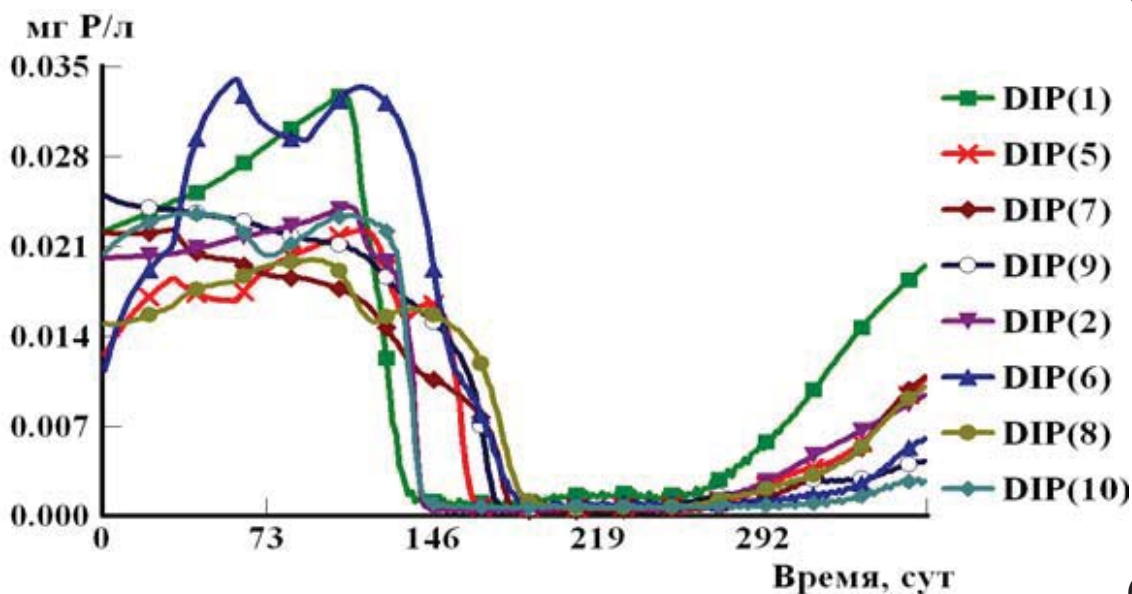
На рисунке показаны изменения в течение года концентраций DIP в западных и восточных районах Каспийского моря в вариантах 1 и 2 (соответственно без учета N-фиксации [7] и с учетом этого процесса с участием Цианобактерии). Показано, что в разных районах Каспия развитие фитопланктона лимитируется преимущественно содержанием N: средние за год отношения  $N_{общ}/P_{общ}$  (за счет содержания DON и ND) меняются в северных, средних и южных частях моря соответственно в пределах 27–40, 23–27 и 21–22 [7]. Однако реально условия лимитирования отражают низкие отношения минеральных N и P ( $N_M/DIP$ ): они в средней и южной частях моря в летне-осенний период в пределах 1.9–2.7 и 0.8–1.2 (при содержании  $N_M$  всего 5–6 мкг N/л). В северной части моря (районы 1 и 2) под влиянием стока Волги и Урала эти отношения выше (7.8 и 8.4). Значения  $N_M/DIP$  при развитии с участием Цианобактерии N-фиксации (табл. 1) резко меняются в разные периоды года (особенно с мая по июль) при малом содержании БВ, отражая условия лимитирования фитопланктона N и P (как совместно, так и по отдельности). Содержание  $N_2$  в воде с января до середины марта и в ноябре–декабре составляет 18–22 мг N/л, в мае–июле падает до 13–16 мг N/л. Потребление БВ за год Цианобактерии в западных и восточных районах увеличивается при N-фиксации: соответственно форм N – в 2.2–4.9 и в 1.7–3.9 раз, форм P – в 4.7–9.3 и 1.9–10.0 раз, с повышенным потреблением в районах 5 (западная часть моря) и 8 (восточная часть).

Наибольшие значения N-фиксации в северных районах приходятся на май, в средней части моря – на июнь–август, а в южной - и на май (табл. 2).

Наибольшие скорости N-фиксации в Каспии, пересчитанные от исходных данных (табл. 2) с учетом толщины прогрева вод в размерность мг N/(м<sup>2</sup>×сут) для характеристики «цветения» *Cyanophites*, составили: в районах 1, 4, 5, 7 и 9 соответственно 48.4, 48.4 (май), 60.0 (июнь), 54.9 (июль), 60.0 (июнь); в восточных районах 2, 3, 6, 8 и 10 – 41.9, 35.5 (май), 103.2 (июль), 56.7 (июнь) и 119.4 (май). Эти скорости сопоставимы со значениями N-фиксации при «цветении» *Cyanophites*: 23 и 10–50 мг N/(м<sup>2</sup>×сут) – осень 1996 г., юго-запад севера Атлантики и ее тропические районы [6].



(а)



(б)

Рисунок. Расчетная динамика концентраций растворенного неорганического Р (DIP) в Каспийском море: в западных районах 1, 5, 7, 9; и в восточных районах 2, 6, 8, 10: (а) без N-фиксации, (б) – с ее учетом.

Расчетная скорость N-фиксации для западных и восточных районов Каспийского моря составляет 1.198 и 1.236 (для моря в целом – 2.434) Тг N/год (табл. 2). Эта оценка для Каспийского моря ниже значения глобальной фиксации атмосферного N<sub>2</sub> в морских экосистемах (10 Тг N/год) [6], но близка низкому значению N-фиксации 1.5 Тг N/год для района

Северной Атлантики, где развитие фитопланктона лимитируется низкими концентрациями фосфатов [8].

Таблица 1. Значения отношений  $N_m/DIP$  в водах Каспийского моря (перед и над чертой – районы запада, за и под чертой – востока)

Месяц	Районы Каспийского моря в разных его частях				
	северная часть		средняя часть		южная
	1 / 2	4 / 3	5 / 6	7 / 8	9 / 10
I – IV	<u>8.1–11.8</u>	<u>6.4–7.1</u>	<u>3.5–5.1</u>	<u>2.4–3.7</u>	<u>1.7–2.1</u>
	5.2–10.4	4.8–9.9	3.9–5.2	2.7–3.5	2.0–0.4
V	<u>12.1–78</u>	<u>3.6–19.4</u>	<u>0.6–4.1</u>	<u>1.1–3.2</u>	<u>0.8–1.5</u>
	10.7–166	10.3–239	3.5–5.1	0.5–0.6	0.3–8.2
VI	<u>54–30.0</u>	<u>19.9–24.1</u>	<u>0.8–11.2</u>	<u>0.9–2.0</u>	<u>0.8–6.1</u>
	83–40.1	151–66.7	2.4–3.8	0.5–0.8	11.0–10.9
VII	<u>19.9–10.0</u>	<u>24.8–14.6</u>	<u>12.6–9.8</u>	<u>21.3–15.9</u>	<u>18.7–13.1</u>
	32.5–21.7	58.2–34.9	14.7–13.7	5.1–12.0	9.9–7.4
VIII–XII	<u>21.6–15.6</u>	<u>24.7–11.4</u>	<u>8.5–14.0</u>	<u>11.8–15.1</u>	<u>6.6–18.9</u>
	43.6–15.0	55.7–15.8	8.3–15.9	9.9–14.1	8.9–35.0

Таблица 2. Значения N-фиксации Cyanophytes для отдельных месяцев (с мая по декабрь) по районам 1–10 Каспийского моря

Районы	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	NФ, Тг N/год
	Западные районы ( $10^9$ г N/( $m^3 \times$ мес); ( $T = 10^{12}$ г))								
1	40.8	28.0	15.5	20.1	14.1	2.0	0.1	–	0.121
4	27.5	15.5	7.1	8.6	5.8	0.4	0.1	0.01	0.065
5	8.7	188.3	67.3	67.6	36.2	4.9	0.2	0.04	0.373
7	–	49.8	65.8	47.4	23.3	4.8	0.2	0.05	0.191
9	0.5	153.6	127.9	114.0	40.9	9.3	1.1	0.3	0.448
Восточные районы ( $10^9$ г N/( $m^3 \times$ мес); ( $T = 10^{12}$ г))									$\Sigma=1.198$
2	25.6	12.6	7.0	7.1	4.1	0.4	0.02	–	0.057
3	26.9	11.1	6.6	7.2	4.4	0.4	0.03	–	0.057
6	0.3	17.3	59.3	52.6	28.7	8.2	2.0	0.1	0.168
8	1.9	77.3	74.4	68.5	32.2	5.1	0.3	0.1	0.260
10	242.8*	115.0	114.3	116.2	67.8	29.0	9.0	1.3	0.694
Примечание: *суммарно за IV и V месяцы.									$\Sigma=1.236$

Проверка значений концентрации  $N_{tot}$  показала, что при развитии N-фиксации значения нижних пределов  $N_{tot}$  в водах разных районов Каспия не менялись, а увеличились во всех районах значения верхних пределов  $N_{tot}$  – в западных районах 1, 4, 5, 7 и 9 соответственно на 12.8, 11.5, 15.8, 6.7 и 13.3%, (среднее 12.0%), и в восточных районах 2, 3, 6, 8 и 10 – на 13.3, 14.3, 4.0, 14.3 и 12.5% (среднее 11.7%). За счет интенсификации процессов развития биомассы Cyanophytes в водах западной и восточной части моря увеличились верхние пределы содержания DOC (соответственно на 12.1 и



10.8%), DON (на 15.4 и 11.5%), PD (28.1 и 15.7%). Исследование показало, что процесс N-фиксации Цианобактерий - важный естественный источник N для экосистемы Каспийского моря, который регулирует процессы формирования биомасс и внутренние потоки трансформации БВ в морской среде.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Практическая гидробиология / Под ред. В.Д.Федорова, В.И.Капкова. М.: Изд-во «ПИМ», 2006. 367 с.
2. Paerl H.W. Physical-chemical constraints on cyanobacterial growth in the Oceans. In «Marine Cyanobacteria» / Bull. de Institute oceanographique. Monaco. 1999. V. 19. P. 319–349.
3. Каспийское море. Фауна и биологическая продуктивность. М.: Наука. 1985. С. 23–55.
4. Салманов М.А. Экология и биологическая продуктивность Каспийского моря. Баку: Полигр.-изд. Центр, 1999. 400 с.
5. Чичерина О.В., Леонов А.В., Фащук Д.Я. Географо-экологический портрет Каспийского моря и современные тенденции изменений его экосистемы // Водные ресурсы. 2004. Т. 31. № 3. С. 299–317.
6. Capone D.G., Carpenter E.J. Nitrogen fixation by marine cyanobacteria and global perspectives. In «Marine Cyanobacteria» // Bull. de Institute oceanographique. Monaco. 1999. V. 19. P. 235–256.
7. Леонов А.В., Чичерина О.В. Развитие биомасс и формирование продукции микроорганизмов низших трофических уровней в экосистеме Каспийского моря: анализ результатов математического моделирования // Водные ресурсы. 2009. Т. 36. № 2. С. 189–210.
8. Landolfi A.W., Koeve H., Dietze P., Oschlies A. A new perspectives on environmental controls of marine nitrogen fixation // Geophys. Res. Lett. 2015. V. 42. P. 4482–4489.

Using the CNSi-model, the influence of fixation of atmospheric N<sub>2</sub> dissolved in water by Cyanophytes algae on the dynamics of nutrients in the Caspian Sea was estimated. Such a study is necessary to understand the significance of processes that have not yet been taken into account at modeling the dynamics of the Caspian Sea Ecosystem.

**Леонова Г.А.<sup>1</sup>, Мальцев А.Е.<sup>1</sup>, Суслова М.Ю.<sup>2</sup>,  
Бычинкий В.А.<sup>3</sup>, Кривоногов С.К.<sup>1</sup>, Бобров В.А.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, e-mail: leonova@igm.nsc.ru; <sup>2</sup>Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск, <sup>3</sup>Институт геохимии им. Виноградова СО РАН, г. Иркутск)

**Геохимия пресноводного диагенеза озерно-болотных  
отложений Восточного Прибайкалья (на примере озера  
Котокель и верхового болота Дулиха)**

**Leonova G.A.<sup>1</sup>, Maltsev A.E.<sup>1</sup>, Suslova M.Yu.<sup>2</sup>, Bychinskiy V.A.<sup>3</sup>,  
Krivonogov S.K.<sup>1</sup>, Bobrov V.A.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, <sup>2</sup>Limnological Institute SB RAS, Irkutsk, <sup>3</sup>Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk)

**Geochemistry of freshwater diagenesis of lacustrine-bog  
sediments of the Eastern Cisbaikalia (on the example of Lake  
Kotokel and the raised bog of Dulikha)**

Ключевые слова: пресноводный диагенез, озерно-болотные отложения, сульфатредукция, трансформация поровых вод, аутигенные минералы

Для исследованных озерно-болотных отложений установлена развитая стадия восстановительного пресноводного (бессульфатного) диагенеза. Увеличение с глубиной концентраций  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  в поровых водах приводит к их трансформации и является отражением деструкции органического вещества в диагенезе. В процессе бактериальной сульфатредукции в отложениях оз. Котокель идет образование аутигенного пирита, в торфянике Дулиха пирит не образуется. В верхних интервалах торфа (0–50 см) обнаружены аутигенные оксиды железа в виде корок и псевдоморфоз по растительным остаткам.

Вопрос о диагенетических процессах, протекающих в малых пресноводных озерах и верховых болотах, все больше привлекает внимание исследователей из-за слабой изученности. Это тем более актуально, так как в данной области все еще много аспектов, требующих уточнения и дополнения [1–8]. В озерно-болотных отложениях с высоким содержанием органического вещества (ОВ), согласно классификации Логвиненко Н.В. [9], реализуется пресноводный восстановительный бессульфатный диагенез, поскольку в пресных озерных и болотных водах существует недостаток сульфат-иона ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Основными геохимическими индикаторами диагенеза являются: процессы бактериальной сульфатредукции [10]; распределение элементов с переменной валентностью (Fe, Mn), отражающих изменение окислительно-восстановительных условий [6]; трансформация химического состава поровых вод [95]; аутигенные минералы (в первую очередь, пирит).

*Объекты исследования.* Оз. Котокель находится в гольцово-таежной горной ландшафтной зоне Восточного Прибайкалья и занимает большую часть Котокельской впадины на юго-восточном побережье Байкала. В сентябре 2012 г. в центральной части оз. Котокель вибрационным методом с помощью бурильной установки пробурена скважина и получен непрерывный керн длиной 14.5 м (координаты бурения – 52°79'50" с.ш., 108°13'39" в.д.).

Болото Дулиха расположено на Танхойской равнине на юго-восточном побережье Байкала. Равнина ограничена береговой линией Байкала с севера и хребтом Хамар-Дабан с юга. В 2011 г. проведено бурение торфяника Дулиха (координаты бурения: 51° 29' 39" с.ш., 104° 52' 46" в.д) и получен непрерывный керн длиной 4.0 м. Бурение озерно-болотных отложений было проведено совместно с Институтом геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

*Бактериальная сульфатредукция* реализуется сульфатредуцирующими бактериями (СРБ) и исследуются методом изотопного анализа серы [7, 11]. При восстановлении сульфат-ионов сульфатредуцирующими бактериями в поровых водах разреза отложений оз. Котокель выявлено одновременное понижение концентрации  $SO_4^{2-}$  и величин Eh, рост восстановленных форм S (табл. 1). Низкое содержание  $SO_4^{2-}$  в озерных водах является сдерживающим фактором развития интенсивных процессов сульфатредукции.

Таблица 1. Изменение изотопного состава сульфат-ионов поровых вод и пирита в 400-см интервале сапропеля оз. Котокель

Горизонт, см	C <sub>орг</sub> , %	S <sub>общ</sub> , %	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	S (II), % от S <sub>общ</sub>	δ <sup>34</sup> S, ‰	
					сульфат- ион	пирит
0–10	26.08	1.87	3.7	37.4	+18.7	–27.0
50–60	28.57	2.00	3.5	78.2	+19.1	–24.2
250–260	30.55	2.35	1.3	62.1	+24.2	–20.6
300–310	30.99	1.69	0.5	77.5	+29.7	–18.1
390–400	30.35	1.99	0.2	79.0	+29.3	–17.4

О степени микробиологической деструкции органического вещества озерно-болотных отложений в диагенезе судят по изменению изотопного состава углерода (табл. 2). Установлено облегчение δ<sup>13</sup>C по глубине разрезов отложений с –21.0‰ до –34.2‰, которое является следствием изотопного фракционирования в результате деятельности микроорганизмов, продуктами жизнедеятельности которых является углекислый газ и метан с легким δ<sup>13</sup>C.

В торфянике Дулиха СРБ были обнаружены только в подстиляющих торф органоминеральных и минеральных отложениях (450–520 см). Мы предполагаем, что наличие СРБ именно в этих интервалах свидетельствует

о максимальной степени деструкции ОВ, так как СРБ способны использовать только низкомолекулярное ОВ (ацетат, лактат, пируват), прошедшее предварительную деградацию сложных органических молекул, катализируемую другими группами микроорганизмов [12]. Кислые условия среды (рН = 3.2–4.4) в торфяных отложениях также не способствуют развитию СРБ [10]. Рост значений рН до 5.6–6.7 в органоминеральных и минеральных отложениях торфяника Дулиха благоприятно сказывается на развитии СРБ.

Таблица 2. Распределение изотопного состава углерода  $\delta^{13}\text{C}$  по глубине разрезов озерно-болотных отложений Восточного Прибайкалья

Озеро Котокель		Торфяник Дулиха	
Горизонт, см	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	Горизонт, см	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰
0–10	–21.0	0–5	–23.1
50–60	–24.7	10–15	–26.8
250–260	–26.5	25–30	–26.5
300–310	–31.4	95–100	–28.0
600–610	–34.2	250–255	–29.3
800–810	–30.8	400–405	–29.0

Полученные данные по формам серы в исследованных озерно-болотных отложениях показали, что с глубиной начинает доминировать S (II), т.е. ее восстановленные соединения (сера в составе сульфидов Fe,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.). В верхних, менее восстановленных интервалах отложений (особенно в торфе), там, где процессы сульфатредукции менее интенсивны или менее продолжительны по времени, чем в более глубоких участках отложений, преобладающей формой серы является S (IV) (рисунок).

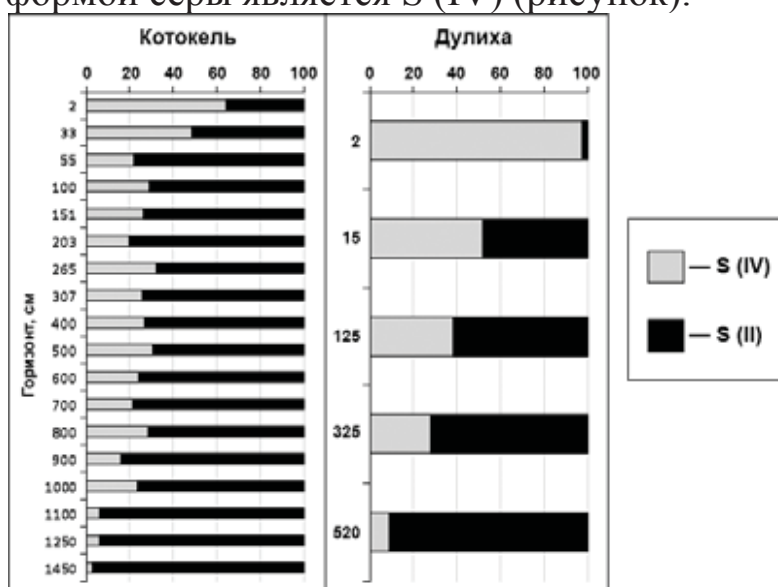


Рисунок. Формы S в отложениях оз. Котокель и торфянике Дулиха.

*Трансформация химического состава поровых вод.* По глубине разрезов озерно-болотных отложений наблюдается рост минерализации поровых вод

(ПВ), увеличение концентраций  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , уменьшение  $\text{SO}_4^{2-}$ , что объясняется возрастанием степени микробиологической деструкции ОВ. В диагенезе при выщелачивании минеральной части отложений в ПВ извлекаются щелочные и щелочноземельные металлы, но вследствие катионного обмена ионы  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  частично переходят в поглощающий комплекс отложений, вытесняя из него  $\text{Ca}^{2+}$ , который и накапливается в поровых водах согласно [5]. Смена окислительных условий в озерных водах на восстановительные в ПВ приводит к восстановлению окисленных формы Fe (III), Mn (IV) до подвижных форм Fe (II), Mn (II) и их миграции в поровый раствор из твердой фазы осадка.

*Аутигенные минералы.* В диагенезе при смене окислительно-восстановительных условий в процессе разложения ОВ изменяются физико-химические свойства поровых вод, что влияет на распределение химических элементов, имеющих переменную валентность – в первую очередь Fe, Mn и S. Падение концентраций  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в центральной части разреза оз. Котокель маркирует начало активного процесса сульфатредукции с участием СРБ, при котором  $\text{SO}_4^{2-}$  восстанавливается до  $\text{H}_2\text{S}$  и связывается с  $\text{Fe}^{2+}$  с образованием пирита. В диагенезе в поровых водах увеличиваются концентрации  $\text{Mn}^{2+}$ , который по градиенту концентраций поступает в верхние интервалы разреза, где и накапливается. В условиях высоких концентраций  $\text{Mn}^{2+}$  и активной деструкции ОВ при низких значениях Eh в верхних интервалах отложений оз. Котокель становится возможным образование родохрозита [5].

В торфянике Дудиха СРБ обнаружены только в нижних интервалах разреза в подстилающих торф органо-минеральных и минеральных отложениях. Мы предполагаем, что СРБ в торфяных отложениях способны использовать только низкомолекулярное ОВ (ацетат, лактат, пируват и др.). В торфянике Дулиха аутигенный пирит не выявлен, обнаруженная S (II), вероятно, находится в составе  $\text{H}_2\text{S}$  и органического вещества. В верхних интервалах торфяника (0–50 см) активно развиваются железоокисляющие (Fe-OX) и марганцеокисляющие бактерии (Mn-OX), участвующие в процессах окисления  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{Mn}^{4+}$  из растворенных соединений при участии кислорода. Под данным СЭМ) в верхних интервалах торфяника Дулиха (0–50 см) обнаружено большое количество аутигенных частиц оксида железа в виде корок и псевдоморфоз по растительным остаткам, размерностью от 2 до 80 мкм согласно [8].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 11-05-00655 А, 19-05-00403 А, 21-55-53037 ГФЕН\_а. Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кокрятская Н.М., Шевченко В.П., Титова К.В., Вахрамеева В.А., Алиев

- Р.А., Григорьев В.А., Савельева Л.А., Максимов Ф.Е. Кузнецов В.Ю. Ранний диагенез донных осадков пресноводных озер острова Вайгач // Проблемы Арктики и Антарктики. 2020. Т. 66. № 4. С. 534–554.
2. Леонова Г.А., Мальцев А.Е., Меленевский В.Н., Мирошниченко Л.В., Кондратьева Л.М., Бобров В.А. Геохимия диагенеза органогенных осадков на примере малых озер юга Западной Сибири и Прибайкалья // Геохимия. 2018. № 4. С. 363–382.
3. Леонова Г.А., Мальцев А.Е., Бобров В.А., Меленевский В.Н., Бычинский В.А., Мирошниченко Л.В. Геохимия раннего диагенеза болотных отложений на примере голоценового разреза торфяника Дулиха (Восточное Прибайкалье) // Геология и геофизика 2021. DOI: 10.15372/GiG2021114
4. Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Бобров В.А., Кривоногов С.К. Геохимия сапропелей голоценовых разрезов малых озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья. Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2019. 444 с.
5. Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Мирошниченко Л.В., Кондратьева Л.М., Бобров В.А., Восель Ю.С., Заякина С.Б., Шавекин А.С., Кривоногов С.К. Геохимия поровых вод органоминеральных осадков оз. Котокель (Восточное Прибайкалье) и их трансформация в раннем диагенезе // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. 2019. №1. С. 71–85.
6. Титова К.В., Кокрятская Н.М. Распределение реакционноспособного железа в донных отложениях малых озер // Вестник Северного (Арктического) Федерального университета. 2013. № 2. С. 49–54.
7. Титова К.В., Кокрятская Н.М. Сульфатредукция в донных отложениях озера Святого (юг Архангельской области // Вестник ИрГТУ. 2014. № 1 (84). С. 52–56.
8. Leonova G.A., Maltsev A.E., Preis Yu.I., Miroshnichenko L.V.. Biogeochemistry of holocene peatlands in the baraba forest-steppe (southern West Siberia) // Applied Geochemistry. 2021. V. 124.
9. Логвиненко Н.В. Морская геология. Л.: Недра, 1980. 343 с.
10. Волков И.И. Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 272 с.
11. Леин А.Ю., Беляев Н.А., Кравчишина М.Д., Саввичев А.С. Изотопные мапкеры органического вещества на геохимическом барьере вода–осадок // ДАН. 2011. Т. 436. № 2. С. 228–232.
12. Иванов М.В., Каравайко Г.И. Геологическая микробиология // Микробиология. 2004. Т. 73. № 5. С. 581–597.

For the studied lacustrine-bog deposits, a developed stage of regenerative freshwater (sulfate-free) diagenesis was established. An increase with depth in the concentrations of  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  in pore waters leads to their metamorphization and is a reflection of the destruction of organic matter in diagenesis. In the process of bacterial sulfate reduction in the sediments of Lake. Authigenic pyrite is being formed in the Kotokel; pyrite is not formed in the Dulikha peat bog. In the upper intervals of the peat bog (0–50 cm), authigenic iron oxides were found in the form of crusts and pseudomorphs based on plant remains.

**Литвиненко И.В.<sup>1,2</sup>, Батова Г.И.<sup>1</sup>, Вишнеvская Н.Б.<sup>1</sup>,  
Дараган-Суцнова О.И.<sup>1</sup>, Короткова Т.А.<sup>1</sup>, Куршева А.В.<sup>1</sup>,  
Моргунова И.П.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>ФГБУ «ВНИИОкеангеология», г. Санкт-Петербург, e-mail: ivanlitvinenko@mail.ru;  
<sup>2</sup>СПбГУ, Институт Наук о Земле, г. Санкт-Петербург)

**Геохимия в жизни Веры Игоревны Петровой. Памяти  
ученого и человека.**

**Litvinenko I.V.<sup>1,2</sup>, Batova G.I.<sup>1</sup>, Vishnevskaiia N.B.<sup>1</sup>, Daragan-  
Sushchova O.I.<sup>1</sup>, Korotkova T.A.<sup>1</sup>, Kursheva A.V.<sup>1</sup>,  
Morgunova I.P.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>FSBI “VNIIOkeangeologia”, Saint-Petersburg; <sup>2</sup>SPbSU, Institute of Earth Sciences,  
Saint-Petersburg)

**Geochemistry in the life of Vera Igorevna Petrova. In memory  
of a scientist and a man**

Ключевые слова: Петрова Вера Игоревна, органическая геохимия, углеводородные молекулярные маркеры.

Петрова Вера Игоревна более 50-ти лет своей научной жизни посвятила органической геохимии. Приоритетным направлением ее научно-исследовательских идей и достижений являлось изучение углеводородных молекулярных маркеров в донных осадках и осадочных породах различных зон Мирового океана.

Научная жизнь Петровой Веры Игоревны была неразрывно связана с органической геохимией. Развитие методов жидкостной хроматографии, а затем и хромато-масс-спектрометрии, позволяющих проводить исследования на уровне хемофоссилий – ископаемых биомолекул, являющихся составной частью разновозрастных и разнофациальных осадков, пород и горючих ископаемых, являлось приоритетным направлением ее многолетней научной деятельности.

Вера Игоревна родилась 5 августа 1949 г. в городе Ленинграде. По окончании Ленинградского государственного Университета по специальности «химик» 8 октября 1981 г. Вера Игоревна поступила на работу в научно-исследовательский институт Арктики (НИИГА-ВНИИОкеангеология). В отличие от подавляющего большинства молодых специалистов, Вера Игоревна к окончанию ВУЗа имела 13 лет трудового стажа и достаточный опыт работы в коллективах кафедры неорганической химии Ленинградского технологического института целлюлозно-бумажной промышленности и Института высокомолекулярных соединений АН СССР. Все эти годы она специализировалась в области хроматографических методов анализа сложных органических соединений и участвовала в разработке ряда опытных образцов хроматографической аппаратуры, в

результате чего получила 3 авторских свидетельства.

Этот богатый опыт позволил Вере Игоревне, начав работу во ВНИИОкеангеология в должности старшего инженера отдела геологии и прогнозирования минеральных ресурсов Арктики и Мирового океана, довольно скоро выбрать главную область знаний для реализации своего исследовательского потенциала – геохимию органического вещества в донных осадках Мирового океана. Уже через 5 лет работы в институте В.И. Петрова защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности «Аналитическая химия» и «Геохимия». В работе над диссертацией Вера Игоревна применила как накопленный немалый опыт работы в области аналитической химии, так и результаты обработки и интерпретации собранных за это время материалов, что нашло отражение в актуальном исследовании на тему: «Определение полициклических аренов в осадках полярных зон Мирового океана методом высокоэффективной жидкостной хроматографии». Всего через три года после защиты кандидатской диссертации, в начале 1989 г. Вера Игоревна стала старшим научным сотрудником отдела геологии и нефтегазоносности Арктики и Мирового океана, а в 1993 г. возглавила лабораторию органической геохимии в составе отдела нефтегазоносности Арктики и Мирового океана.

Вера Игоревна Петрова принимала непосредственное участие во всем цикле научно-исследовательских работ: от сбора первичных полевых материалов в отечественных и международных научно-исследовательских экспедициях в различные районы Мирового океана, до проведения на самом высоком научном уровне аналитических работ и комплекса обработки и интерпретации полученных результатов.

Итогом этих многочисленных исследований стала докторская диссертация на тему: «Геохимия полициклических ароматических углеводородов в донных осадках Мирового океана», которую Вера Игоревна успешно защитила в 1999 г. Защита докторской диссертации, как и кандидатской, проходила по двум специальностям – «Геология морей и океанов» и «Геохимия» и была посвящена изучению закономерностей распределения полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях различных геоструктурных зон Мирового океана в контексте общих геохимических преобразований органического вещества. Также в работе рассматривались вопросы выявления индикаторных функций ПАУ как молекулярных маркеров при дальнейшей интерпретации в нефтегазопроисходительной геохимии и при эколого-геохимическом мониторинге акваторий.

Начиная с 2000 г. Вера Игоревна занималась изучением региональных особенностей органо-геохимических аномалий в донных отложениях акваторий как западно-арктического, так и восточно-арктического регионов с целью оценки нефтегенерационного потенциала и экологического



состояния изучаемых акваторий. Она являлась ответственным исполнителем ряда государственных заданий Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации посвященных данной тематике.

Ею были разработаны методология и структура органо-геохимического мониторинга донных отложений, изложены результаты исследований органического вещества арктического шельфа на трансрегиональном, региональном и локальном уровнях. Изучены факторы, контролирующие формирование углеводородного (УВ) фона донных осадков, выявлены характерные признаки техногенного и эпигенетического влияния на состав УВ отложений.

Наряду с этим Вера Игоревна принимала активное участие в международных проектах ВНИИОкеангеология. В рамках программы «Углеводородный мониторинг Антарктиды», организованной Британской Антарктической Службой (Кембридж, Великобритания), под руководством Веры Игоревны лаборатория прошла интеркалибровку. Кроме этого, она являлась одним из экспертов международной рабочей группы АМАП (АМАР – Arctic Monitoring Assessment Programme – программы по арктическому мониторингу и оценке состояния региона с точки зрения загрязнения и изменения климата), в рамках сотрудничества с которой в 2005 г. была проведена интеркалибровка в ходе подготовки к «АМАР 2007. Oil and Gas Assessment Report» [1, 2].

С 2006 г. в рамках международного сотрудничества с Институтом морских исследований (IMR, Берген, Норвегия) Петрова В.И. была руководителем российской рабочей группы. В ходе многолетней работы были проведены исследования как на базе норвежского института, так и в лаборатории органической геохимии ВНИИО. В задачи проекта входило изучение особенностей распределения и состава молекулярных маркеров в донных осадках, в т.ч. зон покмарков баренцевоморского региона. Научные результаты были опубликованы в ряде работ [3, 4].

Помимо этого, Вера Игоревна работала совместно с научным институтом полярных и морских исследований Альфреда Вегенера (AWI, Бремерхафен, Германия) над проектом, касающимся источников, путей поступления и депонирования органического углерода в Арктическом бассейне. Итогом этой работы стала монография «Цикл органического углерода в Арктическом океане» (2004 г.), в которой Верой Игоревной с коллегами была написана глава, посвященная органическому углероду в донных отложениях Восточно-Сибирского моря [5].

Результаты ее исследований восточно-арктического бассейна вошли в монографию «Система моря Лаптевых и прилегающих морей Арктики: современное состояние и история развития» (2009 г.) [6]. В данной работе изложены итоги 15-летнего совместного российско-германского мультидисциплинарного изучения Арктики.

Наряду с этим, неотъемлемой частью научной деятельности Веры

Игоревны было органо-геохимическое изучение кернового материала скважин в рамках работы отдела нефтегазоносности Арктики и Мирового океана ВНИИО. Полученные данные дополняли и актуализировали результаты предшественников. Особое внимание она уделяла изучению молекулярного состава рассеянного органического вещества (РОВ) как неотъемлемого компонента в познании процессов нефтегенеза. Именно молекулярные маркеры различного строения (алканы, стераны, гопаны, ароматические цикланы) несут генетическую информацию о природе исходного органического вещества, что позволяет оценить вклад различных источников в формирование осадочных отложений, охарактеризовать условия их накопления и уровень преобразования.

Все вышеописанные работы были уникальными исследованиями, проводимыми в рамках Министерства геологии СССР (затем Министерства природных ресурсов и экологии РФ).

Научную деятельность Вера Игоревна сочетала с преподавательской, являясь лектором сначала геологического факультета, а с 2014 года – Института наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета. В рамках курса «Основы геохимии органического вещества, нефти и газа» и «Геохимия» студентам был представлен материал по широкому спектру вопросов органической геохимии.

Вера Игоревна Петрова имеет заслуженный международный авторитет в области знаний о геохимии органического вещества в Мировом океане, является автором и соавтором более 200 научных трудов, охватывающих широкий диапазон исследований: нефтегазопроисковых, геоэкологических, биогеохимических. Помимо этого, большое внимание Вера Игоревна уделяла подготовке научных кадров высшей квалификации, под ее руководством защитили кандидатские диссертации и стали старшими научными сотрудниками института три молодых специалиста лаборатории органической геохимии ВНИИОкеангеология. Также она являлась членом ряда Диссертационных и Ученых Советов. За вклад в область выполнения геологических исследований и развитие минерально-сырьевой базы России была отмечена наградой «Почетный разведчик недр» и другими ведомственными знаками отличия.

Безвременная кончина такого уникального специалиста и невероятно доброй души человека, как Вера Игоревна Петрова, является невосполнимой утратой как для всего органо-геохимического сообщества, так и для знавших ее лично близких и коллег.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. АМАР. Assessment 2007: Oil and gas activities in the Arctic – effects and potential effects. V.1. Arctic Monitoring and Assessment Programme (АМАР). 2010. Oslo, Norway. 423 p.
2. АМАР. Assessment 2007: Oil and gas activities in the Arctic – effects and

potential effects. V. 2. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). 2010. Oslo, Norway. 277pp.

3. Boitsov S., Petrova V., Jensen H.K.B. et al. Petroleum-related hydrocarbons in deep and subsurface sediments from South-Western Barents Sea // *Marine Environmental Research*. 2011. V. 71. 2011. P. 357–368.

4. Boitsov S., Petrova V., Jensen H.K.B. et al. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments from southern and northern areas of the Norwegian continental shelf // *Marine Environmental Research*. 2013. V. 87–88. P. 73–84.

5. Petrova V.I., Batova G.I., Zinchenko A.G. et al. The East Siberian Sea: Distribution, sources and burial of organic carbon // *The organic carbon cycle in the Arctic ocean* / R. Stein, R.W. Macdonald (eds.). Springer, 2011. P. 204–212.

6. Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В. и др. Органическое вещество донных отложений восточной части Евразийской Арктики – распределение, генезис, источники // *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. 137–149.

Petrova Vera Igorevna has devoted more than 50 years of her scientific life to organic geochemistry. The priority direction of her research ideas and achievements was the study of molecular markers in bottom sediments and sedimentary rocks of various zones of the World Ocean.

**Литвиненко И.В.<sup>1,2</sup>, [Петрова В.И.<sup>1</sup>], Куршева А.В.<sup>1</sup>,  
Моргунова И.П.<sup>1</sup>, Батова Г.И.<sup>1</sup>, Гусев Е.А.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>ФГБУ «ВНИИОкеангеология», г. Санкт-Петербург, e-mail: ivanlitvinenko@mail.ru;

<sup>2</sup>СПбГУ, Институт Наук о Земле, г. Санкт-Петербург)

**Органо-геохимические исследования донных отложений  
шельфовой зоны моря Лаптевых (по результатам  
комплексных работ 2018 г.)**

**Litvinenko I.V.<sup>1,2</sup>, [Petrova V.I.<sup>1</sup>], Kursheva A.V.<sup>1</sup>,  
Morgunova I.P.<sup>1</sup>, Batova G.I.<sup>1</sup>, Gusev E.A.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>FSBI “VNIIOkeangeologia”, Saint-Petersburg; <sup>2</sup>SPbSU, Institute of Earth Sciences,  
Saint-Petersburg)

**Organic geochemical studies of bottom sediments of the Laptev  
Sea shelf zone (based on the expedition 2018 results)**

Ключевые слова: молекулярные маркеры, донные отложения, море Лаптевых

В работе рассматривается состав органического вещества, молекулярных маркеров (н-алканы, изопреноиды, цикланы, терпаны и полициклические ароматические УВ) в качестве индикаторов, происхождение осадочного материала и процессов осадконакопления в море Лаптевых.

В ходе подготовки материалов с целью регионального геологического картирования на акватории моря Лаптевых (2018 г.) было проведено комплексное изучение голоцен-четвертичных отложений на широтных разрезах, протянувшихся по внешнему краю шельфа и верхнему континентальному склону. Экспедиционные работы были проведены «ВНИИОкеангеология» на НИС «Иван Петров». Проводилось сейсмоакустическое профилирование и донный пробоотбор с помощью бокс-корера, ковша Ван Вина и грунтовой трубки.

Аналитическая процедура изучения органической составляющей донных осадков включала: соклетную экстракцию битумоидов, определение их группового состава, детальный ГХ-МС анализ молекулярных маркеров.

В работе рассматривается состав органического вещества, а также состав молекулярных маркеров (н-алканы, изопреноиды, цикланы, терпаны и полициклические ароматические углеводороды (УВ) в качестве индикаторов, происхождение осадочного материала и процессов осадконакопления. Материалом послужили три донные колонки, с максимальной длиной до, порядка, 240 см; общее количество образцов составило 12 шт.

Море Лаптевых является одним из окраинных морей Северного Ледовитого океана с протяженными берегами и большими водоразделами. Морское дно имеет пологий рельеф с холмами, слегка наклоненными к

северу и пересеченными палеодолинами крупных рек (Хатанга, Лена, Яна и др.). Литологический состав донных отложений типичен для полярных регионов и отражает высокий вклад прибрежной термоабразии и речного стока, в то время как биологический вклад незначителен. Полярный климат замедляет химические и биологические процессы в воде и донных отложениях и способствует накоплению терригенных компонентов в донных отложениях [1, 2].

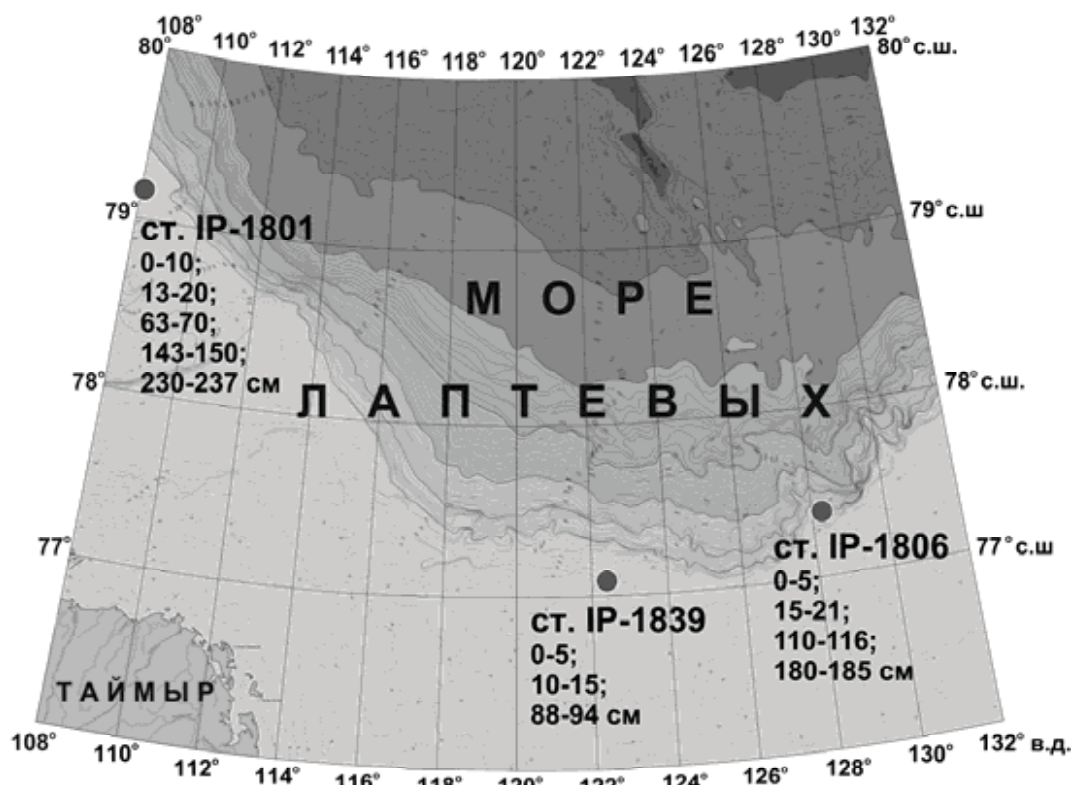


Рис. 1. Карта-схема расположения станций пробоотбора.

Изученные донные отложения представлены преимущественно бескарбонатными (Скарб  $< 0.1\%$ ) серыми алевритистыми глинами. Среднее содержание Ахл в рассеянное ОВ (РОВ) осадка составляет  $0.58\%$ , гуминовых кислот  $\sim 13.5\%$ . Содержание остаточного ОВ (ООВ) в большинстве образцов составляет более  $80\%$ , а в некоторых образцах достигает  $97\%$ , что свидетельствует о постдиагенетическом уровне трансформации. В то же время высокое содержание гуминовых кислот ( $33.6\%$ ) в некоторых слоях (образцы станции IP-1801) отражает их обогащение незначительно преобразованным гумусовым материалом.

Низкомолекулярные ( $C_{17-19}$ ) и высокомолекулярные ( $C_{27-31}$ ) н-алканы являются маркерами присутствия фитопланктона и терригенного ОВ в донных отложениях соответственно и используются для оценки уровня его термического преобразования (СРІ, ОЕР). Отношение изопреноидов (пристан/фитан – Pr/Ph) также используется для характеристики уровня зрелости РОВ и является индикатором окислительно-восстановительных условий седиментации [3].

РОВ отложений, отобранных в устье желоба пролива Евгенова (IP-1801), преимущественно терригенное (TAR от 9 до 24), образованное в слабо восстановительных условиях (Pr/Ph ~ 1). Среднее значение CPI ~3 свидетельствует о диагенетической стадии трансформации РОВ. Осадочные отложения, отобранные с внешней части шельфа (IP-1839) и в верхней части континентального склона (IP-1806), имеют смешанное морско-терригенное происхождение (TAR от 2 до 4). Все изученные отложения характеризуются доминированием терригенных компонентов дигенетического уровня трансформации ( $OEP_{27-31} \geq 5$ ) над морскими ( $OEP_{17-19} \leq 1$ ) из-за более высокой устойчивости при осадконакоплении и поступления РОВ при эрозии и переотложении коренных пород. Сильно преобразованные компоненты РОВ морского генезиса могут быть привнесены в отложения интенсивным атлантическим течением. Ряд образцов показывает низкие значения индекса трициклических терпанов ( $I_{tc} < 1$ ), что характерно для зон с высоким уровнем бактериальной активности (возможно, метанотрофных).

Таблица. Геохимическая характеристика РОВ (осредненные данные).

ОБРАЗЕЦ	ИНТЕРВАЛ, см	CPI <sub>22-30</sub>	OEP <sub>17-19</sub>	OEP <sub>27-31</sub>	TAR	I <sub>tc</sub>	Кизо
IP-1801VV	0-10	3.79	0.79	5.04	9.06	1.36	0.92
IP-1801T	13-20	2.98	0.54	5.46	24.15	0.45	0.38
IP-1801T	63-70	3.11	0.74	5.21	24.32	1.31	0.33
IP-1801T	143-150	2.85	0.71	5.68	23.27	1.31	0.46
IP-1801T	230-237	2.83	0.71	5.80	11.83	1.25	0.42
IP-1806T	0-5	2.26	0.78	5.29	1.83	0.51	0.30
IP-1806T	15-21	2.53	0.79	4.93	1.82	0.82	0.35
IP-1806T	110-116	3.11	0.86	5.01	2.55	0.27	0.28
IP-1806T	180-185	2.64	0.94	5.23	2.74	0.84	0.32
IP-1839B	0-5	2.83	0.87	5.85	2.74	0.99	0.33
IP-1839B	10-15	2.72	0.91	5.72	2.19	0.36	0.30
IP-1839B	88-94	3.43	1.06	5.99	4.44	0.50	0.30

Примечание:  $CPI_{22-30} = 2*(n-C_{23} + n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29})/[n-C_{22} + 2*(n-C_{24} + n-C_{26} + n-C_{28}) + n-C_{30}]$ ;  $OEP_n = (n-C_{n-2} + 6*n-C_n + n-C_{n+2})/(4*n-C_{n-1} + 4*n-C_{n+1})$ ; TAR — (соотношение гумусовых компонентов к сапропелевым) =  $(n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31})/(n-C_{15} + n-C_{17} + n-C_{19})$ ;  $I_{tc} = 2(C_{19} + C_{20}) / (C_{23} + C_{24} + C_{25} + C_{26})$ ; Кизо =  $(Pr + Фит)/(n-C_{17} + n-C_{18})$ .

Осадочные отложения керна IP-1801 содержат терригенное РОВ и сформировались в лагунно-континентальных условиях. В то время как отложения из кернов IP-1806 и IP-1839 содержат РОВ смешанного происхождения, образовавшиеся в прибрежных мелководных условиях седиментации (рис. 2).



Рис. 2. Фациально-генетическая характеристика рассеянного органического вещества по стеранам.

Нафтидогенная группа ПАУ (алкил-нафталины, фенантрен, алкил-фенантрены, дибензтиофен, алкил-дибензтиофены) преобладает в отложениях внешней части шельфа и верхней части континентального склона ( $\geq 80\%$  от общего количества ПАУ), что свидетельствует о значительной степени трансформации РОВ. Ожидаемое наибольшее содержание биогенных или терригенных ПАУ (кадален, ретен, перилен) было обнаружено в отложениях керна IP-1801. Максимальное содержание пирогенных компонентов (высокотемпературные процессы трансформации РОВ) составляет более 30% на станции IP-1801. Минимальное их содержание ( $\leq 18\%$ ) обнаружено в отложениях станции IP-1806 и IP-1839. Значения индекса термической зрелости метилфенантрена [ $MPI = 1,5 * (2MP + 3MP) / (P + 1MP + 9MP)$ ], отражающего соотношение молекул разной термодинамической устойчивости, колеблются в узких пределах 0.35–0.37, что соответствует трансформации РОВ, не достигшей стадии катагенеза ( $MPI < 0.4$ ) [4].

Анализ молекулярного состава РОВ осадочных отложений внешнего шельфа и верхней части континентального склона, проведенный в ходе подготовки материалов с целью регионального геологического картирования на акватории моря Лаптевых показал, что основным поставщиком осадочного материала является терригенный снос. Присутствие в осадках континентальной окраины преобразованного РОВ сапропелевого генезиса может быть обусловлено как поставкой его вдольсклоновыми течениями редуцированных атлантических вод, так и

процессами донной и береговой абразии. В ряде образцов отмечается наличие молекулярных маркеров, характерных для зон с высоким уровнем бактериальной активности, возможно метанотрофной.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зинченко А.Г. Новая орографическая схема арктического шельфа России // Геолого-геофизические особенности литосферы арктического региона. СПб.: ВНИИОкеангеология, 2000. С. 39–56.
2. Петрова В. И., Батова Г.И., Куршева А.В. и др. Геохимия полициклических ароматических углеводородов донных осадков восточно-арктического шельфа // Океанология. 2008. Т. 48. № 2. С. 215–223.
3. Tissot В.Р., Welte D.H. Petroleum formation and occurrence. Berlin. Heidelberg. New-York. Tokio: Springer-Verlag, 1984. 699 p.
4. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide: V. 2. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107326040>.

We consider the composition of organic matter, molecular markers (n-alkanes, isoprenoids, cyclanes, terpanes and polycyclic aromatic hydrocarbons) as indicators, the origin of sedimentary material and sedimentation processes in the Laptev Sea.



**Логвина Е.А.<sup>1</sup>, Крылов А.А.<sup>1,2</sup>, Матвеева Т.В.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана имени академика И.С. Грамберга» («ВНИИОкеангеология»), г. Санкт-Петербург, e-mail: liza\_logvina@mail.ru; <sup>2</sup>Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Наук о Земле, г. Санкт-Петербург)

## **Особенности формирования аутигенных карбонатов газогидратоносной структуры ХАОС (Охотское море)**

**Logvina E.A.<sup>1</sup>, Krylov A.A.<sup>1,2</sup>, Matveeva T.V.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>Gramberg All-Russian Research Institute of Geology and Mineral Resources of the World Ocean (VNIIOkeangeologia), St. Petersburg; <sup>2</sup>St. Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, St. Petersburg)

## **Features of the authigenic carbonates formation in the CHAOS gas-hydrate-bearing structure of the (Sea of Okhotsk)**

Ключевые слова: аутигенные карбонаты, диагенез, очаг разгрузки флюидов, газовые гидраты, метан, органическое вещество, изотопный анализ, датировки, гидрохимическое моделирование

Формирование карбонатов в отложениях структуры ХАОС, одной из наиболее «молодых» на СВ склоне о. Сахалин, происходит при невысоких (близких к 0°C) температурах с участием ОВ и микробного метана как основных источников углерода на поддонных глубинах от 1 до 5 м.

В акватории Охотского моря очаги разгрузки флюидов (ОРФ) представленные выбросами газа/газонасыщенной воды известны на СЗ и СВ склонах котловины Дерюгина [1–10], в прибрежье о. Парамушир [4, 11] и на СЗ склоне Курильской котловины в прибрежье о. Сахалин [12, 13] (рис. 1а). В таких очагах фокусированные потоки выносятся на поверхность по трещинам и разломам, образуя специфические структуры на морском дне. Здесь формируются карбонаты особого типа – метано-производные аутигенные карбонаты (англ. methane-derived authigenic carbonates [14]).

Очень часто метано-производные карбонаты находятся в отложениях ОРФ в ассоциации с газовыми гидратами. Необходимым (среди прочих) условием для образования последних является достаточное для перенасыщения поровых вод количество газа (в первую очередь, метана). Изучение особенностей такой ассоциации представляется интересным и актуальным, поскольку оба объекта исследования участвуют в глобальном геохимическом цикле углерода в Мировом океане.

В рамках проекта CHAOS («Hydro-carbon hydrate accumulations in the Okhotsk Sea») на НИС «Академик М.А. Лаврентьев» в 2003 и 2005 гг., геологическим опробованием ряда вновь открытых ОРФ была собрана обширная коллекция карбонатов [9, 10, 15–18]. В результате проведенных

исследований закартировано и опробовано более 35 ОРФ, десять из которых, оказались газогидратоносными [16] (рис. 1б).

Целью настоящей работы является характеристика условий формирования аутигенных карбонатов, находящихся в ассоциации с газовыми гидратами в отложениях ОРФ ХАОС (рис. 1в). Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: исследован и проанализирован минеральный и изотопный состав карбонатов, определен их возраст. На основании данных гидрохимического моделирования оценена вероятность формирования различных карбонатных минералов в современных обстановках. Изучен литологический и минералогический составы вмещающих отложений.

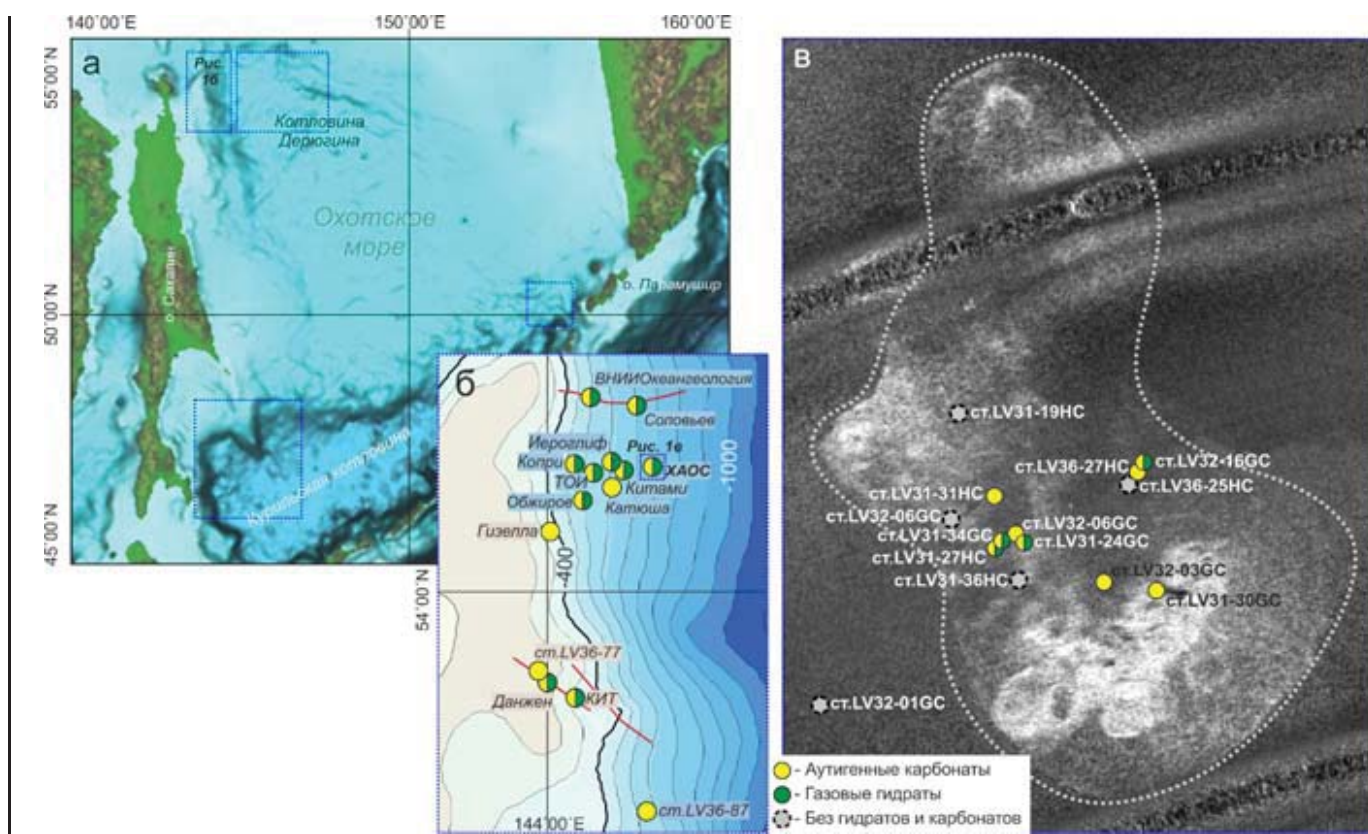


Рис. 1. (а) Батиметрическая карта Охотского моря (данные батиметрии с координатной привязкой GEBCO) с выделенными районами обнаружения скоплений газовых гидратов и проявлений аутигенной минерализации; (б) карта-схема северо-западного склона котловины Дерюгина с известными очагами разгрузки углеводородных флюидов; (в) структура ХАОС на фрагменте мозаики сонограмм гидролокатора бокового обзора с положением станций грунтового пробоотбора.

Исследованные карбонатные образования находились на разных стадиях формирования; их наиболее распространенными морфологическими формами были конкреции. Микроскопические исследования показали, что конкреции образованы пелитоморфным карбонатом, цементирующим терригенную глинисто-обломочную матрицу и органический детрит. По

данным рентгенофазового анализа доминирующим минералом, слагающим конкреции, является криптокристаллический высокомагнезиальный кальцит (14.2–16.9 мол % Mg).

По результатам геохимического моделирования выделены интервалы осадочного разреза, где в настоящее время существуют благоприятные условия для образования основных карбонатных минералов (арагонита, кальцита и доломита). Практически на всей площади структуры формирование карбонатов происходит на глубинах более 1 м, вплоть до 5 м. В то время как в центральной части структуры (ст. LV31-27GC; (рис. 1в)) формирование карбонатов возможно также и в верхней части осадочного разреза от 0 до 155 см.

На основе балансовых расчетов содержания изотопов  $\delta^{13}\text{C}$  в конкрециях оценен вклад основных источников углерода, участвующих в их формировании. Этими источниками оказались органическое вещество и микробный метан в соотношении 67.5:32.5. Конвертация углекислоты в бикарбонат-ион происходит в условиях раннего диагенеза благодаря взаимодействию флюида с алюмосиликатами.

Расчеты изотопного состава поровых вод (основного источника кислорода карбонатов) и палеотемператур, свидетельствуют о кристаллизации карбонатов при невысоких (близких к 0°C) температурах.

На основании  $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -датирования карбонатов был определен возраст изученного очага разгрузки ~3,5 тыс. лет. Установлено, что структура ХАОС является одной из наиболее «молодых» на северо-восточном склоне о. Сахалин.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-17-00226 «Реконструкция механизмов формирования проблематичных аутигенных карбонатов в обстановках диагенеза и катагенеза, связанных с генерацией/окислением углеводородов»).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Астахова Н.В., Липкина М.И., Мельниченко Ю.И. Гидротермальная баритовая минерализация во впадине Дерюгина Охотского моря // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. С. 212–215.
2. Астахова Н.В., Нарнов Г.Л., Якушева И.Н. Карбонатно-баритовая минерализация во впадине Дерюгина (Охотское море) // Тихоокеанская геология. 1990. № 3. С. 37–42.
3. Соловьев В.А., Гинсбург Г.Д., Дуглас В.К. и др. Газовые гидраты Охотского моря // Отечественная геология. 1994. № 2. С. 10–17.
4. Ginsburg G.D., Soloviev V.A. Submarine gas hydrates. SPb.: VNIIOkengeologiya, 1998.
5. Obzhirov A.I., Astakhov A.S., Astakhova N.V. Genesis and conditions of formation of authigenous carbonates in the quaternary sedimentary cover in the region of the Sakhalin-Deryugin gas anomaly (sea of Okhotsk) // Oceanology.

2000. V. 40 (2). P. 258–266.

6. Деркачев А.Н., Борман Г., Грайнерт Й. и др. Аутигенная карбонатная и баритовая минерализация в осадках впадины Дерюгина (Охотское море) // Литол. и полезн. ископаемые. 2000. № 6. С. 568–585.

7. Деркачев А.Н., Обжиров А.И., Борман Г. и др. Аутигенное минералообразование на участках проявления холодных газово-флюидных эманаций на дне Охотского моря // Условия образования донных осадков и связанных с ними полезных ископаемых. Влад.: Дальнаука, 2002. С. 47–60.

8. Астахова Н.В. Аутигенные образования в позднекайнозойских отложениях окраинных морей Востока Азии. Владивосток: Дальнаука, 2007. 244 с.

9. Krylov A., Mazurenko L., Nachikubo A. et al. Sediments and Authigenic Carbonates Related to Gas-Hydrates in the Sea of Okhotsk: First Results from the CHAOS 2005 Expedition // Gas Hydrates for the Future Energy and Environment, Proceedings of the 2nd International Workshop on Gas Hydrate Studies and Other Related Topics – for the Future Energy and Environment Considerations / Eds. Tsunemoto H., Shoji H., Yamashita S. KIT. 2007. P. 49–55.

10. Mazurenko L.L., Matveeva T.V., Prasolov E.M. et al. Scientific Team Gas hydrate-forming fluids on the NE Sakhalin slope, Sea of Okhotsk // Sediment-Hosted Gas Hydrates. New Insights on Natural and Synthetic Systems / D. Long, M.A. Lovell, J.G. Rees, C.A. Rochelle (eds). The Geological Society, London, Special Publication. 2009. V. 319. P. 51–72. <https://doi.org/10.1144/SP319.5>

11. Леин А.Ю., Гальченко В.Ф., Покровский Б.Г. и др. Морские карбонатные конкреции как результат процессов микробного окисления газгидратного метана в Охотском море // Геохимия. 1989. № 10. С. 1396–1406.

12. Shoji H., Jin Y.K., Baranov B. et al. (eds.) Operation Report of Sakhalin slope gas hydrate Project II RV Akademik M.A. Lavrentyev Cruise 62. New Energy Resources Res. Center, Kitami Inst. of Technology. 2014. 111 p.

13. Деркачев А.Н., Николаева Н.А., Цой И.Б. и др. Долгоживущий центр газово-флюидных эманаций на западном склоне Курильской котловины (Охотское море) // Литол. и полезн. ископаемые. 2021. № 4. С. 311–337. <https://doi.org/10.31857/S0024497X21040029>

14. Hathaway J.C. and Degens E.I. Methane-derived marine carbonates of Pleistocene age // Science. 1968. V. 165. P. 690–692.

15. Shoji H., Soloviev V., Matveeva T. et al. Hydrate-bearing structures in the Sea of Okhotsk // Eos Trans. AGU. 2005. V. 86(2). P. 13–24. <https://doi.org/10.1029/2005EO020001>

16. Matveeva T., Soloviev V., Shoji H. et al. (Eds.). Hydro-Carbon Hydrate Accumulations in the Okhotsk Sea (CHAOS Project Leg I and Leg II). Report of R/V “Akademik M.A. Lavrentyev” Cruise 31 and 32, SPb.: VNIIOkeangeologia, 2005. 164 p.

17. Jin Y.K., Gladyshev V., Mazurenko L. et al. 4.3. Seismoacoustic profiling. In: Hydro-Carbon Hydrate Accumulations in the Okhotsk Sea (CHAOS-II Project). Report of R/V “Akademik M.A. Lavrentyev” Cruise 36. Vladivostok – St. Petersburg, 2006. P. 17–25.

18. Krylov A., Logvina E., Hachikubo A. et al. Authigenic carbonates related to gas seepage structures in the Sea of Okhotsk (NE offshore Sakhalin): results from the CHAOS project // 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008). 2008. CD-ROM.

Authigenic carbonate formation in the CHAOS structure sediments (one of the “youngest” on the NE Sakhalin slope) precipitates at low (close to 0°C) temperatures with the participation of OM and microbial methane (as the main carbon sources) at subbottom depths from 1 to 5 m.

**Лукьянова О.Н., Чульцова А.Л.**

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

**Гидрохимические исследования в Баренцевом море в 68-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш», июль–август 2017 г.**

**Lukyanova O.N., Chultsova A.L.**

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

**The results of hydrochemical investigations in the Barents Sea during 68<sup>th</sup> cruise of the RV *Akademik Mstislav Keldysh*, July–August 2017**

Ключевые слова: биогенные элементы, растворенный кислород, водные массы, Баренцево море

На основе материалов, полученных в 68-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш», проанализирована гидрохимическая структура вод Баренцева моря в летний период 2017 г. Рассмотрены основные особенности вертикального и пространственного распределения концентраций растворенного кислорода и биогенных элементов в водных массах Баренцева моря.

Баренцево море относится к окраинным шельфовым морям Северного Ледовитого океана [1]. К основным факторам, определяющим гидрохимические особенности Баренцева моря, можно отнести поступление в юго-западной его части теплых и соленых атлантических вод, наличие в северной части моря устойчивого ледяного покрова, поступление материкового стока, процессы зимнего вертикального конвективного перемешивания, а также продукционно-деструкционные процессы [2].

Для анализа гидрохимической структуры Баренцева моря были использованы материалы, полученные в июле–августе 2017 г. в 68-рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» [3]. Гидрохимические показатели рассматривались на четырех разрезах: Кольский меридиан, Норвежско-Баренцевоморский, Земля Франца-Иосифа – Новая Земля и разрез вдоль архипелага Новая Земля. Для отбора проб морской воды использовался зондирующий комплекс SBE9p, включающий в себя 10-литровые батометры Нискина. Растворенный кислород определялся с помощью объемного метода Винклера [4, 5]. Концентрации биогенных элементов (растворенного кремния Si, фосфатного фосфора P-PO<sub>4</sub>, азота аммония N-NH<sub>4</sub>, азота нитритов N-NO<sub>2</sub> и азота нитратов N-NO<sub>3</sub>) определяли на спектрофотометре «HACH-LANGE» модель DR3900 по стандартным методикам [4, 5].

Концентрация растворенного кислорода в водах Баренцева моря изменялась в пределах от 6.0 до 9.9 мл/л. В южной части Норвежско-Баренцевоморского разреза до 74° с.ш., где располагались теплые и соленые

атлантические воды, концентрация растворенного кислорода не превышала 7 мл/л, а процентное его насыщение было менее 100%. Только в верхнем 35-метровом слое процентное насыщение кислородом возрастало до 110%. В северной части разреза западнее Шпицбергенской банки абсолютное содержание кислорода, а также процентное насыщение воды кислородом несколько возрастало, особенно в поверхностном слое, где оно достигало значений 7.8 мл/л и 116% соответственно. Что свидетельствовало об активном процессе фотосинтеза в поверхностных горизонтах в это время.

Южная часть разреза Кольский меридиан до 74° с.ш., где располагались норвежская прибрежная и атлантическая водные массы, характеризовалась относительно низким содержанием растворенного кислорода (менее 7.0 мл/л и 90–100%) от поверхности до дна. В центральной части разреза, которая заполнена холодной и соленой баренцевоморской водой, содержание кислорода изменялось в пределах 7.0–8.0 мл/л. Только в верхнем 50-и метровом фотическом слое над Центральной возвышенностью отмечалось высокое содержание кислорода (до 8.5 мл/л), а пересыщение вод составило 105–112%. В северной части разреза в верхний 50-метровый слой проникала холодная и распресненная арктическая вода, в которой концентрация кислорода достигала 9.5 мл/л. Ниже распространялась атлантическая модифицированная холодная и соленая вода, с более низкой концентрацией кислорода (менее 7.5 мл/л и менее 95%).

Картина распределения содержания растворенного кислорода на разрезе вдоль архипелага Новая Земля была схожей. Концентрация кислорода менее 7,0 мл/л и процентное насыщение менее 100% от поверхности до дна соответствовало распространению атлантической водной массы в западной части разреза. В центральной и восточной частях разреза располагались баренцевоморские воды с концентрацией растворенного кислорода 7–8 мл/л и насыщением кислородом 85–97% для толщи 50–300 м, и до 105–110% в верхнем 50-метровом слое.

Вся толща воды до глубины 50 м на разрезе Земля Франца-Иосифа – Новая Земля характеризовалась высокими концентрациями растворенного кислорода (более 7.5 мл/л, а насыщение – более 100%). Глубже 100 м в западной части разреза распространялись атлантические трансформированные водные массы с содержанием кислорода 6–7 мл/л и насыщением менее 85%. А в восточной части – баренцевоморские воды, содержание кислорода в которых более 7 мл/л, а насыщение 85–100%.

Таким образом, по полученным данным минимальные концентрации растворенного кислорода в водах Баренцева моря были характерны для атлантической водной массы, поступающей с юго-запада, и атлантической трансформированной водной массы, поступающей с севера и северо-востока. Наиболее высокие концентрации растворенного кислорода (более 8 мл/л) отмечались в арктической водной массе.

На вертикальное и горизонтальное распределение биогенных элементов

оказывают влияние биохимические процессы фотосинтеза и минерализации органического вещества, а также динамика вод и процессы зимнего конвективного перемешивания, способствующие выравниванию профиля вертикального распределения [2]. В Баренцево море основным источником поступления биогенных элементов служит атлантическая водная масса.

Содержание в водах минерального фосфора в период исследования колебалось в пределах от 0 до 0.9  $\mu\text{M}$ . Наибольшие концентрации P-PO<sub>4</sub> отмечалась в придонных слоях баренцевоморской воды и трансформированной атлантической водной массы; минимальные концентрации P-PO<sub>4</sub> – в верхнем 50 метровом слое. В поверхностном слое концентрация P-PO<sub>4</sub> была менее 0.1  $\mu\text{M}$ , поскольку в летний период он практически полностью потребляется фитопланктоном в процессе фотосинтеза. От поверхности до глубины 50–100 м происходило увеличение концентрации P-PO<sub>4</sub> до 0.5–0.6  $\mu\text{M}$ . Глубже 100 м наблюдалось постепенное увеличение концентрации P-PO<sub>4</sub> до 0.7  $\mu\text{M}$  у дна. Самые высокие значения P-PO<sub>4</sub> до 0.8–0.9  $\mu\text{M}$  отмечались в северной части Кольского разреза над возвышенностью Персея, куда проникали трансформированные атлантические воды, в придонных слоях атлантической трансформированной воды в районе Земли Франца-Иосифа, и в центральной впадине в придонных слоях баренцевоморских вод.

Растворенный неорганический кремний поступает в Баренцево море с атлантическими водами и с береговым стоком. Из-за отсутствия крупных рек, увеличение содержания растворенного кремния, под влиянием материкового стока наблюдается только в прибрежных частях моря. Концентрация растворенного кремния в период исследования изменялась в пределах 0–8.5  $\mu\text{M}$ . Вертикальное распределение кремния схоже на всей акватории моря. В поверхностном слое содержание кремния было минимально, поскольку он активно потреблялся в процессе фотосинтеза. В некоторых районах его концентрация снижалась до нулевых значений. С глубиной концентрация кремния постепенно возрастала, достигая максимума у дна. Самые высокие концентрации растворенного кремния (более 8  $\mu\text{M}$ ) наблюдались в наиболее глубоких впадинах: в Медвежнском желобе, в Центральной котловине и в районе Земли Франца-Иосифа.

В водах Баренцева моря минеральный азот представлен тремя формами: азот нитратов, азот нитритов и аммонийный азот [6]. Концентрация нитратного азота изменялась от нуля до 16.2  $\mu\text{M}$ . Наименьшее содержание N-NO<sub>3</sub> отмечалось в верхнем фотическом слое, где он практически полностью потреблен фитопланктоном. С глубиной происходило постепенное увеличение концентрации N-NO<sub>3</sub>, достигая наибольших значений в придонных горизонтах. Максимальные концентрации N-NO<sub>3</sub> (более 13.8  $\mu\text{M}$ ) отмечались в придонных горизонтах баренцевоморской водной массы, а также атлантической и трансформированной атлантической водной массы.



В среднем концентрация N-NO<sub>3</sub> примерно на порядок выше величины, N-NH<sub>4</sub> и на два порядка величины выше N-NO<sub>2</sub>. Аммонийный и нитритный азот лучше усваиваются фитопланктоном, чем нитратный, поэтому в начале фотосинтеза при появлении в воде продуктов распада органического вещества и одновременного исчерпания нитратного азота основной запас азота, необходимый для фитопланктона, формируется за счет аммонийного и нитритного азота [2].

Содержание N-NO<sub>2</sub> в Баренцевом море изменялось в пределах 0–0.67 мМ, N-NH<sub>4</sub> – 0.4–3.9 мМ. Минимальные значения нитритного и аммонийного азота определялись в поверхностных водах, а также в атлантической водной массе. Наибольшее их содержание наблюдались на глубинах, где проходило активное разложение органического вещества. Максимальные концентрации нитритного и аммонийного азота располагались на глубинах 100–200 м над Шпицбергенской банкой и Центральной возвышенностью.

Авторы выражают благодарность экипажу НИС «Академик Мстислав Келдыш», а также С.В. Гладышеву за помощь в организации гидрологических работ в рейсе.

Исследования проведены в рамках государственного задания, тема № 0128-2021-0006.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Система Баренцева моря / Отв. ред. академик А.П. Лисицын. М.: ГЕОС, 2021. 672 с.
2. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т. 1. Баренцево море. Вып. 2. Гидрохимические условия и океанологические основы формирования биологической продуктивности. Л.: Гидрометеиздат, 1992. 182 с.
3. Кравчишина М.Д., Новигатский А.Н., Саввичев А.С., Паутова Л.А., Лисицын А.П. Исследование седиментосистем Баренцева моря и Норвежско-Гренландского бассейна в 68-м рейсе научно-исследовательского судна «Академик Мстислав Келдыш» // Океанология. 2019. Т. 59. № 1. С. 173–176.
4. Руководство по химическому анализу морских вод. РД 52.10.243-92. С.-Пб.: Гидрометиздат, 1993. 315 с.
5. Современные методы гидрохимических исследований океана. М.: Институт океанологии им П.П. Ширшова АН СССР, 1992. 200 с.
6. Экологический Атлас. Баренцево море / ПАО «НК «Роснефть», ООО «Арктический Научный Центр». Москва: Фонд «НИР», 2020. 447 с.

Hydrochemical data carried out in 68<sup>th</sup> cruise of the RV *Akademik Mstislav Keldysh* is presented. The analysis of hydrochemical structure of the Barents Sea during summer of 2017 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 Barents Sea.

**Мальцев А.Е., Кривоногов С.К.**

(Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,  
e-mail: maltsev@igm.nsc.ru)

**Трансформация химического состава поровых вод в раннем диагенезе донных отложений озер Норило-Пясинской водной системы (Арктическая зона России)**

**Maltsev A.E., Krivonogov S.K.**

(V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk)

**Transformation of pore waters in early diagenesis of lake sediments in Norilsk-Pyasino water system (Arctic Russia)**

Ключевые слова: поровые воды, диагенез, озерные отложения, формы S, Арктика

Исследованы поровые воды донных отложений озер Пясино и Мелкое. Установлено, что в процессе раннего диагенеза происходит трансформация химического состава поровых вод, которая приводит к росту с глубиной  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{C}_{\text{орг}}$ , Fe, Mn и падение  $\text{SO}_4^{2-}$ . В осадках практически отсутствуют восстановленные формы S, что указывает на низкую интенсивность бактериальной сульфат-редукции.

Изучен химический состав поровых вод (ПВ) донных отложений (ДО) двух озер Арктической зоны РФ — Пясино и Мелкое входящих в Норило-Пясинскую водную систему. Используя технологию вибрационного бурения были получены керны озерных отложений с ненарушенной стратификацией мощность 4.0 м (оз. Пясино) и 3.2 м (оз. Мелкое). Осадки оз. Пясино неоднородны по вещественному составу (рис. 1) и представляют собой гляциальные отложения, верхние 275 см сложены серо-коричневыми илами, ниже, с четко выраженной границей, залегают светло-коричневые илы. Гляциальные отложения оз. Мелкое имеют однородный вещественный состав и сложены голубовато-серыми илами (рис. 2).

Озерные и поровые воды оз. Пясино отнесены к гидрокарбонатно-сульфатному классу, группе кальция и натрия, оз. Мелкое — к гидрокарбонатному классу, группе кальция. Высокие содержания  $\text{SO}_4^{2-}$  (38 мг/л) относительно  $\text{HCO}_3^-$  (67 мг/л) в низко-минерализованных озерных водах ( $\Sigma=132$  мг/л) оз. Пясино, по-видимому, связаны с антропогенным загрязнением водоема [1, 2].

Концентрация  $\text{HCO}_3^-$  в ПВ верхнего интервала ДО возрастает с 67–112 до 199–297 мг/л, увеличиваясь с глубиной до 335–491 мг/л. Гидрокарбонат-ион является главным анионом ПВ и составляет в среднем по разрезу до 86 % от суммы анионов. Отмечен рост средних значений pH вниз по разрезу ДО с 7.6–7.8 до 8.1–8.4 на фоне резкого падения Eh с +327 мВ до –260 мВ, что связано, как с анаэробной деструкцией органического вещества (ОВ) в диагенезе (которая приводит к росту  $\text{HCO}_3^-$ ), так и с возможными процессами бактериальной сульфат-редукции.

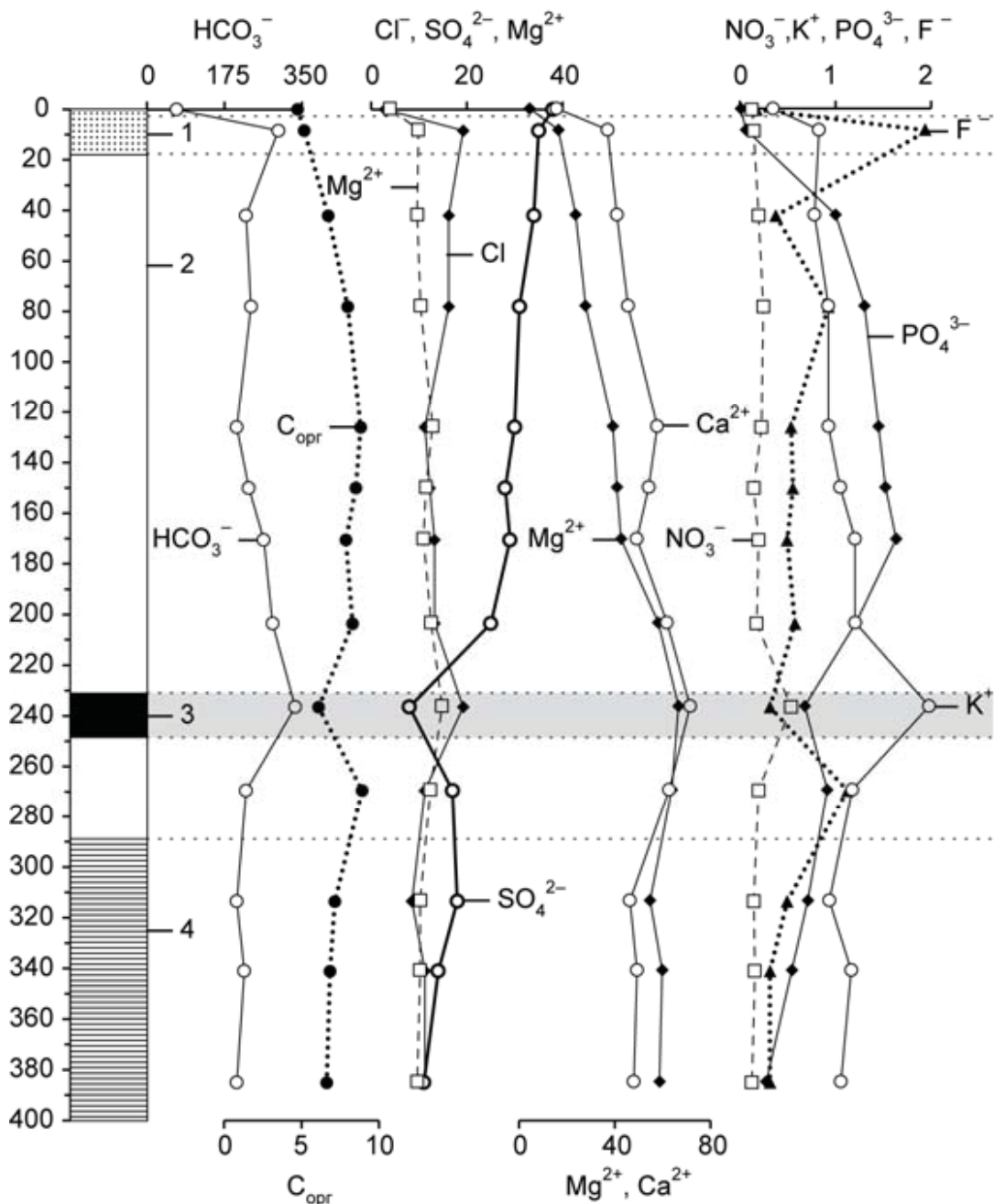


Рис. 1. Профили концентраций  $C_{орг}$  и основных ионов (мг/л) в озерных (0 см) и поровых водах донных отложений (см) оз. Пясина. Озерные илы: 1. серо-коричневые, 2. серые, 3. черные, 4. коричневые.

С глубиной отмечается и рост основных ионов:  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , а также отношения  $HCO_3^- / Ca^{2+}$  (особенно в первых 30 см оз. Пясина), что указывает на рост деструкции ОВ вниз по разрезу ДО.

Распределение  $SO_4^{2-}$  в ПВ озер Пясина и Мелкое выдержано для верхних интервалов ДО и составляет 35.0 и 7.1 мг/л соответственно (рис. 1, 2), что сопоставимо с содержанием сульфатов-ионов в озерной воде (38.0 и 7.1 мг/л). Глубже, вследствие процессов бактериальной сульфат-редукции, отмечается плавное падение содержаний  $SO_4^{2-}$  до 4.2 и 11.0 мг/л, соответственно. На это указывает и установленное увеличение отношения  $HCO_3^- / SO_4^{2-}$  в ПВ с глубиной.

Таблица 1. Распределение Si (мг/л) и элементов (мкг/л) в озерных (ОЗ) и поровых водах донных отложений

	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Zn	Sr	Ba	Mo	Co	Li	Ni	V	B
<b>Оз. Пясино</b>														
ОЗ	4.7	25.0	42.5	4.4	2.7	46.3	167	3.0	0.4	0.18	0.72	15.00	0.6	18.4
8 см	14.1	45.1	58.7	24.2	8.2	36.4	376	10.7	3.5	0.20	1.50	7.70	9.0	38.1
42 см	17.0	20.5	20.0	23.5	6.5	14.2	347	9.1	19.8	0.28	0.99	5.51	32.1	34.0
78 см	18.8	35.0	48.8	40.0	7.1	11.5	341	10.4	22.0	0.25	1.07	4.23	33.7	40.5
126	21.6	39.3	50.5	52.4	8.3	18.3	390	16.7	23.1	0.33	1.27	3.33	40.0	45.7
150	18.7	56.0	89.0	52.9	10.0	8.0	350	13.6	17.8	0.47	1.33	3.80	38.2	42.8
171	12.6	39.5	38.8	50.8	13.6	29.6	315	28.1	13.9	0.30	1.50	3.54	34.5	39.9
204	19.9	24.2	29.2	54.9	6.7	7.1	386	15.8	11.4	0.30	1.44	4.98	27.1	22.9
237	13.7	42.8	56.1	73.2	14.7	9.1	477	18.8	44.1	0.38	1.89	7.33	18.9	51.9
270	16.4	28.2	35.7	52.5	8.2	3.2	373	16.0	18.6	0.36	1.38	4.50	46.1	39.9
314	18.9	24.5	32.8	73.6	8.0	2.3	270	8.8	9.0	0.54	1.32	1.86	14.7	37.9
341	16.4	24.5	41.5	64.6	8.1	3.1	268	6.6	7.6	0.54	1.20	2.04	17.0	36.4
385	13.3	21.1	25.7	44.6	7.4	2.1	258	5.5	4.9	0.36	1.20	1.50	15.5	34.4
<b>Оз. Мелкое</b>														
ОЗ	3.6	1.1	13.1	0.5	11.5	1.4	215	11.4	35.5	0.24	0.48	4.44	9.2	5.9
5 см	14.3	16.8	43.8	1.9	28.6	4.6	591	25.8	84.0	0.60	1.40	10.20	37.3	6.2
25 см	23.0	32.2	63.5	2.6	18.1	6.4	532	23.6	88.5	0.55	1.77	11.18	44.7	28.8
45 см	21.6	24.4	52.0	8.3	25.8	8.2	563	31.8	99.4	0.60	2.40	13.20	42.1	31.0
65 см	3.0	30.4	42.2	13.7	18.6	11.2	790	56.0	84.2	0.60	2.80	11.40	22.2	82.2
85 см	9.9	23.6	35.4	23.4	10.0	4.9	223	15.4	15.4	0.12	0.84	6.48	6.7	17.8
105	9.7	24.7	31.5	63.4	21.5	24.3	308	14.2	13.5	0.98	1.12	16.47	5.4	57.5
125	10.0	33.1	36.3	53.0	11.4	21.9	228	9.9	9.7	0.70	1.20	8.60	4.6	30.9
145	7.0	31.0	34.2	34.8	22.4	94.0	300	11.5	5.4	1.80	1.80	13.40	1.9	71.2
165	6.3	13.0	24.8	2.6	4.0	6.2	115	2.1	1.4	>0.1	>0.1	1.80	2.9	>0.1
207	12.4	12.8	27.6	2.1	10.2	4.8	566	19.8	35.7	0.47	0.84	5.58	9.1	>0.1
254	15.2	9.6	34.6	1.9	18.0	4.2	734	40.5	75.4	1.00	1.80	10.20	26.7	>0.1
280	15.3	13.8	36.4	9.2	16.8	4.4	745	30.7	67.2	0.80	2.00	11.00	25.9	>0.1
312	16.6	8.0	33.2	8.3	23.6	6.0	885	30.6	82.8	1.60	1.60	16.60	30.1	>0.1

Обогащение ПВ биогенными элементами, такими как  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{C}_{\text{орг}}$  (рис. 1, 2) — есть следствие микробиологической деструкции ОВ, в результате которой в поровый раствор переходят наиболее лабильные компоненты ОВ, а в осадках формируются восстановительные условия.

Установлено увеличение концентраций в поровых водах большинства химических элементов в сравнении с придонной водой, что является отражением диагенетических преобразований, протекающих в ДО (табл. 1). Смена окислительных условий озерных вод на восстановительные в ПВ осадка приводит к восстановлению окисленных формы Fe (III) Mn (IV) до подвижных форм Fe (II) Mn (II) и их дальнейшей миграции в поровый раствор из твердой фазы осадка.

Осадки исследованных озер характеризуются низким содержанием общей серы (табл. 1), которая представлена в основном окисленными формами: S (IV) т.е. сера в составе сульфатов. Только в ДО оз. Пясино с глубиной появляется S (II), т.е. ее восстановленные соединения (сера в составе сульфидов Fe,  $\text{H}_2\text{S}$  и т.д.). В ДО оз. Мелкое вообще отсутствуют восстановленные формы S. Все это указывает на малую интенсивность процессов бактериальной сульфат-редукции, что характерно для большинства пресноводных озер [3]. Только в оз. Пясино, в интервале 233–244 см (темно-серая глина с черными вкраплениями богатыми ОВ) восстановленные формы серы начинают доминировать над окисленными, здесь же в ПВ отмечается резкое падение  $\text{SO}_4^{2-}$ .

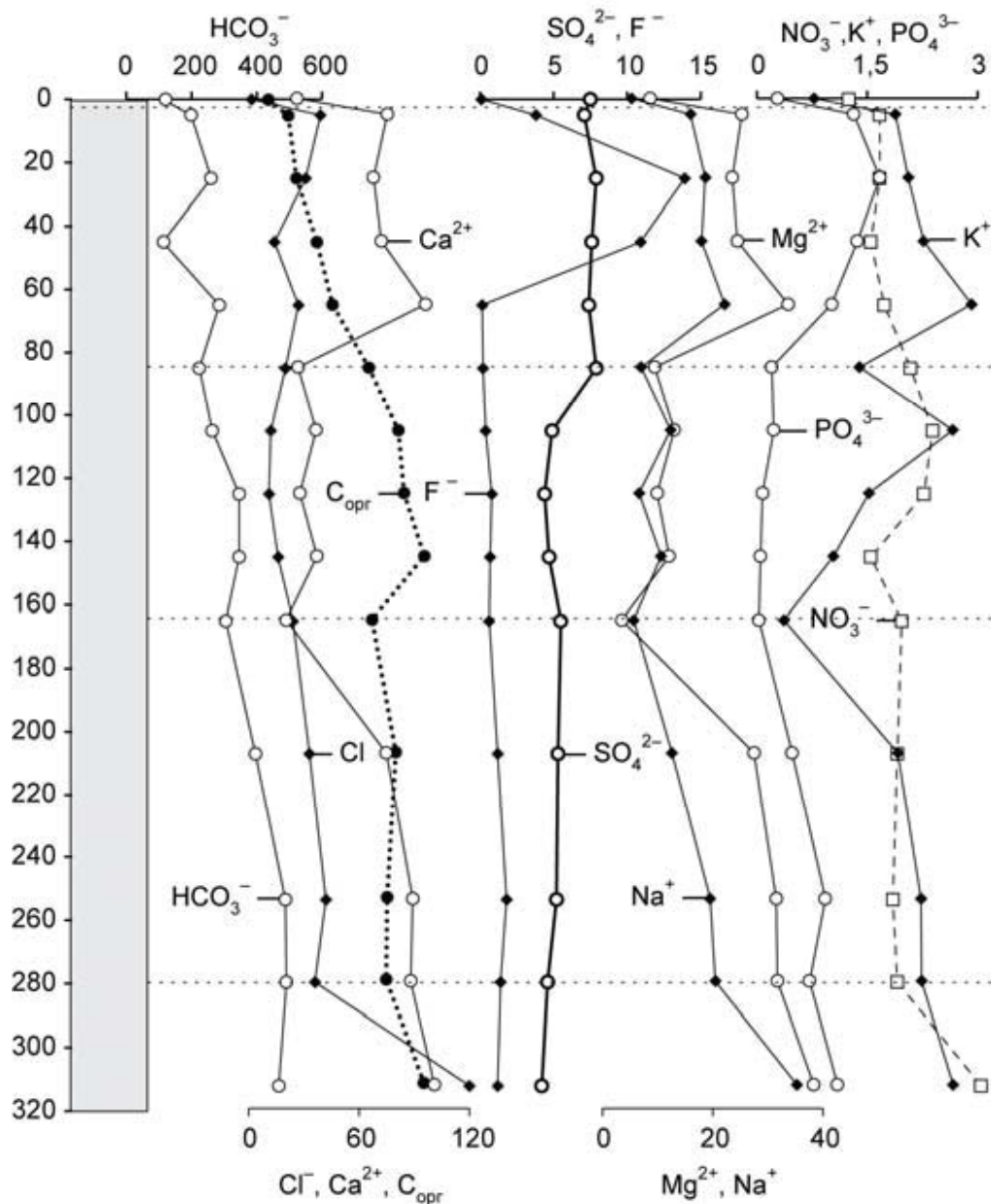


Рис. 2. Профили концентраций  $C_{орг}$  и основных ионов (мг/л) в озерных (0 см) и поровых водах донных отложений (см) оз. Мелкое.

Таблица 2. Распределение форм S (мас.д. %) и Eh (мВ) по разрезам осадков

	$S_{общ}$	S (IV)	S (II)	Eh		$S_{общ}$	S (IV)	S (II)	Eh
<b>Оз. Пясино</b>					<b>Оз. Мелкое</b>				
6 см	0.031	0.031	0	+94	2 см	0.040	0.040	0	+38
48 см	0.029	0.029	0	-149	12 см	0.041	0.041	0	-65
156 см	0.032	0.031	0.001	-173	32 см	0.040	0.040	0	-95
235 см	0.100	0.030	0.070	-208	52 см	0.045	0.045	0	-133
264 см	0.034	0.030	0.004	-189	172 см	0.030	0.030	0	-167
363 см	0.028	0.028	0	-121	232 см	0.029	0.029	0	-119

Работа выполнена в рамках «Большой норильской экспедиции» в 2019 году. Полевая часть исследования проведена при финансовой поддержке АО «Норильско-Таймырская энергетическая компания». Аналитическая

часть выполнена в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-05-00403 А и 21-55-53037 ГФЕН\_а.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Базова М.М., Кошевой Д.В. Оценка современного состояния качества вод Норильского промышленного района // Арктика: экология и экономика. 2017. № 3 (27). С. 49–60.
2. Гурский Ю.Н. Эколого-геохимическое изучение Норило-Пясинской водной системы // Морской перигляциал и оледенение Баренцево-Карского шельфа в плейстоцене: Тез. докл. междун. конф. в Мурманске. Апатиты: КНЦ РАН, 1998. С. 29–32.
3. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 2011. 742 с.

We studied the pore waters of the Pyasino and Melkoe lakes. In the process of early diagenesis, the composition of the pore waters changes. These processes lead to an increase with depth of  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , TOC, Fe, Mn and a decrease in  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**Монин В.Л. , Рязанцев Г.Б.**

(Азовская научно-исследовательская станция, п. Юрьевка, Донецкая область, Украина, e-mail: moninvladimir64@gmail.com)

## **Предварительная оценка пригодности штормовых выбросов Белосарайского залива Азовского моря для метаногенеза**

**Monin V.L., Ryazantsev G.B.**

(Azov research station, Yuryevka village, Donetsk region, Ukraine)

## **Preliminary assessment of the suitability of storm emissions of the Belosaraysky Bay of the Azov Sea for methanogenesis**

Ключевые слова: Азовское море, Белосарайский залив, штормовые выбросы, водоросли, биомасса, биогаз, метаногенез

Рассматривается пригодность штормовых выбросов морской растительной биомассы для метаногенеза. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности и целесообразности использования биомассы штормовых выбросов для получения биогаза. Интенсивность выделения биогаза, напрямую зависит от исходного сырья, субстрата для брожения. При регулярном сборе, сушке и хранении выбросов, полученную биомассу можно использовать как источник возобновляемой энергии.

Азовское море является уникальным водоемом и обладает крайне специфической природой. Это обусловлено двумя основными факторами:

1) Азовское море является самым мелководным морем в мире (максимальная глубина 14 м., средняя глубина около 6 м.);

2) Азовское море является самым континентальным морем планеты и обменивается водами только с Черным морем через Керченский пролив. По сути, море представляет собой эстуарий двух рек: Дона и Кубани, что объясняет низкую соленость воды (максимальная 14‰) и достаточную концентрацию биогенов. Такие физико-химические условия вызывают бурное размножение фитопланктона («цветение воды»), которое ежегодно наблюдается на Азовском море, и которое является основным поставщиком органического вещества в донные осадки. В некоторые годы вся вода в мелководных и хорошо прогретых заливах представляет собой сплошную зеленую, киселеобразную массу [1].

В экосистеме Азовского моря, кроме фитопланктона важную роль играют морские травы и макрофиты. Растущие водоросли и высшая водная растительность, являются важным фактором очистки вод от антропогенного загрязнения. За счет них формируются штормовые выбросы, которые следует своевременно убирать. При уборке выбросов и предвыбросных скоплений из воды будет изъято большое количества загрязняющих органических и минеральных веществ. В случае попадания выбросов снова

в воду произойдет вторичное, более сильное загрязнение воды как за счет разложения непосредственно водорослей, так и в результате обильного развития на них микроорганизмов. Водоросли из выбросов являются ценным сырьем, прежде всего удобрением и биотопливом [2].

Флора водорослей Азовского моря является сильно обедненной флорой Черного моря и насчитывает 45 видов водорослей, из них 24 зеленых, 3 бурых и 18 красных. Основной фон донной растительности составляет зеленые водоросли и морские травы – высшая донная растительность. Красные водоросли поселяются, главным образом, на скалах в районе Керченского пролива и северного побережья Крыма [3].

Видовой состав штормовых выбросов Белосарайского залива различен. Определяющим фактором является сезонность роста водорослей и трав в заливе. Штормовые выбросы состоят из смеси растительной массы, которая в различные периоды года составляет сотни тонн сырой биомассы. Видовой состав выбросов в основном представлен морской травой *Zostera marina*, зелеными, красными и бурыми водорослями – макрофитами. Для разгрузки экосистемы Белосарайского залива от избыточной растительной биомассы, которая в результате детрификации пополняет донные иловые образования, необходимо научиться извлекать эту органику и использовать ее в качестве сырья для метаногенеза и получения биогаза (метана) [4].

Целью исследований было экспериментальное получение биогаза метана из морских трав и зеленых водорослей, как способа разгрузки экосистемы Белосарайского залива от избыточной растительной биомассы.

Наблюдения за образованием штормовых выбросов проводили эпизодически, в районе Азовской научно-исследовательской станции (АНИС) Приазовского государственного технического университета, расположенной на северной стороне Белосарайского залива в 2018 г.

Первичный количественный учет водорослевых выбросов осуществляли методом фотофиксации в северо-восточном и юго-западном направлениях от участка берега АНИС. Выбросы представляли собой береговые валы различной протяженности, массы и времени образования (рисунок). Определение видового состава выбросов проводили непосредственно после уменьшения ветровой деятельности или сразу после прекращения волнового выброса водорослей. Выбросы разбирали по качественному составу растительной массы. Для этого отбирали пробу объемом 5 литров, промывали в тазу с морской водой от минеральных включений (песка, гальки, ракушки и др.), собирая с поверхности плавающие растения. Первичную обработку собранного материала проводили на берегу сразу после взятия проб. Количественную пробу, в виде плавающих растений, разбирали на морские травы, зеленые, красные, нитчатые и другие водоросли и после стекания (до удаления видимых следов воды при помощи фильтровальной бумаги) взвешивали отдельно, определяя сырую массу. Высушивание проводили при температуре 60–70°C, до постоянного



веса. Взвешивание навесок осуществляли на весах (граница взвешивания – 200 г) с дискретностью отсчета – 0.01 г. Минерализацию проб проводили в муфельной печи при температуре 450°C по ДСТУ 7670 [5]. Взвешивание минеральных остатков осуществляли на весах (граница взвешивания – 220 г) с дискретностью отсчета – 0.001 г. Разность между сухой и минерализованной массами представляла органическое вещество. Средние показатели 3-х навесок каждого субстрата представлены в таблице.

Таблица. Средневесовые значения морской травы и зеленых водорослей

№	Водоросль, название	Сырая масса вод. г.	Сухая масса вод. г.	Сухая масса, %	Сухая навеска вод. г.	Минеральный остаток, г	Органика, г.	Органика, %
1	<i>Enteromorpha sp.</i>	29.04	2,405	<b>8,28</b>	1,473	0,587	0,886	<b>60,15</b>
2	<i>Zostera sp.</i>	24.25	4,086	<b>16,85</b>	4,102	0,901	3,201	<b>78,03</b>
3	<i>Cladofora sp.</i>	12.35	1,990	<b>16.1</b>	1,990	0,810	1,180	<b>59,30</b>

Наблюдения за образованием биогаза проводили в июле 2018 г. на Азовской научно-исследовательской станции (АНИС) Приазовского государственного технического университета, расположенной на северной стороне Белосарайского залива, с восточной стороны п. Юрьевка.

В качестве метантенков использовали 5-ти литровые емкости марки ПЭТФ с газоотводной трубкой в колпачке. Выделяемый, в результате анаэробного брожения газ проходил через слой водного 10% раствора NaOH и собирался в перевернутый мерный цилиндр объемом 250 мл, заполненный тем же раствором. В опыте использовали 4 емкости с морской водой соленостью 9.8‰: 3 – опытных, 1 – контрольный.

Интенсивность выделения биогаза напрямую зависит от исходного сырья: донного ила, содержащих анаэробные бактерии (археи) и субстрата – штормовых выбросов. Ил для брожения отбирали с глубины 1.5 м у берега поселка Новая Ялта. 400 мл жидкой иловой массы содержали 42.5г сухого вещества. Содержание органического вещества составляло 14.3% по сухому веществу. В качестве бродильной заправки, в каждую емкость с водой, при помощи сифонной трубки, вводили по 150 мл жидкой иловой массы или 2.28 г сухого органического вещества, включая микрофлору.

Для дображивания, заправленные иловой массой и наглухо закрытые колпачками, емкости выдерживали в течение 8 суток при температуре 22–23°C в темном месте до видимого окончания брожения, о чем судили по прекращению увеличения газового объема вверху емкости. Выделившийся газ (практически в равных объемах во всех емкостях), выпустили через сбросной краник.

В качестве субстрата для брожения использовали 3 вида навесок по 5 г сухого вещества. Использовали:

1 – смесь из штормовых выбросов, где более 90% составляла морская трава *Zostera sp*; 2 – отобранную зеленую водоросль *Enteromorpha sp.*; 3 – нитчатую водоросль *Cladophora sp.*; 4 – контроль, субстрат не добавляли.

Емкости закрыли колпачками с газоотводными трубками, заполненными экспериментальной морской водой.



Рисунок. Штормовые выбросы морской травы *Zostera sp*.

Опытное брожение проводили в темном помещении при средней температуре 22.5°C в течение 6 суток. Дальнейшее продолжение эксперимента остановили, так как один из мерных цилиндров был наполнен газом чуть больше отметки 250 мл, а в опыте корректное удаление газа из цилиндров предусмотрено не было.

В итоге экспериментальных работ были получены следующие результаты. При одинаковых условиях за 6 суток анаэробного брожения образовано следующее количество биогаза:

1 – смесь из штормовых выбросов (90% *Zostera sp*) – 80мл (или 0.057 г  $\text{CH}_4$ );

2 – зеленая водоросль *Enteromorpha sp.* – 250мл (или 0.178 г  $\text{CH}_4$ );

3 – нитчатая зеленая водоросль *Cladophora sp.* – 210мл (или 0.150 г  $\text{CH}_4$ ).

4 – контроль – <10мл (после эксперимента, добавление в эту емкость около 1 г сахарозы вызвало в течение суток интенсивное газовыделение).

Интенсивность выделения биогаза, напрямую зависило от исходного сырья, субстрата для брожения. Интенсивней брожение происходило на зеленых макрофитах: *Enteromorpha sp.* и *Cladophora sp.* В результате получено 250 мл и 210 мл соответственно.

Несмотря на то, что морская трава *Zostera sp.* имела больше сухого органического вещества (78.03%), метаногенез проходил значительно с меньшим выходом метана. Морские травы, как высшая водная растительность, имеют большой процент целлюлозы и труднее подвержены метаногенезу.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности и целесообразности использования растительной биомассы штормовых

выбросов для получения биогаза. При регулярном сборе, сушке и хранении штормовых выбросов, полученную биомассу можно использовать как источник возобновляемой энергии.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о возможности и целесообразности использования растительной биомассы штормовых выбросов для получения биогаза.

Были определены процентные соотношения сырых и сухих масс, а также содержание органического вещества у морской травы и зеленых водорослей из штормовых выбросов Белосарайского залива. Определено содержание органики у донного ила залива.

При регулярном сборе, сушке и хранении штормовых выбросов, полученную биомассу можно использовать как источник возобновляемой энергии. Результаты исследований важны для понимания проблем перехода на биоэнергетику в будущем и представляют интерес для компаний топливно-энергетического комплекса.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рязанцев Г.Б., Монин В.Л., Шипилова Л.М., Мысливец В.И., Мнацаканян В.Г., Хасков М.А., Волошин В.С. Морской биогаз – перспективный источник возобновляемой энергии // Система «Планета Земля»: XXV лет семинару «Система „Планета Земля“» (1994–2019). М.: ЛЕНАНД, 2019. С. 223–232.
2. Блинова Е.И., Сабурин М.Ю. Штормовые выбросы макрофитов (на примере Анапской бухты, Черное море) // Прибрежные гидробиологические исследования: Труды ВНИРО. 2005. Т. 144. С. 286–293.
3. Блинова Е.И. Водоросли-макрофиты и травы морей европейской части России (флора, распределение, запасы, марикультура). М.: Изд-во ВНИРО, 2007. 114 с.
4. Монин В.Л., Хлестова О.А. Штормовые выбросы растительной биомассы Белосарайского залива Азовского моря – перспективный источник возобновляемой энергии./ Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: зб. наук. статей XVI Міжнародної науково-практичної конференції (м. Харків, 14–18 вересня 2020 р.) / УКРНДІЕП. ПП «Стиль-Іздат», 2020. С. 188–194.
5. ДСТУ 7670:2014. Сировина і продукти харчові. Готування проб. (Мінералізація для визначення вмісту токсичних речовин). Київ.: Мінекономрозвитку України, 2015. 12 с.

The suitability of storm emissions of marine plant biomass for methanogenesis is considered. The results obtained allow us to conclude about the possibility and feasibility of using the biomass of storm emissions for biogas production. The intensity of biogas evolution directly depends on the feedstock, the fermentation substrate. With regular collection, drying and storage of emissions, the resulting biomass can be used as a source of renewable energy.

**Мошаров С.А.<sup>1</sup>, Мошарова И.В.<sup>1</sup>, Дмитриева О.А.<sup>1,2</sup>,  
Семенова А.С.<sup>2</sup>, Бубнова Е.С.<sup>1,3</sup>**

(<sup>1</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук, г. Москва, Россия, e-mail: sampost@list.ru; <sup>2</sup>Атлантический филиал Всероссийского научно-исследовательского института рыбного хозяйства и океанографии, г. Калининград, Россия; <sup>3</sup>Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, г. Калининград, Россия)

**Оценка параметров первичной продуктивности и факторов, влияющих на формирование потока органического вещества, на Калининградском карбоновом полигоне в летний период**

**Mosharov S.A.<sup>1</sup>, Mosharova I.V.<sup>1</sup>, Dmitrieva O.A.<sup>1,2</sup>,  
Semenova A.S.<sup>2</sup>, Bubnova E.S.<sup>1,3</sup>**

(<sup>1</sup>Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Science, Moscow; <sup>2</sup>Atlantic branch of the Russian Federal Research Institute Of Fisheries and Oceanography, Kaliningrad; <sup>3</sup>Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad)

**Assessment of primary productivity and factors affecting the formation of the organic matter flux in the Kaliningrad Carbon polygon in the summer**

Ключевые слова: первичная продукция, бактериальная деструкция, хлорофилл «а», эффективность фотосинтеза, фитопланктон, зоопланктон, биологический углеродный насос

Скорость первичной продукции, а также интенсивность ее потребления, на станции карбонового полигона в летний период были максимальными в верхнем прогревом 10-м слое. Вся продукция потреблялась зоо- и бактериопланктоном.

Снижение концентрации углекислого газа в атмосфере происходит в основном за счет фотосинтеза, т.е. связывания углерода в виде органического вещества, образующего биомассу растений. Мировой океан поглощает почти половину атмосферного CO<sub>2</sub> за счет фотосинтеза [1], и в настоящее время стало понятным, что это важный климатообразующий фактор. Биологический путь поглощения CO<sub>2</sub> из атмосферы называется биологическим насосом [2].

Фитопланктон использует углерод растворенного в воде углекислого газа для синтеза органического вещества, образующего биомассу. Часть этого вещества в растворенном виде прижизненно выделяется клетками микроводорослей в морскую воду. Бактерии выделяют фермент гидролазу и осуществляет внеклеточную деструкцию взвешенного органического вещества, способствуя переводу органического углерода из взвешенной в растворенную форму. Зоопланктон потребляет биомассу микроводорослей и бактерий, формируя свою биомассу и фекальные пеллеты как продукт

жизнедеятельности. После отмирания организмов все эти углеродсодержащие вещества (и органические, и неорганические) оседают в глубины. Лишь небольшая часть органического углерода фиксируется в отложениях [3].

На станции Калининградского карбонового полигона 30 июня 2021 г. были выполнены гидробиологические исследования основных компонентов биологического углеродного насоса.

По результатам измерения профиля подводной освещенности с помощью комплекса LI-COR на станции «Карбонового полигона» была установлена глубина фотического слоя, которая составляла 15 м. По температуре исследованный слой водной толщи (0–25 м) разделялся на три зоны: верхний слой (0–11 м), где температура воды сохранялась на уровне 20°C; слой скачка (12–20 м) и слой ниже 20 м с температурой менее 8°C.

В период исследований (30 июня 2021 г.) фитопланктон был представлен 55 таксонами, наибольшим числом видов были представлены отделы синезеленых, динофитовых и зеленых водорослей. В слое 0–25 м по биомассе доминировали синезеленые (в среднем 31% суммарной биомассы), криптофитовые (16%) и динофитовые (43%) водоросли. И численность, и биомасса фитопланктона снижались от поверхностных горизонтов к более глубоководным, снижение было наиболее выраженным начиная с глубины 10 м. Численность фитопланктона на разных горизонтах варьировала от 440 до 15963 млн. орг/м<sup>3</sup>, составляя в среднем 6089 млн. орг/м<sup>3</sup>, биомасса от 0.17 до 2.14 г/м<sup>3</sup>, составляя в среднем 1.12 г/м<sup>3</sup>. По сравнению с весенней съемкой (выполненной в апреле), средняя численность фитопланктона в июне снизилась в 1.5 раза, а биомасса более чем в 5 раз, что связано с сезонным изменением состава сообществ фитопланктона.

Вертикальный профиль величин ПП характеризовался подповерхностным максимумом на 5 м. Здесь скорость ПП более чем в два раза превышала поверхностное значение, что, по-видимому, отражало фотоингибирование активности фитопланктона за счет высокой поверхностной инсоляции (1580 мкмоль фотонов/м<sup>2</sup> в сек). Зона высокой ПП (16–47 мгС/м<sup>3</sup> в сут) была ограничена верхним прогретым слоем. В этом слое (0–10 м) содержание одно из основных биогенных элементов – нитратного азота – была наименьшим для верхнего 25-м слоя (0.101–0.138 мкМ). Показатель активности фитопланктона – величина ассимиляционного числа (АЧ, удельная ПП) – на поверхности и на глубине 5 м был практически одинаковым (0.36 и 0.37 мкгС/мкг Хл в час соответственно). Однако на глубине 10 м величина АЧ была выше почти в два раза (0.58 мкгС/мкг Хл в час). Квантовая эффективность фотосистемы II фитопланктона (Y) также была максимальной на 10 м (на нижней границе верхнего прогретого слоя).

Бактериальная деструкция органического вещества была высокой во

всем верхнем прогревом слое (8–12 мгС/м<sup>3</sup> в сут) с максимальным значением на глубине 5 м, что, по-видимому, связано с высокой ПП и содержание хлорофилла «а» на этом горизонте. Соотношение интегральной бактериальной деструкции и интегральной первичной продукции показывает, что 40% органического вещества, синтезированного фитопланктоном в процессе фотосинтеза в толще воды, разрушается бактериопланктоном в ходе бактериальной деструкции и выводится из нисходящего потока.

Численность зоопланктона на различных горизонтах отбора проб колебалась от 46 до 150 тыс. экз./м<sup>3</sup>, в среднем для слоя 0–25 м составляя 91.8±14.5 экз./м<sup>3</sup>, биомасса зоопланктона колебалась от 546 до 1376 мг/м<sup>3</sup>, в среднем для слоя 0–25 м – 940±106 мг/м<sup>3</sup>. Максимумы численности были отмечены в поверхностном горизонте, на горизонте 5 м и 10 м, максимумы биомассы – в поверхностном горизонте и на горизонте 5 м. Поверхностный максимум численности и биомассы определялся массовым развитием *Bosmina* (*Eubosmina*) *coregoni*, максимумы на глубинах 5 и 10 м – с массовым развитием на этих горизонтах *Temora longicornis* и *Centropages hamatus*.

Интенсивность питания зоопланктона в слое 0–25 м изменялась от 6.4 до 49.0 мгС/м<sup>3</sup> в сут., в среднем для этого слоя – 25.41±5.49 мгС/м<sup>3</sup> в сут. Максимумы рациона были отмечены в поверхностном горизонте и на глубине 5 м и были связаны с массовым развитием ветвистоусых ракообразных *Bosmina* (*Eubosmina*) *coregoni* и веслоногих ракообразных *Temora longicornis* и *Centropages hamatus*, соответственно. Рацион также как и биомасса зоопланктона снижался от поверхностных горизонтов к более глубоководным, но особенно резким его снижение было, начиная с глубины 10 м.

Интегральные величины биомасс основных компонентов морского биоценоза, определяющих формирование потока ВОУ, в верхнем деятельном слое водной толщи (0–25 м) составляли 1921, 2454 и 1345 мгС/м<sup>3</sup> для фито-, зоо- и бактериопланктона, соответственно. Эти значения – одного порядка, что свидетельствует о значимости всех трех компонентов в балансе углерода в морской среде. Различия связаны с продолжительностью жизненного цикла соответствующих организмов и особенностями их метаболизма. Основная часть (50–70% интегральной биомассы) всех трех групп организмов была сосредоточена в верхнем прогревом слое 0–10 м (рис. 1).

Функциональные характеристики биологических компонентов экосистемы, связанные с балансом ВОУ в морской среды (первичная продукция фитопланктона, интенсивность питания зоопланктона и бактериальная деструкция), проинтегрированные для слоя 0–25 м, значительно различались и составляли 378, 645 и 148 мгС/м<sup>3</sup> в сут, соответственно. Очевидно, что потребление ВОУ в период исследований

(середина лета) почти в 2 раза выше его текущей продукции, т.е. зоо- и бактериопланктоном потребляется дополнительное ВОУ, привнесенное извне либо накопленное в предыдущий период. По видимому, в летний период синтезированный фитопланктоном ВОУ практически не формирует нисходящий поток, а остается в пределах верхнего деятельного слоя водной толщи в виде биомассы и метаболитов бактерио- и зоопланктона. Впоследствии фекальные пеллеты зоопланктона формируют поток ВОУ.

Функциональные характеристики биологических компонентов экосистемы также были максимальными в верхнем 10 метровом слое воды (64–87% от интегральных величин для каждой группы) (рис. 2).

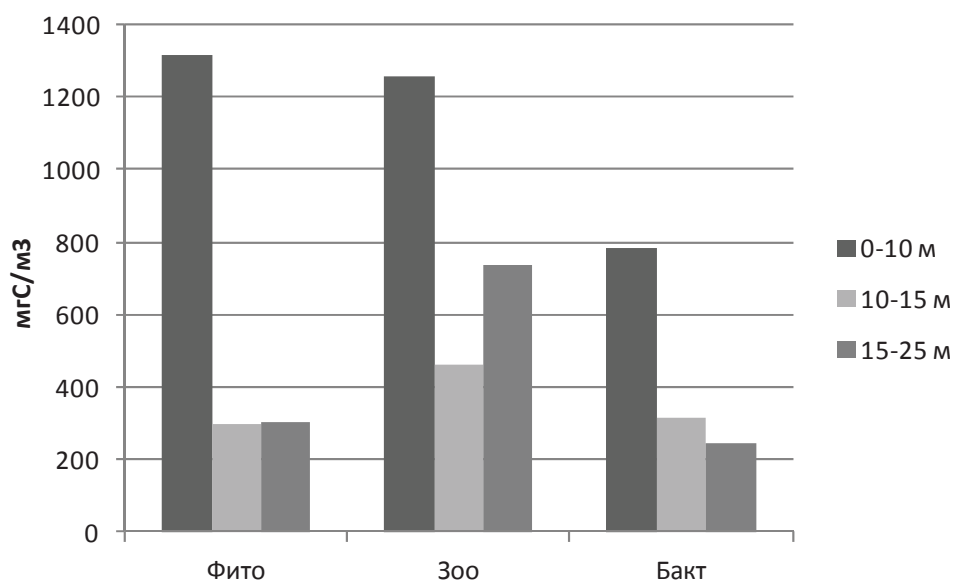


Рис. 1. Интегральные биомассы фито-, зоо- и бактериопланктона в верхнем прогревом слое (0–10 м), в слоя термоклина (10–15 м) и в холодном слое под термоклинном (15–25 м).

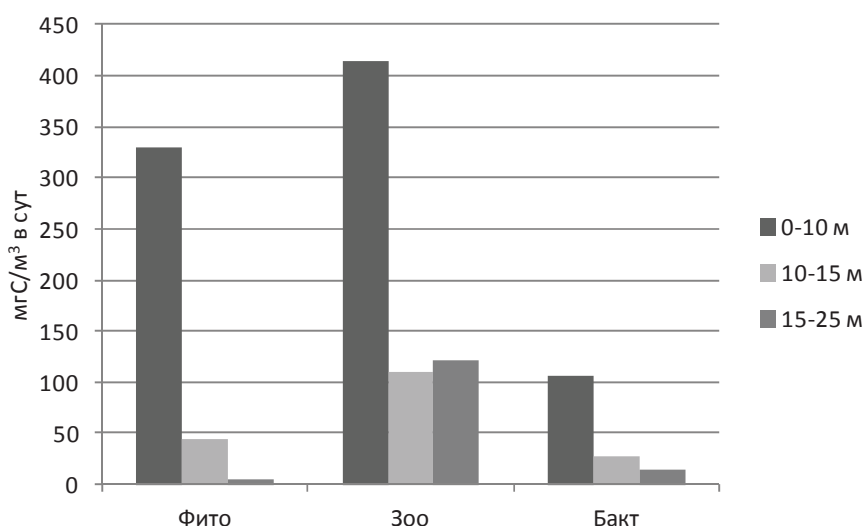


Рис. 2. Интегральные величины первичной продукции, интенсивности питания зоопланктона и бактериальной деструкции в верхнем прогревом слое (0–10 м), в слоя термоклина (10–15 м) и в холодном слое под термоклинном (15–25 м).

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках пилотного проекта по созданию полигонов для разработки и испытаний технологий контроля углеродного баланса (Приказ Минобрнауки России от 5 февраля 2021 г. №74), а также в рамках госзадания ИО РАН (тема №0128-2021-0012).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Field C.B., Behrenfeld M.J., Randerson J.T., Falkowski P. Primary production of the biosphere: Integrating terrestrial and oceanic components // *Science*. 1998. V. 281. № 5374. P. 237–240.
2. Sarmiento J.L., Gruber N. *Ocean Biogeochemical Dynamics*. Princeton: Princeton University Press, 2006. 526 p.
3. Rixen T., Guptha M.V.S., Ittekkot V. Deep ocean fluxes and their link to surface ocean processes and the biological pump // *Progress in Oceanography*. 2005. V. 65. P. 240–259.

The rate of primary production, as well as the intensity of its consumption, at the station of the Carboniferous polygon in the summer period were maximum in the upper heated 10th layer. All products were consumed by zoo and bacterioplankton.



**Неевин И.А.<sup>1</sup>, Рябчук Д.В.<sup>1</sup>, Жамойда В.А.<sup>1</sup>, Ванштейн Б.Г.<sup>2</sup>, Семенов П.Б.<sup>2</sup>, Григорьев А.Г.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П.Карпинского», e-mail: daria\_ryabchuk@mail.ru; <sup>2</sup>ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана имени академика И.С. Грамберга»)

**Метан, предельные и непредельные углеводороды в современных донных осадках Финского залива**

**Neevin I.A.<sup>1</sup>, Ryabchuk D.V.<sup>1</sup>, Zhamoida V.A.<sup>1</sup>, Vanshtein B.G.<sup>2</sup>, Semenov P.B.<sup>2</sup>, Grigoriev A.G.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>A.P.Karpinsky Russian Geological Research Institute (FGBU “VSEGEI”); <sup>2</sup>Academician I.S.Gramberg All-Russian Scientific Research Institute for Geology and Mineral Resources of the Ocean)

**Methane, saturated and unsaturated hydrocarbons in bottom sediments of the Gulf of Finland**

Ключевые слова: донные осадки, углеводородные газы, Финский залив.

Приведены результаты исследований содержаний метана и его гомологов в современных донных отложениях, отобранных на двух полигонах в восточной части Финского залива. Показана возможность использования соотношения метана и предельных и непредельных углеводородов при решении задач по выявлению генезиса метана и его гомологов.

Содержание метана в газовой компоненте в современных осадках широко обсуждается в многочисленных публикациях. Особое внимание уделяется источникам поступления метана – является ли он биогенным, вследствие биологических процессов, или абиогенным за счет глубинных эманаций. При этом анализ распределения предельных ( $C_nH_{2n+2}$ ) и непредельных ( $C_nH_{2n}$ ) углеводородов (УВ), как правило, не проводится. В большинстве случаев фиксируется их присутствие. В тоже время соотношение метана и предельных и непредельных УВ отражает их источник. Этим исследованиям и посвящена данная работа, где на примере газогеохимических исследований современных донных осадков на шельфе Финского залива рассмотрены вариации содержаний метана, предельных и непредельных УВ и их взаимосвязь.

Опробование донных осадков проводилось в 2017–2019 гг. на двух полигонах – в глубоководном районе вблизи о. Гогланд (глубины 70–75 м) и на мелководье в пределах Копорской губы (глубины 25–30 м). Площадь полигонов была полностью покрыта съемкой методом многолучевого эхолотирования, и также непрерывного сейсмоакустического профилирования по сети сближенных профилей. Геофизические данные использовались для выбора станций пробоотбора. Всего было выполнено

130 станций геологического опробования донных осадков, из которых выделялась газовая компонента с последующим определением в ней содержания метана, УВ и неУВ газов.

Значительная часть площади ключевого участка о-в Гогланд расположена в пределах седиментационного бассейна, мощность морских (литориновых и постлиториновых) илов – 8–10 м. По данным сейсмоакустического профилирования здесь располагаются обширные площади газонасыщенных осадков. Поверхность илов осложнена прямолинейными и изогнутыми ложбинами относительной глубины до 5 м. На исследуемой площади в Копорском заливе мощность голоценовых илов крайне незначительна (не превышает 1 м). По данным многолучевого эхолотирования установлены многочисленные покмарки диаметром от 12 до 20 м.

Проведенные комплексные газогеохимические исследования показали:

- содержание метана в донных осадках двух полигонах соответствует полимодальному распределению. Максимальные концентрации метана характерны для газовой фазы донных осадков полигона о. Гогланд и составляют от 3.52 ppm до 32.49%, а для полигона Копорская губа – от 4.59 ppm до 2.62%.

- содержание  $C_nH_{2n+2}$  и суммы  $C_nH_{2n}$  в донных осадках полигона Копорская губа характеризуются нормальным распределением и изменяются:  $C_nH_{2n+2}$  – от 0.541 до 1.684 ppm и от 0.230 до 1.823 ppm  $C_nH_{2n}$ .

- содержание  $C_nH_{2n+2}$  и  $C_nH_{2n}$  в донных осадках полигона о. Гогланд также соответствуют нормальному распределению и изменяются в пределах:  $C_nH_{2n+2}$  – от 0.125 до 12.761 ppm и от 0.099 до 3.524 ppm  $C_nH_{2n}$ . При этом средние значения  $C_nH_{2n+2}$  и  $C_nH_{2n}$  в осадках выше по отношению к осадкам полигона Копорская губа.

- соотношение содержаний метана и  $C_nH_{2n+2}$  и  $C_nH_{2n}$  неоднозначно проявлено в исследуемых образцах – отмечаются как значимая положительная корреляция, что свидетельствует о едином термогенном источнике, в то время как, отрицательная корреляция характеризует дополнительное поступление метана за счет разложения органики.

- отмечается положительная значимая корреляция между  $C_nH_{2n+2}$  и  $C_nH_{2n}$  как для осадков полигона о. Гогланд, так и для осадков полигона Копорская губа, что свидетельствует о едином источнике поступления гомологов метана, а именно за счет глубинных эманаций.

Работа выполнена в рамках государственного мониторинга состояния недр прибрежно-шельфовых зон Белого, Баренцева и Балтийского морей.

The results of studies of methane and its homologues content in bottom sediments collected within two key areas in the eastern Gulf of Finland are presented. The possibility of using the ratio between methane and saturated and unsaturated hydrocarbons in solving problems of identifying the genesis of methane and its homologues is shown.

**Паутова Л.А., Кравчишина М.Д., Силкин В.А.,  
Чульцова А.Л., Ключевиткин А.А.**

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

**Фитопланктон северо-восточной части Гренландского  
моря в зоне Полярного фронта**

**Pautova L.A., Kravchishina M.D., Silkin V.A., Chultsova A.L.,  
Klyuvitkin A.A.**

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

**Phytoplankton of the north-eastern Greenland Sea in the area  
of the Polar Front**

Ключевые слова: фитопланктон, ледовая флора, атлантификация, пролив Фрама

В глубоководном районе северо-восточной части Гренландского моря структура сообщества определялась принадлежностью к атлантической водной массе в период после цветения. По биомассе доминировали мелкие динофлагелляты (до 80% биомассы). Общая биомасса фитопланктона не превышала 130 мг/м<sup>3</sup> (3.3 мг/м<sup>3</sup> хлорофилла «а»), ее максимумы фиксировались у поверхности воды. Во фронтальной зоне у западного побережья Шпицбергена вегетировало смешанное сообщество, состоящее из атлантических и арктических видов. На глубине 20–38 м фиксировались глубинные максимумы биомассы (до 572 мг/м<sup>3</sup>, 5.1 мг/м<sup>3</sup> хлорофилла «а»), сформированные атлантическим видом *Phaeocystis pouchettii*. В прикромочной зоне к северо-западу от Шпицбергена высокую биомассу (до 340 мг/м<sup>3</sup>, 4.5 мг/м<sup>3</sup> хлорофилла «а») формировали виды «ледовой флоры», ассоциированные с однолетними льдами (*Thalassiosira gravida*, *Thalassiosira hyalina*).

Глобальные изменения климата вызывают «бореализацию» [1] и атлантификацию Северного Ледовитого океана, находящегося под воздействием притока теплых атлантических вод [2, 3]. В пелагических экосистемах высокой Арктики повышение температуры атмосферного воздуха и усиление Северо-Атлантического течения [4, 5] могут быть причиной массового развития атлантических бореальных видов. Смена доминант на уровне автотрофного звена неизбежно влечет за собой коренную перестройку всей трофической цепи с непредсказуемыми последствиями для экосистемы. Так, в относительно теплый летний период 2020 г. в глубоководном бассейне Нансена (83°N) нами впервые зафиксирована смена доминирующих видов весеннего диатомового цветения в прикромочной зоне [6]. Традиционные для высокой Арктики виды весеннего цветения, ассоциированные с многолетними льдами (*Fragilariopsis oceanica*, *Melosira arctica*, *Fosulla arctica*) [7, 8] уступили место крупной бореально-арктической диатомовой водоросли *Porosira glacialis*, жизненный цикл которой ассоциирован с однолетними льдами.

При этом фиксировался рекордный для прикромочной зоны высоких широт уровень биомассы фитопланктона ( $30 \text{ г/м}^3$ ), более чем на 90% сформированный за счет указанного вида водоросли. Массовое развитие данного атлантического вида является прямым подтверждением активного таяния многолетних льдов и формирования припая из однолетнего сезонного льда, в процессе таяния которого в летний период образуются большие площади открытой воды. Высокая биомасса фитопланктона в прикромочной зоне способствует повышению продуктивности каждого последующего звена пищевой цепи, а увеличение размеров клеток планктонных водорослей может привести к изменению видового состава их основных потребителей.

На уровне глобального цикла углерода атлантификация способствует усилению поглощения  $\text{CO}_2$  атмосферы и увеличению потока углерода в донные осадки. Наиболее ярким примером атлантификации в субарктических морях являются ежегодные летние цветения кокколитофориды *Emiliana huxleyi* – основы карбонатного биологического насоса в Баренцевом море [9, 10]. Продвижению этого вида-индикатора атлантических вод в высокоую Арктику и его массовому развитию уделяется особое внимание [8, 11].

Наши исследования проведены в июне 2019 г. (75-й рейс НИС «Академик Мстислав Келдыш»). Изучена структура планктонных фитоценов глубоководной (глубины до 3000 м) части Гренландского моря и пролива Фрама, а также акватории к западу от Шпицбергена над материковым склоном (глубины 230–550 м) и свалом глубин (глубина 1000–1800 м). Район исследований располагался в координатах  $76^\circ 54' - 78^\circ 46'$  с.ш. и  $07^\circ 23' - 13^\circ 20'$  в.д. На станциях наблюдения отбор проб проводили от поверхности до глубин 500–1500 м после предварительного STD-зондирования. При обработке проб использовались методики, принятые в ИО РАН. Учитывались водоросли всех систематических и размерных групп, исключая фракцию пикопланктона (клетки менее 4 мкм). В глубоководном районе структура фитоценоза определялась принадлежностью к атлантической водной массе (температура до  $5.0^\circ\text{C}$ , соленость 35.0 psu). Низкий уровень биомассы ( $15.7 - 127 \text{ мг/м}^3$ , до  $3.3 \text{ мг/м}^3$  хлорофилла «а») в верхнем продуцирующем слое воды, слабое развитие диатомовой компоненты сообщества (0.2–10.0% от общей биомассы), доминирование мелких флагеллят (до 80% от общей биомассы), приоритетное развитие миксотрофных динофлагеллят (*Prorocentrum minimum*, до  $3.5 \times 10^4$  кл/л, до 90% от общей биомассы) на фоне высокой концентрации основных биогенных элементов (N, P, Si) объяснялись, по-видимому, слабой стратификацией водного столба.

По направлению к берегу над свалом глубин и в водах склона роль диатомовых возрастала, составляя 13–47% от общей биомассы фитопланктона поверхностного слоя воды. При этом общая биомасса

фитопланктона здесь продолжала оставаться низкой (до 170 мг/м<sup>3</sup>, 3.4 мг/м<sup>3</sup> хлорофилла «а»), поскольку одновременно снижалась численность атлантической динофлагелляты *P. minimum*. Таким образом, формировалось сообщество смешанного типа, доминантами которого являлись представители как атлантического, так и арктического комплексов. В поверхностном холодном и распресненном 20-метровом слое воды (температура до 3.9°C, соленость до 34.7 psu) вегетировали характерные для шельфовой зоны западного Шпицбергена представители арктического комплекса – центрические бореально-арктические диатомеи из рода *Thalassiosira* (*T. rotula*, *T. gravida*, *T. hyalina*), жизненный цикл которых связан с однолетними морскими льдами. На глубинах залегания нутриклина (20–38 м), в атлантических водах, фиксировались глубинные максимумы биомассы (359–572 мг/м<sup>3</sup>, 5.1 мг/м<sup>3</sup> хлорофилла «а»), сформированные атлантическим видом – золотистой водорослью *Phaeocystis pouchettii*, вклад которой в общую биомассу достигал 70%. Резкое увеличение биомассы с одновременным присутствием в фитопланктоне как атлантических, так и арктических доминант, может указывать на наличие фронтальной зоны между теплыми и солеными водами Западно-Шпицбергенского течения (северная ветвь Северо-Атлантического течения) и холодными арктическими водами, поступающими в данный район из Баренцева моря вдоль южного побережья архипелага Шпицберген.

Увеличение биомассы фитопланктона до 340 мг/м<sup>3</sup> (4.5 мг/м<sup>3</sup> хлорофилла «а») наблюдалось также в прикромочной зоне, располагавшейся к северо-западу от Шпицбергена вблизи плато Ермак, где температура воды на поверхности вследствие таяния льда составляла только 3.3°C при солености 34.4 psu. Здесь свыше 40% биомассы сообщества формировали виды «ледовой флоры» из рода *Thalassiosira*, ассоциированные с однолетними (*T. gravida*, *T. hyalina*) льдами. Высокий уровень биомассы был характерен только для поверхностного 3-метрового слоя воды, что, очевидно, было связано со стратифицированностью водной толщи за счет высокозалегающего галоклина, как уже было показано ранее [6]. Обращает на себя внимание тот факт, что исследования, проведенные примерно в том же районе в 1991 г. [12], указывают в качестве основных доминант летнего сезона виды диатомей, ассоциированные с многолетними льдами (*M. arctica*, *F. oceanica*, *F. arctica*). Замена традиционных для данного региона доминирующих форм весеннего цветения на широко распространенные в бореальной области виды диатомовых указывает на усиление роли однолетних льдов в формировании цветения в прикромочной зоне, что, наряду с уменьшением площади многолетних льдов, свидетельствует в пользу кардинальных изменений вследствие глобального потепления.

В июне 2019 г. по всей исследованной акватории присутствовали кокколитофориды *Emiliania huxleyi* и *Coccolithus pelagicus*. Максимальная

численность *E. huxleyi* фиксировалась в поверхностном слое воды центральной части Норвежского моря – до  $7.7 \times 10^4$  кл/л. Численность *S. pelagicus* была значительно ниже и не превышала  $1.3 \times 10^4$  кл/л. В Гренландском море наибольшая численность *E. huxleyi* зарегистрирована в глубоководном районе ( $2.6\text{--}3.8 \times 10^4$  кл/л, горизонты 0–2 м) в интервале температур  $4.8\text{--}5.0^\circ\text{C}$  и солености не ниже 35 psu. Водоросль встречалась на всех горизонтах верхнего 20-метрового слоя воды, а также в ядре атлантической воды на глубинах 200–300 м. В прикромочной зоне ( $78^\circ\text{N}$ ) пролива Фрама численность *E. huxleyi* была несколько ниже ( $2.0\text{--}2.6 \times 10^4$  кл/л) с максимумами у поверхности воды. На глубинах 350–450 м численность вида достигала  $3.2 \times 10^3$  кл/л. Минимальная численность *E. huxleyi* –  $1.0\text{--}1.6 \times 10^4$  кл/л отмечена у западного побережья Шпицбергена во фронтальной зоне в области склона при температуре воды на поверхности  $4.4^\circ\text{C}$  и солености 35 psu. Что касается *S. pelagicus*, то в изученной части Гренландского моря численность этого вида в фотической зоне была очень низкой и не превышала 150 кл/л на глубине 25 м.

Таким образом, в северо-восточной части Гренландского моря и проливе Фрама в летний период 2019 г. основой карбонатного биологического насоса являлась *E. huxleyi*, что резко контрастирует с Норвежским морем – основным ареалом *S. pelagicus*.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-05-50090). Экспедиции проводилась при финансовой поддержке госбюджета: финансирование морских экспедиций Минобрнауки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polyakov J.N., Pnyushkov A.V., Alkire M.B., et al. Greater Role for Atlantic inflows on sea-ice loss in the Eurasian basin of the Arctic Ocean // Science. 2017. V. 356. P. 285–291.
2. Reigstad M., Wassmann P., Riser C.W. et al. Variations in hydrography, nutrients and chlorophyll a in the marginal ice-zone and the central Barents Sea // J. of Marine Systems. 2002. № 38. P. 9–29.
3. Oziel L., Neukermans G., Ardyna M. et al. Role for Atlantic inflows and sea ice loss on shifting phytoplankton blooms in the Barents Sea // J. of Geographical Research: Oceans. 2016. V. 22. P. 5121–5139.
4. Аксенов П.В., Иванов В.В. «Атлантификация» как вероятная причина сокращения площади морского льда в бассейне Нансена в зимний сезон // Проблемы Арктики и Антарктики. 2018. Т. 64. № 1. С. 42–54.
5. Иванов В.В., Репина И.А. Влияние сезонной изменчивости атлантической воды на ледяной покров Северного Ледовитого океана // Изв. РАН. Сер. Физика атмосферы и океана. 2018. Т. 54. № 1. С. 73–82.
6. Pautova L.A., Silkin V.A., Kravchshina M.D. et al. Pelagic ecosystem of the Nansen Basin under the influence of variable Atlantic Water inflow: the

mechanism forming diatom bloom in the marginal ice zone // Doklady Earth Sciences. 2021. V. 499. P. I. P. 590–594.

7. Syvertsen E.E. Ice algae in the Barents Sea: types of assemblages, origin, fate and role in the ice-edge phytoplankton bloom// Polar Research. 1991. V. 10. P. 277–288.

8. Hop H., Vintakari M., Bluhm B. et al. Changes in sea-ice protist diversity with declining sea-ice in the Arctic Ocean from the 1980s to 2010s. // Frontiers in Marine Science. 2020. V. 7. № 243. P. 1–18.

9. Smyth T.Y., Tyrrell T., Tarrant B. Time series of coccolithophore activity in the Barents Sea, form twenty years of satellite imagery// Geophysical Research Letters. 2004. V. 31. L11302. P. 1–14.

10. Паутова Л.А., Силкин В.А., Кравчишина М.Д. и др. Карбонатный биологический насос в Норвежском и Баренцевом морях: механизмы регуляции // Доклады РАН. Науки о Земле. 2020. Т. 490. № 1. С. 55–60.

11. Giraudeau J., Hulot V., Hanquiez V. et al. Survey of the summer coccolithophore community in the western Barents Sea // J. of Marine Systems. 2016. V. 158. P. 93–105.

12. Owrid G., Socal G., Civitarese G. et al. Spatial variability of phytoplankton, nutrients and new production estimates in the waters around Svalbard // Polar Research. 2000. 19(2). P. 155–171.

In deep sea waters of the north-eastern part of the Greenland Sea the structure of phytoplankton community was determined by its belonging to the post-bloom Atlantic water. Small dinoflagellates prevailed (up to 80% of total biomass). The total phytoplankton biomass did not exceed  $130 \text{ mg/m}^3$  ( $3.3 \text{ mg/m}^3$  of chlorophyll “a”), its maximums were fixed at surface level. In frontal zone near western coast of Svalbard the mixed community vegetated, consisting of Atlantic and Arctic species. The maximums of biomass, formed by Atlantic species *Phaeocystis pouchettii*, were fixed at 20–38 m depth (up to  $572 \text{ mg/m}^3$ ,  $5.1 \text{ mg/m}^3$  of chlorophyll “a”). In marginal ice zone to the north-west of Svalbard the high level of biomass (up to  $340 \text{ mg/m}^3$ ,  $4.5 \text{ mg/m}^3$  of chlorophyll a) was formed by ice species, associated with one-year ice (*Thalassiosira gravida*, *Thalassiosira hyalina*).

**Письменюк А.А.<sup>1,2</sup>, Семенов П.Б.<sup>1</sup>, Малышев С.А.<sup>1</sup>,  
Ванштейн Б.Г.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана имени академика И.С. Грамберга, г. Санкт-Петербург, e-mail: apismeniuk@gmail.com; <sup>2</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва)

**Предварительные результаты газо-геохимических исследований полигонально-жильных льдов побережья Восточно-Сибирского моря (о. Котельный)**

**Pismeniuk A.A.<sup>1,2</sup>, Semenov P.B.<sup>1</sup>, Malyshev S.A.<sup>1</sup>,  
Vanshtein B.G.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>All-Russian Research Institute of Geology and Mineral Resources of the World Ocean named after academician Igor Gramberg, St. Petersburg; <sup>2</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow)

**Preliminary gas-geochemical investigation of ice wedges on the East Siberian coast (Kotelny Is.)**

Ключевые слова: метан, углекислый газ, гелий, полигонально-жильные льды, о. Котельный

Приведены первые результаты исследования газовой составляющей полигонально-жильных льдов (ПЖЛ) побережья Восточно-Сибирского моря о. Котельный. Рассчитанные средние значения содержаний  $\text{CO}_2$  для различных групп анализируемых ПЖЛ существенно ниже таковых, приводимых для образцов ПЖЛ континентальной Якутии, но в тоже время превышают современные концентрации в атмосфере в 4 раза. Генетические аспекты ПЖЛ проиллюстрированы диаграммой молекулярного состава углеводородных газов, где показано фракционирование метана вследствие его аэробного/анаэробного окисления, что характерно для позднплейстоценовых льдов.

Деградация многолетнемерзлых пород (ММП) на Арктическом побережье, вследствие глобальных климатических изменений, приводит к мобилизации углерода, законсервированного в подземных льдах и мерзлых отложениях, в современный биогеохимический цикл, что влечет за собой дополнительное поступление парниковых газов в атмосферу, в частности, конечных продуктов цикла углерода: метана ( $\text{CH}_4$ ) и диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ). Увеличение атмосферной эмиссии парниковых газов вследствие деградации криолитозоны может быть фактором усиления климатического потепления, за счет реализации принципа положительной обратной связи [1]. Исследования газовых включений во льдах позволяет оценить эмиссию парниковых газов при оттаивании ММП, а также уточнить генетические аспекты полигонально-жильных льдов (ПЖЛ).

Полевые исследования подземных льдов проводились на восточном



побережье о. Котельный. ПЖЛ разных генераций изучались на трех ключевых участках побережья: позднеплейстоценовая ПЖЛ – в районе м. Нерпичий (ТН - KN810), голоценовые – в районе м. Санга–Балаган (ТН-KSB910; ТН - KSB911) и м. Благовещенский (ТН-803). Всего было отобрано 27 образцов ПЖЛ, которые в виде монолитов были транспортированы в аналитический центр ФГБУ «ВНИИОкеангеологии» для дегазации образцов с последующим определением в газовой компоненте углеводородных и неуглеводородных газов. Пробы ПЖЛ были дегазированы методом «headspace». Состав газовой компоненты определялся на газовом хроматографе SHIMADZU GC 2014. Конечные концентрации метана и углекислого газа рассчитывались по методикам [2, 3]. Коэффициент влажности газа [4] рассчитывался по формуле:  $\Sigma C_2-C_5 / \Sigma C_1-C_5 \times 100$ .

Концентрации метана в образцах варьируют от 0,39 ppmV в образце позднеплейстоценового ПЖЛ (ТН-KN810) до 50 ppmV в голоценовой ПЖЛ (ТН-803), при среднем значении 9,7 ppmV. Концентрации углекислого газа в образцах также изменяются в широком диапазоне: от 9 ppmV (ТН – KSB910) до 1548 ppmV (ТН-KN810), при среднем значении 402 ppmV. Однако, содержания CO<sub>2</sub> характеризуются полимодальным распределением, где четко выделяются три группы образцов льда. Первая группа со средним значением CO<sub>2</sub> 879 ppmV включает образцы ПЖЛ позднеплейстоценового возраста (ТН-KN810) и характеризуется положительной корреляцией (рис. 1) между CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> ( $R^2 = 0,4671$ ). Вторая группа со средним значением CO<sub>2</sub> 286 ppmV объединяет образцы ПЖЛ голоценового возраста (KSB-911 и образцы, отобранные по горизонтальной оси в ТН-803 - а (рис. 1). При этом для данной группы льдов корреляция между CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> проявлена не однозначно (рис. 1). Третья группа со средним значением CO<sub>2</sub> 66 ppmV (рис. 1) объединяет голоценовые ПЖЛ (ТН-KSB910 и образцы, отобранные по вертикальной оси (б) (ТН-803). Для данной группы льдов отмечается отрицательная корреляция между CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> (рис. 1), что подтверждается предыдущими исследованиями ПЖЛ в Восточной Сибири [5, 6].

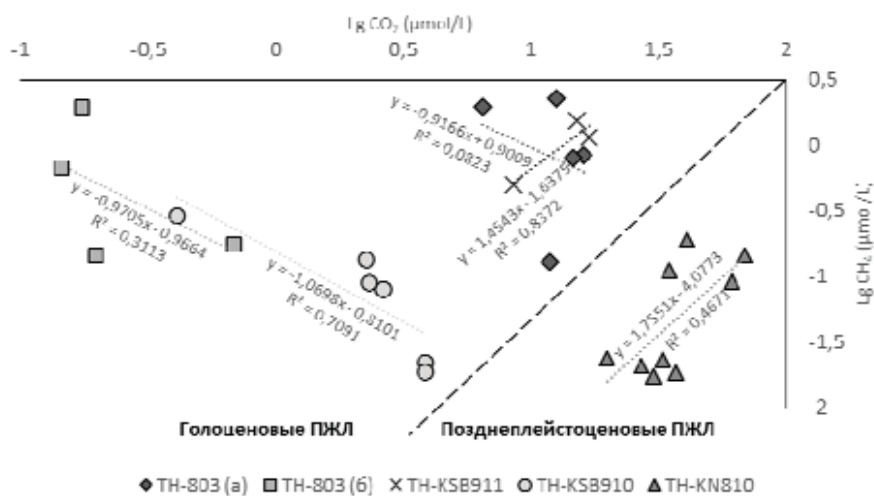


Рис. 1. Соотношение метана (CH<sub>4</sub>) и углекислого газа (CO<sub>2</sub>) в исследуемых образцах ПЖЛ.

Рассчитанные нами средние значения  $\text{CO}_2$  по группам образцов ПЖЛ островов, в частности о. Котельный, существенно ниже таковых, приводимых для образцов ПЖЛ континентальной Якутии, но в тоже время превышают современные концентрации в атмосфере.

Различный характер корреляционных зависимостей между  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  может свидетельствовать как о различных источниках углерода в ПЖЛ, так и о специфике условий их формирования.

Генетические аспекты ПЖЛ наиболее наглядно проявлены при рассмотрении диаграммы молекулярного состава (рис. 2) углеводородных газов, где находит отражение распределение образцов позднеплейстоценовых ПЖЛ по значениям суммарного содержания компонентов  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$  и коэффициента влажности ( $kW$ , %) [4]. Так, высокие значения коэффициента влажности могут говорить о молекулярном фракционировании газовой смеси, связанной с избирательным исчезновением метана вследствие его аэробного/анаэробного окисления.

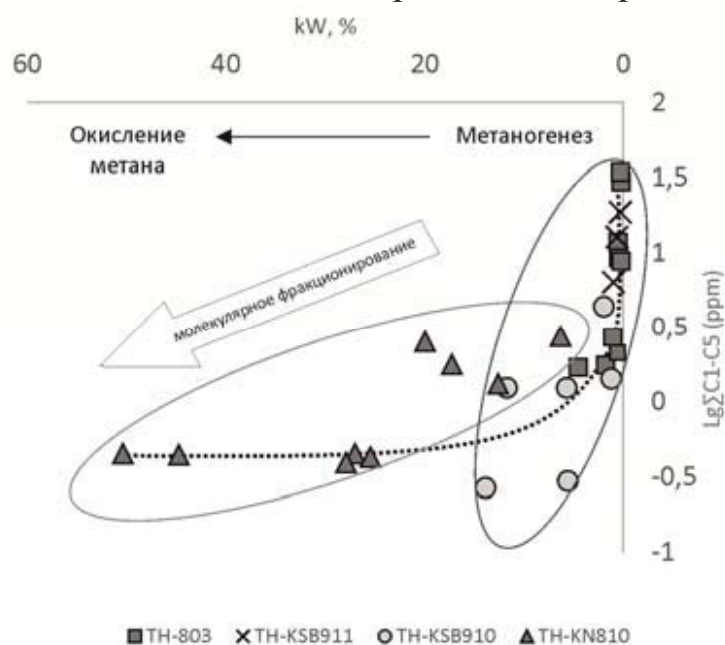


Рис. 2. Диаграмма молекулярного состава углеводородных газов в образцах исследуемых ПЖЛ.

В тоже время преобладающим источником метана в сухопутных ландшафтах высокоширотной Арктики является микробный метаногенез. Однако для ряда анализируемых образцов ПЖЛ с высоким содержанием метана отмечается положительная корреляция с  $\text{He}$ , что может свидетельствовать о существовании дополнительного глубинного источника метана при образовании ПЖЛ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schuur E.A.G., McGuire A.D., Schädel C. et al. Climate change and the permafrost carbon feedback // Nature. 2015. V. 520. P. 171–179. Doi: 10.1038/nature14338

2. Yamamoto S., Alcauskas J.B., Crozier T.E. Solubility of methane in distilled water and seawater // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1976. V 21. P. 78–80. Doi: 10.1021/je60068a029
3. Weiss R.F. Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a non-ideal gas // *Marine Chemistry*. 1974. V.2. P. 203–215.
4. Abrams M.A. Significance of hydrocarbon seepage relative to sub-surface petroleum generation and entrapment // *Marine and Petroleum Geology*. 2005. V. 22. P. 457–478.
5. Kim K., Yang J-W., Yoon H., et al. Greenhouse gas formation in ice wedges at Cyuie, central Yakutia // *Permafrost and Periglac Process*. 2019. V. 30. P. 48–57. Doi:10.1002/ppp.1994
6. Boereboom T., Samyn D., Meyer H., Tison J.L. Stable isotope and gas properties of two climatically contrasting (Pleistocene and Holocene) ice wedges from cape Mamontov Klyk, Laptev Sea, northern Siberia // *Cryosphere*. 2013. V. 7. P. 31–46. Doi: 10.5194/tc-7-31-2013

The first results of gas-geochemical investigation of the ice wedges (IW) from the East Siberian coast (Kotelny Island) are presented. The calculated average values of the CO<sub>2</sub> content for various groups of the analyzed IW are significantly lower than those of the continental Yakutia IW, but at the same time they exceed the current concentrations in the atmosphere by 4 times. The genetic features of the IW are illustrated by the diagram of the molecular composition of hydrocarbon gases, which shows the methane fractionation due to its aerobic / anaerobic oxidation, which appears to be typical for the Late Pleistocene ice.

**Пушкарева Е.М.<sup>1</sup>, Федулов В.Ю.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, e-mail: kate-mp@mail.ru; <sup>2</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва)

## **Гранулометрический состав, содержание органического углерода и состав гумусовых кислот почв залива**

### **Благополучия архипелага Новая Земля**

**Pushkareva E.M.<sup>1</sup>, Fedulov V.Y.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow; <sup>2</sup>Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

## **Soil texture, organic carbon content and composition of humic acids in the soils of Blagopoluchiya Bay (Novaya Zemlya archipelago)**

Ключевые слова: органическое вещество, гранулометрический состав, архипелаг Новая Земля.

Впервые выполнено органо-геохимическое описание почв побережья залива Благополучия Северного острова архипелага Новая Земля. Зафиксированы низкие концентрации  $C_{орг}$  (органический углерод) в почве, малая доля водорастворимого органического вещества и повышенная доля гумина. Установлена тесная связь органического вещества с минеральной компонентой. Показано практически полное отсутствие аккумуляции органического вещества в почвах даже при наличии растительного покрова.

Побережье Новой Земли является транзитной зоной миграции осадочного материала с ледниковых массивов в донные осадки Карского моря, при этом почвенный покров может служить дополнительным источником поставки органического вещества [1, 2]. Таким образом, исследования почв побережья заливов Новой Земли позволяют выявить механизм транспорта осадочного материала и особенности осадконакопления в заливах Карского моря [1].

Проведено исследование гранулометрического состава, содержания органического и карбонатного углерода и состава гумусовых кислот в образцах почв побережья залива Благополучия Новой Земли [3, 4].

Почвенный покров в районе исследования слабо развит и представлен фрагментарно [1, 2]. Его площадь занимает не более 5% свободной ото льда территории суши [5]. Толщина почвенного покрова крайне мала и не превышает 25 см.

Выполнен анализ 7 почвенных проб, отобранных в ходе 81 рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш» из 4 почвенных разрезов по катене, расположенной в 2 км от моря и проходящей от гребня локального водораздела до дна ложины. Перепады высот между разрезами составляют от 10 до 30 м на протяженности порядка 200 м.

Во всех исследованных образцах почв преобладает грубый обломочный материал. Доля галечно-гравийная фракции составляет от 36-46 % в почвах ложбины до 50–66% в почвах склонов. Гравийный материал представлен серыми и углистыми сланцами, из которых сложены коренные породы. Было зафиксировано резкое преобладание песчано-гравийной фракции над алевропелитовой (песок – от 23.4% до 46.4%, алевропелит – от 7.9% до 25.5%). Для алевропелитовой фракции было зафиксировано мономодальное распределение с максимумом на 30–40 мкм, и плавным убыванием в пелитовую область.

Для всех исследованных проб почв характерна щелочная реакция среды (от 57 до 78 мг-экв/100 г почвы) и высокие значения рН (от 8.57 до 8.7), которые обусловлены присутствием значительного количества карбонатов ( $C_{\text{карб.}} \sim 3\%$  масс.). При этом в донных осадках залива Благополучия содержание карбонатов существенно ниже, что говорит о преобладании альтернативных источников поставки терригенного материала.

Несмотря на развитый растительный покров, в основном представленный мхами и лишайниками, содержание органического углерода ( $C_{\text{орг.}}$ ) в исследуемых почвах крайне мало (среднее – 1.3% масс.). Достаточно велика изменчивость его концентраций: минимальное содержание ( $C_{\text{орг.}} - 0.66\%$  масс.) было определено в нижней точке катены, максимальное ( $C_{\text{орг.}} - 2.2\%$  масс.) – в верхней.

Характеристика гумусовых кислот показывает, что содержание водорастворимого органического углерода в почвах низкое и варьирует в пределах 1.1–1.9 мг/100 г почвы. Содержание кислото- и щелочерастворимого органического вещества крайне мало и варьирует от 3.7 до 23.4 и от 17.7 до 76.8 мг/100 г почвы соответственно, что в сумме составляет около 3% от общего углерода почвы. Содержание азота в составе гумусовых фракций почв залива Благополучия низкое. Почвы склоновых территорий катены характеризуются преобладанием фульвокислот над гуминовыми, вниз по склону содержание фульвокислот снижается. Величина гумина составляет более 90% от общего углерода и свидетельствует о том, что органическое вещество почвы прочно связано с минеральной частью. Таким образом, состав гумусовых кислот говорит о крайне неблагоприятных условиях накопления органического вещества в исследуемом регионе.

В районе исследований из-за резкой смены климатических сезонов практически отсутствуют условия для накопления обогащенных органическим веществом осадочных слоев, а сформированное в наземной части ОВ не захоранивается в почвах, а попадает в донные осадки. В ранее исследованных почвах заливов Степового и Абросимова восточного берега Новой Земли и островов Северной Земли, концентрации  $C_{\text{орг.}}$  были зафиксированы на порядок больше. Таким образом, исследуемые почвы залива Благополучия являются одними из наиболее бедных арктических

почв по содержанию органического вещества.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Архипелаг Новая Земля и Карское море: геохимия, гляциология, радиационное состояние / Под ред. М.В. Флинта. М.: АПР, 2018. 152 с.
2. Крупская В.В., Мирошников А.Ю., Доржиева О.В., Закусин С.В., Семенов И.Н., Усачева А.А. Минеральный состав почв и донных осадков заливов архипелага Новая Земля, 2017 г.
3. Орлов Д.С, Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса: Учеб. пособие. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. 272 с.
4. Методы исследования органического вещества в океане / Романкевич Е.А. (ред.). М.: Наука, 1980. 342 с.
5. Горячкин С.В. Почвенный покров Севера (структура, генезис, экология, эволюция). М.: ГЕОС, 2010. 414 с.

For the first time, was carried out an organo-geochemical soil description of the Blagopoluchiya Bay coast (Northern Island of the Novaya Zemlya archipelago). Low concentrations of  $C_{org}$  (organic carbon) in the soil, a small proportion of water-soluble organic matter, and an increased proportion of humin were recorded. A close relationship was established between organic matter and the mineral component. Almost complete absence of organic matter accumulation in soils was shown, even in the presence of vegetation cover.

**Рейхард Л.Е., Козина Н.В.**

(Институт океанологии имени П.П. Ширшова Российской Академии наук, г. Москва,  
e-mail: mollusc@mail.ru)

**Типоморфные признаки и индикаторные свойства  
аутигенного барита из донных отложений глубоководных  
котловин Каспийского и Черного морей**

**Reykhard L.Ye., Kozina N.V.**

(Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow)

**Typomorphic features and indicator properties of the  
authigenic barite from bottom sediments of deep-water basins  
of the Caspian and Black seas**

Ключевые слова: Каспийское море, Черное море, сероводородное заражение, аутигенный барит, типоморфные признаки, парагенетические минеральные ассоциации, седименто- и диагенез, биоминерализация, индикаторные свойства.

В работе представлены результаты изучения проявлений аутигенного барита в составе парагенетических ассоциаций аутигенных минералов в донных отложениях глубоководных котловин Каспийского и Черного морей. Кроме того, исследованы литолого-минералогические и геохимические характеристики донных осадков, вмещающих аутигенную минерализацию. Детально изучены такие типоморфные признаки аутигенного барита, как формы выделения и состав баритовых кристаллов и агрегатов, а также дана первичная оценка их возможным индикаторным свойствам.

Как известно, аутигенные минералы несут в своих типоморфных признаках генетическую информацию об условиях, в которых они образовались. Эта уникальная генетическая информативность аутигенных минералов позволяет использовать их в качестве индикаторов различных природных процессов при палеореконструкциях и интерпретациях массивов океанологических данных [1, 2].

Аутигенный барит активно применяется в качестве минерала-индикатора в палеогеографических реконструкциях благодаря своей способности хорошо сохраняться в течение длительного времени под воздействием различных геологических процессов. Однако необходимо отметить, что аутигенный барит может формироваться в морях и океанах при очень разных физических и химических условиях, при этом различия в генезисе отражаются как на концентрациях химических элементов в составе барита, так и на внешнем облике баритовых кристаллов и агрегатов.

Известно, что аутигенный барит образуется в донных отложениях морей и океанов в результате активности гидротермальных источников [3], осадочно-хемогенным путем [4] и в процессе диагенеза [5]. Кроме того, микрокристаллы так называемого «биогенного морского» барита способны

образовываться непосредственно в водной толще в составе взвеси, обогащенной органическим веществом [6]. Было установлено, что типоморфные признаки аутигенного барита (химический состав, размер и габитус кристаллов, морфология агрегатов) могут быть использованы для идентификации генезиса барита, что позволяет применять его в качестве индикатора биологической продуктивности и условий седименто- и диагенеза в древних и современных осадочных бассейнах [5–7].

Целью данного исследования явилось изучение состава, форм выделения и характера распределения аутигенного барита в донных отложениях глубоководных зон Каспийского и Черного морей, а также анализ литолого-минералогических и геохимических характеристик этих отложений для установления факторов, влияющих на аутигенную баритовую минерализацию. На основании полученных данных предполагается дать оценку индикаторных свойств аутигенного барита, образующегося в результате седиментационно-диагенетических процессов в морских бассейнах с сероводородным заражением.

Материалом для изучения послужили колонки донных осадков из глубоководных котловин Каспийского и Черного морей. В Каспийском море пробы донных осадков были отобраны в Южно-Каспийской котловине в 39-м рейсе НИС «Рифт» (ст. 3916, координаты N 38°58.528' E 50°45.738'; глубина пробоотбора 1000 м, длина колонки 35 см) [8]. В Черном море пробоотбор осуществлялся в 81-м рейсе НИС «Профессор Водяницкий» (ст. 8414, координаты N 43°23.068', E 32°48.532', глубина пробоотбора 2120 м, длина колонки 53 см) [9].

Комплекс исследований включал изучение литологических характеристик донных осадков, оптическую микроскопию, сканирующую электронную микроскопию с сопутствующим электронно-зондовым микроанализом, определение содержания органического углерода ( $C_{орг}$ ) методом кулонометрического титрования.

В процессе комплексных исследований в донных отложениях Каспийского и Черного моря было обнаружено многообразие форм выделения аутигенного барита, который формируется в составе минеральных парагенетических ассоциаций, специфических для каждого изученного осадочного бассейна [10].

Так, в известковистых пелитовых осадках Южно-Каспийской впадины, сильно, но неравномерно обогащенных органическим веществом ( $C_{орг}$  1.47–8.7%) [8], аутигенный барит присутствует в парагенетической ассоциации с такими ранее описанными аутигенными минералами, как гипс, кутнагорит, Mg-кальцит, кальцит, фрамбоидальный пирит [8, 10–12]. Барит обнаружен в донных осадках из верхней части колонки, где он присутствует в поровом пространстве в виде единичных микроагрегатов размером до 5x5 мкм, состоящих из удлинено-вытянутых плоско-призматических кристаллов, несущих следы растворения. В химическом составе барита зафиксировано



повышенное содержание Sr (до 5.8%) [10].

В кокколитовых илах Черного моря, содержащих от 1.4% до 9.7%  $C_{орг}$ , аутигенный барит обнаружен в парагенетической ассоциации с такими аутигенными минералами, как гипс, фрамбоидальный пирит, низкомагнезиальный кальцит и баритокальцит [10, 12]. Установлена вертикальная зональность в распределении определенных форм барита: в самой верхней части колонки донных осадков (интервал 0–1 см) обнаружены единичные скопления уплощенных кристаллов эллипсоидальной формы размером до 1.5x2 мкм; в интервале 1–2 см отмечены многочисленные аморфные баритовые агрегаты неправильной формы размером до 3x4 мкм; в интервале 11–12 см зафиксировано появление единичных скоплений уплощенных кристаллов неправильной формы (до 0.5x1 мкм) и аморфных комковатых баритовых масс (до 1.5x2,0 мкм); в самой нижней части колонки (в интервале 47–48 см) обнаружено большое количество крупных баритовых скоплений, в которых присутствуют как кристаллы барита различной формы (уплощенной неправильной, эллипсоидальной, субсферической) размером до 1x2 мкм, так и аморфные комковатые агрегаты неправильной формы баритового состава (до 2x3 мкм). Как в аморфных агрегатах, так и в отдельных кристаллах барита присутствует азот (до 4%) и стронций, содержание которого варьирует от 0.1% до 0.6%. Важно отметить, что в микрizonaх, где были зафиксированы проявления барита, был обнаружен аутигенный пирит в виде фрамбоидов и скоплений кристаллитов, а также органические пленки, содержащие азот (до 5.2%).

На данном этапе исследований, с учетом сложности интерпретации данных о генезисе барита в морских бескислородных условиях [13], существующих в изученных глубоководных зонах Каспийского [14] и Черного морей [15], основываясь на анализе полученных данных и существующих схемах образования барита [16, 17], можно предположить следующее: а) обнаруженные единичные включения аутигенного барита в донных осадках Каспийского моря имеют диагенетическое (в основном хемогенное) происхождение, и поэтому не могут быть использованы как индикатор биопродуктивности; б) многочисленные аморфные агрегаты и скопления кристаллов барита разной формы в черноморских донных осадках также диагенетические, но скорее всего имеют биохемогенное происхождение, являясь продуктом биоминерализации, подобно бариту, описанному в [18], с учетом того, что ни в аморфной, ни в кристаллической фазе изученные бариты не содержат фосфора, а содержат азот. Таким образом, природу связи изученных черноморских баритов с биопродуктивностью, биоаккумуляцией и биоминерализацией предстоит выяснить в ходе дальнейших исследований, т.к. она, по нашему мнению, имеет более сложный характер, чем у «биогенного морского» барита.

Авторы выражают искреннюю благодарность Ключиткину А.А., Карлову В.А. и Ковалеву М.А. (ООО «Мелитэк») за помощь и содействие на разных этапах исследований. Анализ данных осуществлялся в рамках Государственного задания ИО РАН (тема № 0128-2021-0002). Изучение донных осадков Черного и Каспийского морей проводилось при финансовой поддержке РФФ (грант №19-77-00015).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Glenn C.R., Phillipelli G.M. Authigenic mineral formation in the marine environment: Pathways, processes and products // *Deep Sea Research Part II Topical Studies in Oceanography*. 2007. V. 54 (11). P. 1141–1146.
2. Япаскурт О.В. Генетическая минералогия и стадийный анализ процессов осадочного породо- и рудообразования. М.: ЭСЛАН. 2008. 356 с.
3. Кравчишина М.Д., Леин А.Ю., Лисицын А.П. и др. Гидротермальные минеральные ассоциации на 71°с.ш. САХ (по материалам 68-го рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш» (первые результаты) // *Океанология*. 2019. Т. 59. № 6. С. 1039–1057.
4. Еремин Н.И. Неметаллические полезные ископаемые. М.: Издательство Московского Университета, 2004. 259 с.
5. Zan B., Yan J., Liu S., Mou C., Ran B. Llandovery (Lower Silurian) nodular barite from the northern margin of Yangtze Block, South China, and its paleoceanographic implications // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2020. V. 537. P. 109415.
6. Paytan A., Griffith E.M. Marine barite: Recorder of variations in ocean export productivity // *Deep-Sea Research II*. 2007. V. 54. P. 687–705.
7. Griffith E.M., Paytan A. Barite in the ocean – occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications // *Sedimentology*. 2012. V. 59. P. 1817–1835.
8. Kozina N., Reykhard L., Dara O., Gordeev V. Framboidal pyrite formation in the bottom sediments of the South Caspian Basin under conditions of hydrogen sulfide contamination // *Russ. J. Earth. Sci.* 2018. V. 18. ES6003
9. Ключиткин А.А., Козина Н.В., Реджепова З.Ю., Русанов И.И., Торгунова Н.И., Будько Д.Ф. Геологические исследования Черного моря (81-ый рейс НИС «Профессор Водяницкий») // *Океанология*. 2017. Т. 57. № 5. С. 838–840.
10. Reykhard L., Kozina N., Dara O., Shulga N. Authigenic barite in the bottom sediments of the seas and oceans: crystal morphology, composition, indicator properties // *Abstract Collection Book. 6<sup>th</sup> World Multidisciplinary Earth Sciences Symposium WMESS 2020. 07–11 September 2020. Prague (Czech Republic)*. P. 161
11. Дара О.М., Леин А.Ю., Козина Н.В., Иванов М.В. Первая находка кутнагорита в современных отложениях Южно-Каспийской котловины // *Докл. РАН*. 2015. Т. 465. № 5. С. 572–576.
12. Козина Н.В., Рейхард Л.Е., Дара О.М., Гордеев В.В., Коченкова А.И.

Литолого-минералогическая и геохимическая характеристики современных донных осадков в глубоководной части Черного моря в районе сероводородного заражения // Комплексные исследования Мирового океана. Материалы V Всероссийской научной конференции молодых ученых. 2020. С. 320–321.

13. Henkel S., Mogollon J.M., Nöthen K., Franke C., Bogus K., Robin E., Bahr A., Blumenberg M., Pape T., Seifert R., März C., de Lange G.J., Kasten S. Diagenetic barium cycling in Black Sea sediments – A case study for anoxic marine environments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2012. V. 88. P. 88–105

14. Иванов М.В., Саввичев А.С., Ключиткин А.А., Чульцова А.Л., Захарова Е.Е., Русанов И.И., Леин А.Ю., Лисицын А.П. Возобновление сероводородного заражения водной толщи глубоководных впадин Каспийского моря // Докл. Академии Наук. 2013. Т. 453. № 1. С. 76–81.

15. Система Черного моря. М.: Научный мир, 2018. 808 с.

16. Lash G. G. Authigenic barite nodules and carbonate concretions in the Upper Devonian shale succession of western New York – A record of variable methane flux during burial // *Marine and Petroleum Geology*. 2015. V. 59. P. 305–319.

17. Liguori B.T.P., De Almeida M.G., de Rezende C.E. Barium and its importance as an indicator of (Paleo)productivity // *Anais Da Academia Brasileira de Ciencias*. 2016. V. 88 (4). P. 2093–2103.

18. Martinez-Ruiz F., Paytan A., Gonzalez-Munoz M.T., Jroundi F., Abad M.M., Lam P.J., Bishop J.K.B., Horner T.J., Morton P.L., Kastner M. Barite formation in the ocean: Origin of amorphous and crystalline precipitates // *Chemical Geology*. 2019. V. 511. P. 441–451.

The research presents the results of studying authigenic barite in paragenetic associations of authigenic minerals in bottom sediments of deep-water basins of the Caspian and Black Seas. In addition, the lithological, mineralogical and geochemical characteristics of bottom sediments containing authigenic mineralization were studied. Typomorphic features of authigenic barite, such as forms of precipitation and composition of barite crystals and aggregates, have been studied in detail, and a primary assessment of their possible indicator properties has been given.

## **Романкевич Е.А., Ветров А.А.**

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

### **Органический углерод в Мировом океане**

**Romankevich E.A., Vetrov A.A.**

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

### **Organic matter in the Ocean**

Ключевые слова: потоки углерода, первичная продукция, поступления с суши, захоронение в осадках, баланс углерода

Рассмотрены биогеохимические и геолого-геофизические аспекты цикла углерода в Мировом океане. Представлены данные по органической ветви углеродного цикла, собственные и литературные результаты по растворенному, коллоидному, взвешенному веществу, донным осадкам, основным источникам, потокам, захоронению углерода в осадках.

#### Органическое вещество.

Органическое вещество, как основа живых организмов и продуктов их разложения, представлено в океане в виде растворенных соединений (РОВ), коллоидов и взвешенных частиц ВОВ. Коллоидные и истинно растворенные фракции могут быть разделены ультрафильтрацией и ионным обменом. При менее детальном изучении обычно определяют их сумму по  $C_{орг}$ . Следовательно, РОВ включает истинно растворенные соединения (частицы  $<1$  нм) и коллоиды, включая структуры 1–10 нм и 10–450 нм. Крупные частицы ( $> 0.1$ – $1.0$  мкм) можно уловить фильтрацией через различные фильтры, такие как стекловолокно Whatman GF/F (поры  $\sim 0.6$ – $0.7$  мкм), сепараторами и седиментационными ловушками. Три формы ОВ Мирового океана, т.е. живое, взвешенное и растворенное ОВ, составляют пирамиду масс 1:13:250 ( $4 \cdot 10^{15}$ ,  $50 \cdot 10^{15}$  и  $1000 \cdot 10^{15}$  г  $C_{орг}$ ), которая отражает динамическое равновесие в биогеохимическом цикле и всей гетерогенной биогеохимической системе, включающей органический азот, фосфор, серу, металлы, металлоиды, металлоорганические соединения. Осаждение взвеси приводит к тому, что все осадки содержат ОВ, максимальная концентрация которого характерна для илов приконтинентальных областей, особенно зон апвеллингов и высокопродуктивных вод, а минимальная – для крупнозернистых отложений и пелагических илов. Ежегодно  $160$ – $250 \cdot 10^{12}$  г  $C_{орг}$  захоранивается в отложениях Мирового океана, в том числе около 95% в околоконтинентальных и 5% в пелагических осадках.

#### Источники органического вещества

Основным первичным источником ОВ в океане является фитопланктон. Его средняя чистая продукция, включая пожизненные выделения, составляет  $\sim 60 \cdot 10^{15}$  г  $C_{орг} \cdot \text{год}^{-1}$ . Другим источником ОВ являются продукция ледовых водорослей ( $0.2 \cdot 10^{15}$  г  $C_{орг}$  ежегодно) и фитобентоса

( $3 \cdot 10^{15}$  г  $C_{\text{орг}}$ ), создаваемая макрофитами, диатомеями, обитающими в отложениях, а также часть ОВ, продуцируемая хемолитотрофами в рифтовых зонах океана и холодных просачиваниях. Бактериальный хемосинтез за счет окисления восстановленных соединений, поступающих из недр Земли, вносит небольшой вклад ( $<0.6\%$  продуктов фотосинтеза) в баланс ОВ.

К автохтонным (морским) источникам ОВ добавляется более устойчивое к деградации, аллохтонное (терригенное) ОВ, поступающее с суши ( $\sim 0.7 \cdot 10^{15}$  г  $C_{\text{орг}} \cdot \text{год}^{-1}$ ). Важнейшим терригенным источником ОВ в океане является речной сток, обеспечивающий  $\sim 0.6 \cdot 10^{15}$  г  $C_{\text{орг}} \cdot \text{год}^{-1}$  в растворенной и взвешенной формах ( $\sim 30$  и  $70\%$  соответственно). Поступления органических соединений из тропосферы в океан оцениваются как  $<0.1 \cdot 10^{15}$  г  $C_{\text{орг}} \cdot \text{год}^{-1}$ . Следует упомянуть недооцененные источники ОВ, такие как береговая эрозия, термоабразия и подземный сток, в сумме дающие при потеплении климата  $\sim 0.4 \cdot 10^{12}$  г  $C_{\text{орг}} \cdot \text{год}^{-1}$ . Живое ОВ, образующееся на суше и в океане, различается по зольности (5 и  $44\%$  соответственно), белкам (5 и  $62\%$ ), углеводам (62 и  $25\%$ ), липидам (6 и  $13\%$ ) и лигнину (27% и следы). Морское ОВ содержит примерно в 5 раз больше азота и серы, больше микроэлементов и меньше кислорода. Величина  $\delta^{13}\text{C}$  колеблется от  $-19$  до  $-24\%$  в океане и отличается от этого же параметра для наземных растений типа С3 (от  $-27$  до  $-28\%$ ) и типа С4 ( $\sim -12\%$ ) углеродной фиксации.

#### Растворенные органические вещества.

В Мировом океане растворенное ОВ составляет  $\sim 94\%$  от общего количества ОВ, а его масса оценивается в  $750\text{--}1000 \cdot 10^{15}$  г С. Это примерно равно количеству углерода в атмосфере. РОВ в основном представлен неживым ОВ, но включает живые (?) вирусы и бактерии. Примерно 25–35% морского РОВ содержится в молекулах с массой 1 кДа, что соответствует номинальным размерам молекул 1 нм или более. РОВ морской воды имеет множество источников и поглотителей. В активном поверхностном слое концентрация РОВ изменяется в пространстве и во времени в пределах двух порядков от 5–10 до 1000 мкМ С ( $1 \text{ мкМ С} = 0.012 \text{ мг С} \cdot \text{л}^{-1}$ ). Основной пул РОВ находится в глубоком океане, где концентрации меняются мало (35–45 мкМ). Общие закономерности распределения РОВ выражаются в снижении концентрации из прибрежных районов с высокой продуктивностью планктона, включая районы аллохтонного притока из рек, в олиготрофные районы океана, а также в уменьшении концентрации с глубиной в пелагических районах. Присутствие лабильных РОВ связано с верхней частью водной толщи. Около 30% РОВ (иногда до 80%) представлено коллоидами, рассеивающими свет (размер  $> 1$  нм) и содержащими биоактивные и биодоступные органические соединения. Субмикронные компоненты РОВ включают жидкие выделения фитопланктона, фитобентоса, простейших и других животных, продукты бактериального

распада сестона и фекальных пеллет, вирусные частицы и органические соединения, которые поступают с речным стоком и из донных отложений. Небольшая часть РОВ в настоящее время связана с деятельностью людей, создающих все больше и больше ксенобиотиков. Убыль РОВ связана с фотодеградацией, сорбцией на тонущих частицах и микробной утилизацией. Грибы, простейшие и различные миксотрофные организмы играют значительную роль в минерализации и преобразовании ОВ, но эти процессы до сих пор недостаточно изучены и недооценены.

УФ-излучение приводит к минерализации части РОВ, образованию новых органо-минеральных соединений в тонких поверхностных слоях океана, влияет на газообмен в системе воздух-вода. Гуминовые вещества играют важную роль в переходе РОВ во взвешенную форму (ВОВ). Консервативный характер терригенного РОУ и его прямая корреляция с соленостью нарушается в прибрежных условиях, что влияет на поведение и дальность переноса РОВ. Морское РОВ отличается от речного низким содержанием ненасыщенных ароматических углеводов, фенолов лигнина, более тяжелым изотопным составом углерода и азота, более низким соотношением С / N. Возраст воды на глубинах 2000–3000 м и 5000–6000 м оценивается в 2–3 и 5–6 тысяч лет соответственно. Хотя морское РОВ содержит много органических молекул, обнаруженных в морской биоте, состав большей его части (до 80–95%) плохо изучен из-за трудностей выделения и следовых количеств. Массовая доля РОВ (НМВ) (> 1 кДа) составляет всего 15% в поверхностных водах и 6% в глубинах океана, что в несколько раз ниже, чем в морском планктоне (~ 80%) и ВОВ (~ 30%). Фракция РОВ с низким молекулярным весом (LMW) содержит еще меньше органических полимеров и является более стойкой. Чрезвычайно низкое биохимическое содержание НМВ РОВ указывает на сильно измененную химическую структуру. Анализ <sup>15</sup>N ЯМР показывает, что весь азот находится в амидных структурах, которые почти наверняка имеют биохимическое происхождение. Спектры ЯМР <sup>13</sup>C указывают на большую концентрацию углеводов, которая уменьшается с глубиной и поэтому относительно лабильна. Эти спектры указывают на очень малое количество ароматических соединений, которые обычно связаны с гуминовыми кислотами. Механизм образования богатых углеродом алифатических фракций, относительная численность которых увеличивается с глубиной, неизвестен. Среди аминокислот –аланин, серин, а также аспарагиновая и глутаминовая кислоты обогащены D-энантиомерами (> 10 мол.%), что типично для стенок бактериальных клеток. Что касается сахаров, галактоза преобладает над глюкозой в РОВ, в отличие от живых организмов. Низкомолекулярные соединения и некоторые гуминовые кислоты имеют самую высокую резистентность в составе РОВ. Поступление РОВ из донных отложений (поровые воды), которые намного богаче РОВ морской воды на шельфе и в районах континентального склона, еще не изучено и

представляет собой важную задачу.

### Взвешенные органические вещества

ВОВ является второй по распространенности формой ( $50 \cdot 10^{15}$  г  $C_{\text{орг}}$ ) после растворенного ОВ и играет важную роль в биогеохимическом круговороте вещества в океане. Оно оказывает большое влияние на содержание  $CO_2$  в атмосфере, связывая  $CO_2$  во время фотосинтеза и перенося органические соединения из эвфотического слоя в отложения. Содержание ВОВ в океане в основном определяется первичной продукцией фитопланктона. В морях, особенно арктических изменяется соотношение морского (сапропелевого) и терригенного (гумусового) ОВ. Взаимосвязь может быть нарушена или даже отсутствовать в прибрежной зоне, особенно в регионах с большим поступлением взвеси (реки, абразия, антропогенные источники), из-за высокой мутности, дефицита света, неблагоприятных условий для фотосинтеза. Продуцируемое ОВ трансформируется сообществом организмов и относительно быстро (дни, недели, в зависимости от их размера, плотности и глубины океана) выпадает в осадок в виде агрегированных частиц, пеллет и остатков зоопланктона. Зависимость минерализации ВОВ от глубины близка к гиперболической, поэтому только несколько процентов ВОВ достигают морского дна в пелагиали. Наиболее активное разрушение ВОВ происходит: в поверхностных водах (0–200 м) и на морском дне (придонная вода, нефелоидный слой и биотурбированные отложения). Разрушение N- и P-содержащих органических соединений происходит соответственно на 40 и 70% быстрее, чем минерализация всего ОВ. Эти процессы продолжаются в отложениях. Зона смешения река / море играет важную роль в сорбции микроэлементов, переносе, осаждении различных форм ОВ, их локализации и захоронении. В этой зоне небольшая часть (5–15%) РОВ может перейти в ВОВ. В эстуарных зонах и прилегающем шельфе может выпадать до 40–> 90% РОВ. Со временем часть поверхностных отложений, обогащенных ОВ, переносятся в депрессии шельфа, нижнюю часть континентального склона и континентальное подножье течениями, гравитацией и тектоническими движениями. При минерализации соотношение автохтонного и аллохтонного вещества существенно меняется в пользу последнего, как более стойкого. ВОВ сильно отличается от фитопланктона и зоопланктона меньшим количеством белка, азота, фосфора, большим количеством полисахаридов, алифатических углеводов, ароматическими структурами и наличием следовых количеств геополимеров (гуминовых веществ. В арктических морях сезонный лед содержит много ВОВ из-за цветения морских водорослей (в основном диатомовых и кокколитофоридов). Его состав характеризуется высоким содержанием стабильного изотопа до  $\delta^{13}C = -8\text{‰}$  по сравнению с ВОВ в открытой воде (от  $-20$  до  $-28\text{‰}$ ). Повышенный уровень  $^{13}C$ , по-видимому, вызван низкой концентрацией  $CO_2$  в порах морского льда.

## Органическое вещество отложений

Твердые частицы, достигающие морского дна, и тонкий поверхностный слой отложений ( $<1$  см), обогащены ОВ. При высокой скорости накопления зона активной деградации ОВ достигает 2 м и более. В современном Мировом океане большая часть ОВ разлагается в кислородных условиях. В бескислородных условиях основными процессами деградации являются сульфатредукция и метаногенез. В этих условиях скорость ферментативной деградации ОВ резко снижается.

ОВ, захороненное в отложениях, содержит широкий спектр преобразованных соединений морского и терригенного генезиса, газогидраты метана и других газов, а также ОВ поровых вод. Ежегодно около 0.35%  $C_{\text{орг}}$  первичной продукции и ОВ, поступающих с суши, захоранивается в отложениях Мирового океана. В процессе диагенеза и катагенеза это ОВ образует нерастворимые геополимеры, кероген, жидкие и газообразные углеводороды, другие органические и нелетучие соединения. ОВ осадков содержит различные классы органических соединений, такие как углеводороды, спирты, амины, альдегиды, кетоны, кислоты и их сложные эфиры, аминокислоты, углеводы, аминоксахара, пептиды, витамины. Основное изменение ОВ на стадии раннего диагенеза это – гумификация с образования новых геополимеров, стабильных в термодинамическом поле диагенеза. ГК и кероген составляют большую часть ОВ донных отложений (до 95%). Превращение липидов в окислительной и восстановительной среде приводит к избирательному сохранению низкополярных соединений, включая углеводороды, жирные кислоты, стеринны. Изменение изотопного состава углерода липидов и их молекулярного состава служит хорошим индикатором степени биогенной трансформации ОВ, изменений фацциальной обстановки осадконакопления, вклада терригенных компонентов. Наряду с углеводородами, фенолы лигнина также являются несомненными индикаторами вклада терригенного материала в седиментацию. Молекулярный, дисперсный и структурный состав многих тысяч органических соединений (органогеохимических индикаторов) изучен пока мало ( $<10\text{--}20\%$ ), но является новым перспективным инструментом для оценки эволюции осадочного процесса, изменения климата, биопродуктивности океана и биогеохимического цикла углерода.

The biogeochemical and geological-physical aspects of the carbon cycle in the World Ocean are considered, including own and literature data on dissolved, colloidal, particulate organic matter, their sources, fluxes and burial in bottom sediments.



## **Романкевич Е.А., Ветров А.А.**

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

### **Органическое вещество, как индикатор океанологических процессов**

## **Romankevich E.A., Vetrov A.A.**

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

### **Organic matter as an indicator of oceanological processes**

Ключевые слова: органический углерод, индикаторы генезиса, групповой молекулярный и изотопный состав, индексы пиролиза, соотношение мацералов

Разработана органо-геохимическая классификация, которая включает характеристику органического вещества по групповому, молекулярному, составу, морфометрии дисперсности, соотношению мацералов, индексам пиролиза, элементному и изотопному составу углерода и его соединений.

В результате работ в области органической геохимии океана были сформулированы два общенаучных вывода, во-первых, состав органического вещества только при одновременном использовании комплекса геологических, биологических и химических показателей может дать убедительные доказательства скорости процессов и только при таком подходе появляется уверенность в объективных оценках причин и факторов быстрых изменений в биосфере, во-вторых, биогеохимическая методология и учение о биосфере, разработанные В.И.Вернадским и его последователями, получила международное признание и является наиболее перспективным путем решения сложнейших вопросов цикла углерода и функционирования биосферы, включая парниковый эффект, деоксигенацию океана, сульфатредукцию и метаногенез

Органическое вещество в океане (вода, взвеси, осадки, руды) находится в рассеянном состоянии (от 10 ppm) и заключено в минеральной матрице, которая резко преобладает по массе (от > 99.9 до 70%). Совместно они образуют активный биогеохимический реактор, в котором живое вещество, преимущественно нанобиота, продукты ее жизнедеятельности и распада, взаимодействует с минеральной основой. Рождается особая органо-минеральная субстанция, получившая название биокосное вещество. Потоки атомов в этом живом-полуживом-неживом веществе обеспечивают длительное существование такой системы, стремящейся многие тысячи лет к равновесию, которое наступает после того, как исчерпается энергетический потенциал, заключенный в органическом веществе. Органическое вещество является основным донором химической энергии для всех биогеохимических процессов, идущих в современных осадках. Оно представлено несколькими генетическими типами: живой субстанцией

(преимущественно нанобиотой, остатками органического вещества планктона и бентоса, ОВ, поступившим с суши и других геосфер). Все они вносят в этот биогеохимический реактор характерные группы органических соединений со своими характеристиками по элементному, изотопному составу и молекулярной структуре. Это определяет участие или инертность ОВ в биогеохимических процессах, трансформациях минеральной матрицы и скоростях процессов. В составе ОВ выделяются на групповом, молекулярном, изотопном, изомерном уровнях характерные соединения (маркеры, хемофоссилии, органо-геохимические индикаторы).

Литолого-геохимическое изучение донных осадков, включая колонки глубоководного бурения, позволили реконструировать изменение климата и условий седиментации в морях и океанах на основе изучения остатков микроорганизмов, распределения органического вещества, металлов, стабильных и радиоактивных изотопов углерода.

Органический углерод и его корреляция с другими химическими элементами с успехом используется как показатель потоков вещества, биопродуктивности, биогеохимических и геологических процессов. Развитие аналитической техники позволило количественно определять многие структуры, характеризующее все вышеназванные процессы, а именно, климатические, температурные условия во время жизни нанобиоты, литолого-структурные и криогенные обстановки, в которых они сохранялись, пути и способы переноса, происхождение, ботаническую принадлежность и другие характеристики среды. Информационный потенциал индивидуальных структур— липидов, углеводов, полисахаридов, лигнина и их производных давно был осознан, но оценен не был. Возникла ситуация, которая была характерна для изучения изотопов С, N, P, Si, Al, B, Ca, Cr и др. Хотя с середины прошлого века в Европе и Америке развернулись работы по изучению молекулярного состава органических соединений, системные исследования, включая воду, взвеси, донные отложения, морскую биоту, потоки вещества изучались в комплексе лишь в некоторых районах океана. В России исследования были проведены во многих экспедициях на крупных судах- лабораториях: Некоторые результаты работ по проблеме в генерализованном виде представлены ниже.

Разработана органо-геохимическая классификация, которая включает характеристику органического вещества по групповому и молекулярному составу, морфоформам и морфометрии дисперсности), соотношению различных мацералов (витринит, инертит, липтиннит), водородному и кислородному индексам пиролиза, элементному и изотопному составу углерода и его соединений по стабильным и радиоактивным изотопом углерода. Классификация включает отдельными кластерами индикаторы, характеризующие молекулярный состав углеводов (нормальных алканов), высших спиртов, изопреноидов, алкановых кислот, фенолов

лигнина, полиядерных ароматических углеводов. Некоторые из этих индикаторов и их геохимическое значение кратко представлены в таблице.

Таблица. Органо-геохимические индикаторы (ОГИ) в океанологии

Морская вода, организмы, взвеси, осадки, поровые воды

Кластер 1* <sup>1</sup> Элементный, изотопный, групповой состав	Кластер 2* <sup>1</sup> Углеводороды	Кластер 3* <sup>2</sup> Высшие спирты, изопреноиды ж-кислоты	Кластер 4 Фенолы лигнина	Кластер 5* <sup>1</sup> ПАУ
C,N,P,O,S,Si C/N,C/O, C/P,C/S, $\delta^{13}C_{орг}$ $\delta^{13}C_{карб}$ ГК, ФК, Н <sub>ОВ</sub> Морфоформы Дисперсность HI,OI индексы, петрохимические, Гистохимические характеристики	CPI C <sub>16</sub> -C <sub>24</sub> HCPI C <sub>31</sub> OCPI C <sub>25</sub> Pr/Ph Pr/C <sub>17</sub> TAR Pr/C <sub>18</sub> Paq $\Sigma_{алк}/C_{орг}$ S/L A/B C/D <u>Alk - 28</u> Alc - 30	LDI(C <sub>28</sub> ,C <sub>30</sub> ,C <sub>32</sub> ) В/Т <sub>индекс</sub> TEX <sub>86</sub> Отношение высокомолеку- лярных н-алкановых кислот к н-алканам	S/V C/V (Ad/Al) <sub>v</sub> (Ad/Al) <sub>s</sub>	ANT/(PHE + ANT)  FLT/(FLT + PYR)

### Геохимическое значение\*<sup>1</sup>

Кластер 1	Кластер 2	Кластер 3	Кластер 4	Кластер 5
Содержание ОВ, генезис, ОкВ, возраст, диффузия вещества, Ni, Oi, УВ потенциал  сапропелевог о и гумусового ОВ	Соотношение аквагенное терригенное (CPI, HCPI, OCPI); ОкВ среды (Pr/Ph), Наземная прибрежная растительность (TAR, Paq), доминировани е терригенного ОВ (<S/L). Бактериальное окисление (C <sub>16</sub> -C <sub>24</sub> ; Pr/C <sub>17</sub> , Ph/C <sub>18</sub> )	Палеореконали я температуры воды (LDi, ViT, TEX <sub>86</sub> , интенсивность апвеллинга (LDi), поступление в прибрежную зону вещества почв, речного (HMWH alkanoic acids C <sub>26</sub> - C <sub>30</sub> к n-alkanes C <sub>20</sub> - C <sub>32</sub> )	Поступление вещества с суши, таксономический , ботанический составы (S/V), преобладание трав (C/V), биохимическое окисление (Ad/Al) <sub>v</sub> и (Ad/Al) <sub>s</sub>	Поступлени е пирогенного и нафтоген- ного (<0.1 или <0.

\*<sup>1</sup> Расшифровка аббревиатуры в тексте.

\*<sup>2</sup> LDI – длинноцепочечные спирты C<sub>26</sub>, C<sub>30</sub>, C<sub>32</sub>; ViT – отношение разветвленных тетраэфиров диалкилглицерина к изопреноидным тетраэфирам, TEX<sub>86</sub> – отношение тетраэфиров диалкилглицерина с различным числом циклопентановых колец.

Анализ выявил наиболее информативными показатели. В кластере 1 «Элементный, изотопный, групповой состав органического вещества»: C/N отношение,  $\delta^{13}C_{орг}$ , C<sub>орг</sub>/S, C<sub>ив</sub>/C<sub>до</sub>, HI и OI (индексы пиролиза при разной температуре и содержания C<sub>орг</sub> более 0.5% по массе). Геохимическое значение органо-геохимических индикаторов этого кластера позволяет судить о генезисе органического вещества, изотопных отличиях

терригенного и аквагенного органического вещества, диффузии растворов, продукционных углеводородных потенциалах сапропелевого и гумусового вещества, имеющих разный генерационный потенциал.

В кластере 2 «Молекулярный состав n-алканов и расчетные индикаторы их соотношений»: CPI (Carbon Preference Index), HCPI (High Carbon Preference Index), OCPI (Overall Carbon Preference Index), Pr/Ph ( $i\text{-C}_{19}/i\text{-C}_{20}$ ), TAR (Terrestrial/aquatic ratio), S/L (Short chain/long chain n-alkanes ratio),  $C_{16}\text{--}C_{24}$ ,  $C_{31}$ ,  $C_{n\text{-алк}}/C_{\text{орг}}$ . Геохимическое значение этих индикаторов состоит в оценке соотношения аквагенного и терригенного органического вещества, степени их бактериального изменения, окислительно-восстановительных условий седиментации (детрит, пеллеты, толща осадков), скоростей микробной трансформации ОБ.

В кластере 3 «Высшие спирты, изопреноиды, алкановые кислоты» важными расчетными индикаторами являются: LDI (длинноцепочечные спирты), ВГТ (отношение разветвленных тетраэфиров диалкилглицерина к изопреноидным тетраэфирам), TEX86 (отношение тетраэфиров диалкилглицерина с различным числом циклопентановых колец), отношение высокомолекулярных n-алкановых кислот к n-алканам. Расчетные формулы и индикаторы этого кластера позволяют определить поверхностные температуры воды по осадкам голоцена и плейстоцена, поступление речного материала в прибрежные районы, интенсивность апвеллинга вод, поступление почвенного ОБ с речным стоком.

В кластере 4 «Фенолы лигнина»: S/V (Соотношение сиреневых и ванилиновых структур), C/V (Соотношение коричных и ванилиновых структур), (Ad/Al)<sub>v</sub> (отношение кислотных и альдегидных форм в ванилиновых структурах), (Ad/Al)<sub>s</sub> (отношение кислотных и альдегидных форм к сумме сиреневых структур), P/V (отношение p-оксибензойных и ванилиновых структур лигнина), K/A (отношение кислот к альдегидам в лигнине). Совокупность этих индикаторов (индексов) позволяет определить таксономический и ботанический состав ОБ, степень преобразования лигнина, его источники в системе суша–море и изменение состава лигнина в криогенных условиях.

В кластере 5 «Полиядерные ароматические углеводороды». К числу наиболее информативных показателей относятся: ANT/(PHE+ANT), FLT/(FLT+PYR). Они отражают пирогенную и нафтогенную природу органического вещества.

В ходе выполнения проекта был усовершенствован разработанный нами метод оценки генезиса донных осадков на основе анализа нескольких органо-геохимических индикаторов: C/N отношение, молекулярный состав n-алканов,  $\delta^{13}\text{C}$ , лигнин и его фенолы. Основой явились полученные данные и расчет средних величин для Арктических морей России. Количественная оценка поступления терригенного ОБ в донные осадки по любому из перечисленных четырех показателей встречает трудности вследствие

региональной и морфоструктурной изменчивости и значительных различий характеристик как терригенного, так и чисто морского ОВ.

Доля терригенного  $C_{орг}$  в современных донных осадках Карского моря, оцененная нами с использованием органо-геохимических индикаторов ( $\delta^{13}C$ , C/N, н-алканы) с принятыми для расчетов их средними значениями для морского и терригенного ОВ варьирует от 13 до  $\sim 100\%$  при средней величине в 60%. Максимальные величины приурочены к эстуариям р. Оби и Енисея, минимальные – типичны для районов, удаленных от суши. Совместный анализ C/N отношения, содержания длинноцепочечных н-алканов ( $C_{27}-C_{31}$ ),  $\delta^{13}C$  в поверхностном слое осадков позволили более надежно оценить соотношение масс ОВ разного генезиса в Карском море. Таким образом, удалось устранить влияние большого разброса величин  $\delta^{13}C$  и неопределенность, связанную с изменчивостью содержания длинноцепочечных н-алканов в составе органического вещества (0.04–0.11% от  $C_{орг}$ ), а также влиянием на результаты C/N отношений примесей неорганического азота.

В море Лаптевых оценка генезиса ОВ по комплексу индикаторов (C/N,  $\delta^{13}C$ , н-алканы) свидетельствует о преобладании ( $> 50\%$ ) терригенного ОВ в осадках в приконтинентальной области (до  $74^\circ$  с.ш.) и уменьшение его доли до  $\sim 20\%$  в центральной части моря. На континентальном склоне и его подножии доля терригенного ОВ возрастает из-за сноса осадочного материала с шельфа и увеличения глубины моря, определяющей деструкцию и рассеивание ОВ в процессе седиментации. В Восточно-Сибирском море расчет доли терригенного вещества в осадках по комплексу показателей был выполнен исходя из условий оптимального согласования расчетов по каждому из отдельных индикаторов ( $C/N_{мор} = 6$ ,  $C/N_{тер} = 13.1$ ,  $\delta^{13}C_{мор} = -22\text{‰}$ ,  $\delta^{13}C_{тер} = -28\text{‰}$ , содержание  $C_{27} - C_{31}$  в терригенных осадках – 0.11% от  $C_{орг}$ ). Согласно произведенным оценкам доля терригенного ОВ в верхнем слое донных осадков на большей площади моря превышает 50%. Наибольшее содержание терригенного ОВ (до 95% от суммы) наблюдается в прибрежной части моря и связано с поступлением продуктов абразии и эрозии берегов. Некоторый вклад выносит поступление терригенного ОВ из нижних частей водосборов Индигирки и Колымы, где дренируются многолетнемерзлые породы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИО РАН (тема № 0128-2021-0005), и при финансовой поддержке РФФИ (№18-05-60214).

An organo-geochemical classification has been developed, which includes the characteristics of organic matter in terms of group, molecular, composition, morphometry of dispersion, ratio of macerals, pyrolysis indices, elemental and isotopic composition of carbon and its compounds.

**Рубан А.С.<sup>1</sup>, Дударев О.В.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, e-mail: ruban@tpu.ru; <sup>2</sup>Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток)

## **Геохимия донных осадков областей разгрузки метан-содержащих флюидов на внешнем шельфе моря Лаптевых**

**Ruban A.S.<sup>1</sup>, Dudarev O.V.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk; <sup>2</sup>Pacific Oceanological Institute of Far East Branch of RAS, Vladivostok)

## **Geochemistry of sediments at a methane seep site in the outer shelf of the Laptev Sea**

Ключевые слова: геохимия, метановые сипы, донные осадки, анаэробное окисление метана, море Лаптевых.

Изучено поведение редокс-чувствительных элементов в донных осадках, отобранных на участках разгрузки метан-содержащих флюидов в море Лаптевых. Относительно фоновых осадков отмечается обогащение Ni, Cu, Cr и Mo. Сорбция органическим углеродом и окислами (гидроокислами) марганца, а также интенсивность потока метан-содержащего флюида являются одними из главных факторов, контролирующих накопления этих элементов.

Важной особенностью шельфа моря Лаптевых является наличие участков массивной разгрузки метан-содержащих флюидов с поверхности морского дна в водную толщу – метановых сипов (англ. cold methane seep). Последние являются широко распространенным явлением в Мировом океане, проявляющимся в различных морских условиях как на пассивных, так и на активных континентальных окраинах [1, 2 и ссылки в них]. При столкновении восходящего потока метана и нисходящего диффузионного потока сульфата из морской воды создается сульфат-метановая транзитная зона, доминирующими биогеохимическими процессами в которой является анаэробное окисление метана и бактериальная сульфатредукция. Все это способствует изменению окислительно-восстановительных условий седиментации и влияет на биогеохимические циклы ряда редокс-чувствительных элементов. Многими исследователями доказано, что изучение поведения редокс-чувствительных элементов в морских осадках и горных породах является одним из наиболее эффективных инструментов, позволяющих выявлять активность процессов, связанных с анаэробным окислением метана. Объясняется это тем, что чувствительные к окислительно-восстановительным условиям элементы характеризуются высокой подвижностью в окислительных условиях. В восстановительных условиях эти элементы наоборот, как правило, неподвижны, что и способствует их аутигенному обогащению [3].

Фактическим материалом для данного исследования послужили 3 керна поверхностных донных осадков, отобранных на внешнем шельфе моря Лаптевых (рис. 1). Керны АМК-6027 (длина 18 см) и АМК-6053 (длина 16 см) были получены в 73-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» (2018 г.) с использованием коробчатого пробоотборника (бокскорера), а керн АМК-6948 (длина 14 см) был отобран в 82-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» (2020 г.) с помощью мультикорера Octorus. Определение содержаний углерода проводилось пиролитическим методом с использованием прибора Rock-Eval 6 Turbo компании Vinci Technologies (Франция). Содержания элементов-примесей определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Исследования выполнялись с использованием ИСП-масс-спектрометра ELAN (модель DRC-e).

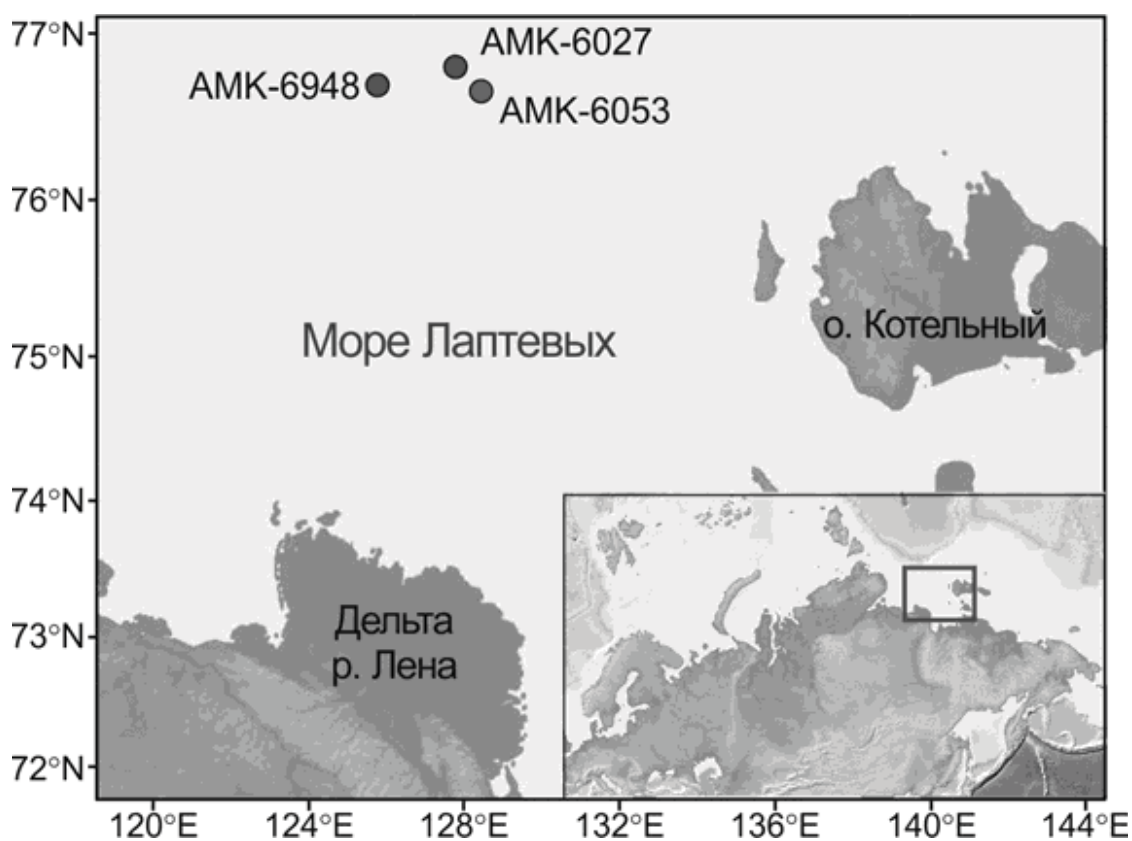


Рис. 1. Схема расположения станций отбора донных осадков

Керны АМК-6027 и АМК-6948 были отобраны на участках разгрузки метан-содержащих флюидов и в данной работе они рассматриваются как «метановые» донные осадки. На станции АМК-6053 не было зарегистрировано повышенных содержаний метана ни в донных осадках, ни в водной толще, следовательно, полученный здесь керн принят в качестве «фоновых» донных осадков.

Содержание органического углерода в донных осадках зависят, прежде всего, от объема его потоков и от концентраций растворенного кислорода в водной толще [4]. Молекулярный состав органического вещества в данном

районе [5] указывает на его преимущественно терригенное происхождение, а основными источниками служат речной сток (прежде всего р. Лена) и продукты разрушения берегового ледового комплекса. По-видимому, разброс средних содержаний ТОС между метановыми и фоновыми осадками является следствием неравномерного пространственного распределения потоков органического вещества на внешнем шельфе, что показано в недавних работах [5, 6]. В отличие от керна АМК-6053, где вертикальный профиль ТОС достаточно выдержан, за исключением приповерхностного слоя, керны АМК-6027 и АМК-6948 показывают двукратное снижение концентраций органического углерода с глубиной, что вызвано его окислением в процессе диагенеза.

Вертикальное распределение Mn сопоставимо во всех колонках и характеризуется обогащением верхних 2 см. Коэффициенты корреляции Mn с другими элементами демонстрируют устойчивую ( $R > 0.7$ ) прямую связь с ТОС, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sb и Fe. Однако данные корреляционные связи наблюдаются только в колонке АМК-6027 и отсутствуют в других колонках, за исключением связей между Mn и ТОС. Схожая ситуация наблюдается и с органическим углеродом, поскольку устойчивые связи между ТОС и рассматриваемыми элементами выявлены лишь в колонке АМК-6027. Известно, что перечисленные выше элементы активно адсорбируются окислами железа и марганца, и соответственно высвобождаются в восстановительных условиях [4]. Часть высвобожденных ионов может быть адсорбирована органическим веществом или образовывать сульфидные формы. Также, благодаря восходящим потокам флюидов растворенные элементы могут мигрировать из более глубоких горизонтов к поверхности, где, оказываясь в восстановительных условиях вновь адсорбируются окислами и/или гидроокислами железа и марганца [7]. Характерной особенностью поведения Ni, Cu, Cr является резкое скачкообразное увеличение их содержания в верхней части колонки АМК-6027, что также отражается в значениях факторов обогащения этих элементов (рис. 2). По-видимому, данный рост концентраций является отражением изменения окислительно-восстановительного потенциала, сопровождающего переходом Ni, Cu, Cr из растворенной формы в твердую. Высокие значения коэффициентов корреляции свидетельствуют о важной роли органического углерода и марганца в геохимических циклах таких элементов, как Ni, Cu, Cr, что также отмечается другими исследователями. Однако следует отметить, что в данном случае концентрации ТОС и Mn, не являются определяющим фактором, т.к. как содержание Mn сопоставимо во всех кернах, а содержание ТОС в керне 6053 значительно выше. Предположительно причиной избирательного обогащения поверхностного слоя осадков Ni, Cu и Cr может являться различие в интенсивности потоков метан-содержащих флюидов, способствующих восходящей миграции растворенных элементов.



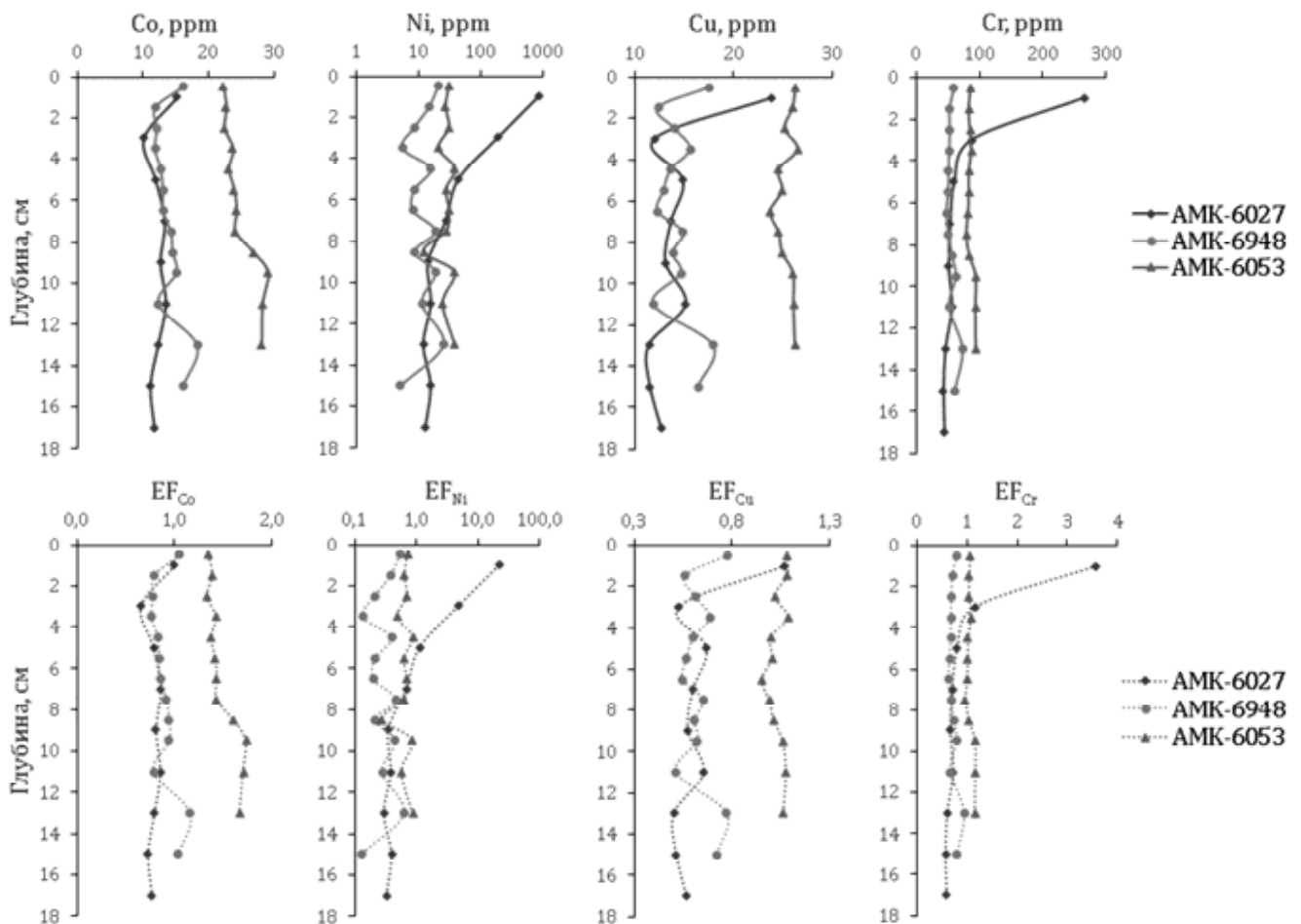


Рис. 2. Вертикальные профили распределения содержаний (сверху) и факторов обогащения (снизу) Co, Ni, Cu, Cr в ядрах AMK-6027, AMK-6948 и AMK-6053

Значения EF молибдена ( $EF_{Mo}=139.9$ ) для горизонта 0-2 см колонки AMK-6027 указывает на высокую степень его аутигенного обогащения. Ниже горизонта 4 см среднее значение  $EF_{Mo}$  составляет 5.3. В свою очередь коэффициенты корреляция Mo с Mn ( $R=0.92$ ) и ТОС ( $R=0.8$ ) подразумевают сильную связь молибдена с гидроокислами марганца и органическим углеродом в поверхностном аэробном слое осадка. В колонке AMK-6948 также отмечается обогащение молибдена в поверхностном слое, но в значительно меньшей степени ( $EF_{Mo}=4$ ). С глубиной значения  $EF_{Mo}$  возрастают до 6.9 (горизонт 7–8 см) при среднем по всей колонке 3.6. При этом корреляционный анализ показывает отсутствие связей Mo с ТОС и Mn и наличие устойчивой прямой связи Mo с Fe ( $R=0.74$ ). Данные корреляционные связи в совокупности с характером вертикального распределения Mo отражают как минимум 2 разных механизма его накопления. Сильное обогащение молибдена в аэробном слое ядра AMK-6027, по-видимому, связано с его осаждением на поверхности окислов и гидроокислов марганца, а также с сорбцией органическим веществом. В нижней части ядра AMK-6027, а также в ядре AMK-6948, переход растворенного Mo в твердую форму, вероятно, связан с образованием сульфидных фаз в условиях насыщения  $H_2S$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (грант № МК-1774.2021.1.5).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Núñez-Usechea F., Canet C., Liebetaud V. et al. Redox conditions and authigenic mineralization related to cold seeps in central Guaymas Basin, Gulf of California // *Marine and Petroleum Geology*. 2018. № 95. P. 1–15.
2. Ruban A., Rudmin M., Dudarev O. et al. The formation of authigenic carbonates at a methane seep site in the northern part of the Laptev Sea // *Minerals*. 2020. V 10 (948). P. 1–14.
3. Tribovillard N., Algeo T.J., Lyons T. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update // *Chemical Geology*. 2006. V 232. P. 12–32.
4. Sato H., Hayashi K., Ogawa Y. Geochemistry of deep sea sediments at cold seep sites in the Nankai Trough: Insights into the effect of anaerobic oxidation of methane // *Marine Geology*. 2012. V. 323–325. P. 47–55.
5. Salvadó J.A., Tesi T., Sundbom M. Contrasting composition of terrigenous organic matter in the dissolved, particulate and sedimentary organic carbon pools on the outer East Siberian Arctic Shelf // *Biogeosciences*. 2016. V. 13 (22). P. 6121–6138.
6. Tesi T., Geibel M.C., Pearce C. Carbon geochemistry of plankton-dominated samples in the Laptev and East Siberian shelves: contrasts in suspended particle composition // *Ocean Science*. 2017. V. 13. P. 735–748.
7. Cangemi M., Leonardo R.D., Bellanca A. Geochemistry and mineralogy of sediments and authigenic carbonates from the Malta Plateau, Strait of Sicily (Central Mediterranean): Relationships with mud/fluid release from a mud volcano system // *Chemical Geology*. 2010. V. 276. P. 294–308.

The behavior of redox-sensitive elements in bottom sediments at the cold methane seep in the Laptev Sea has been studied. Enrichment in Ni, Cu, Cr and Mo is noted relative to background precipitation. Sorption by organic carbon and manganese oxides (hydroxides) and the intensity of the methane-containing fluid flow are some of the main mechanisms for the accumulation of these elements.

**Русанов И.И.<sup>1</sup>, Юсупов С.К.<sup>1</sup>, Засько Д.Н.<sup>2</sup>, Захарова Е.Е.<sup>1</sup>,  
Самылина О.С.<sup>1</sup>, Кадников В.В.<sup>3</sup>, Саввичев А.С.<sup>1</sup>,  
Пименов Н.В.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского ФИЦ Биотехнологии РАН, г. Москва, Россия, e-mail: rusanov\_igor@mail.ru; <sup>2</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова, Москва, Россия; <sup>3</sup>Институт биоинженерии им. К.Г. Скрыбина ФИЦ биотехнологии РАН, г. Москва, Россия)

**К вопросу о генезисе метана аэробной зоны водоемов  
Rusanov I.I.<sup>1</sup>, Yusupov S.K.<sup>1</sup>, Zasko D.N.<sup>2</sup>, Zakharova E.E.<sup>1</sup>,  
Samylina O.S.<sup>1</sup>, Kadnikov V.V.<sup>3</sup>, Savvichev A.S.<sup>1</sup>,  
Pimenov N.V.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>Winogradsky Institute of Microbiology of Research Center of Biotechnology RAS; Moscow; <sup>2</sup>Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow; <sup>3</sup>Skryabin Institute of Bioengineering of Research Center of Biotechnology RAS, Moscow)

**On the question of the genesis of methane in the aerobic zone of water bodies**

Ключевые слова: "океанический метановый парадокс", цикл метана, метан в аэробных водах, эмиссия метана в атмосферу, метаногенез, анаэробные микробиоты

В аэробной водной толще различных морей и озер выполнен комплекс микробиологических и биогеохимических исследований, включающих определение концентрации метана, интенсивностей микробных процессов образования и окисления метана, а также величин первичной продукции фитопланктона и микробной ассимиляции углекислоты. Обсуждаются основные вопросы и варианты решения по проблеме "океанического метанового парадокса".

В биогеохимическом цикле метана, исследователи обнаружили два парадокса. Первый – это анаэробное окисление метана. Было известно, что микроорганизмы окисляют метан за счет кислорода. Тем не менее, появлялось все больше исследований, в которых фиксировали намного более высокие, по отношению к кислородсодержащим образцам, интенсивности трансформации углерода метана из восстановленного состояния ( $\text{CH}_4$ ), до частично или полностью окисленного ( $\text{CO}_2$ ) в анаэробных осадках и водной толще меромиктических водоемов. Долгое время специалисты не могли понять ни природы процесса, ни возможных окислителей, ни микробных (или химических) агентов, осуществляющих эти реакции. Научному сообществу потребовалось более 30 лет для того, чтобы разобраться в этом парадоксе. На данный момент существует несколько вариантов процесса окисления метана. Выделены или идентифицированы несколько видов метаноокисляющих архей, ответственных (в консорциуме с другими группами микроорганизмов) за анаэробное окисление метана. Продолжаются исследования

последовательностей и промежуточных соединений в процессах микробного анаэробного окисления метана.

Между тем, в биогеохимическом цикле метана существует и другой феномен. В последнее время, в литературе посвященной исследованию цикла метана в океане, появился термин "океанический метановый парадокс". Суть его в том, что поверхностные кислородсодержащие воды бывают часто пересыщены метаном, по сравнению с его концентрацией в атмосфере. Это явление оказалось широко распространено не только в морях и океанах, но и в озерах различного генезиса. Парадокс заключается в том, что известные метаногенные археи являются строгими анаэробами, способные существовать в сильновосстановленной среде. В литературе накоплено достаточно большое количество работ, направленных на поиск ответов на многие важные и актуальные вопросы. Вот некоторые из них:

Какова природа пиков концентрации метана в верхних (кислородсодержащих) горизонтах водной толщи?

Каков вклад разных источников в "насыщение" метаном кислородсодержащей водной толщи различных водоемов?

Существует ли баланс между микробными процессами продукции и окисления метана в водной толще?

Консервативны ли аэробные воды по содержанию метана в разные сезоны, или существует горизонтальный и вертикальный газовый перенос?

Каковы механизмы образования метана в аэробной водной толще?

Проведенные нами за последние 30 лет тысячи измерений концентрации метана и процессов его образования и окисления в различных морях и озерах, позволяют частично ответить на поставленные выше вопросы.

В кислородсодержащих водах обнаруживаются концентрационные максимумы, часто превышающие содержание метана в поверхностных водах. Величины и глубины их залегания могут быть разными даже на соседних станциях, а также меняться в зависимости от сезона. Наличие локальных максимумов содержания метана предполагает существование в аэробной толще зон, благоприятных для протекания строго анаэробного процесса микробного образования метана.

Измеренные нами на большом количестве станций интенсивности микробного метаногенеза хорошо совпадали с пиками концентрации метана в аэробной водной толще, а по абсолютным значениям в ряде случаев были даже выше, чем в анаэробной зоне.

Благоприятные для метаногенов анаэробные микрзоны могут быть приурочены к пищеварительным трактам и пеллетам зоопланктона, органическим частицам взвеси, отмирающему фитопланктону.

Пики содержания метана обычно приурочены к зоне термоклина, где на градиенте происходит концентрация взвешенного органического вещества. Встречаются пики метана и ниже термоклина, в зоне отмирания "холодолюбивого" фитопланктона, развивающегося под термоклинном.

Кроме этого, они приурочены к зонам кормления и пеллетной разгрузки зоопланктона.

Нами были проведены эксперименты как с копеподами, наиболее крупными представителями черноморского зоопланктона, так и со сгущениями взвеси с разных горизонтов, в сравнении с нативными пробами и фильтратом воды с тех же горизонтов.

Показано, что во всех образцах с копеподами интенсивность микробного метаногенеза была значительно выше, чем в нативных водных образцах на соответствующих горизонтах. Более того, в зависимости от количества копепод, добавленных в образец, пропорционально возрастала интенсивность метаногенеза. Аналогичные закономерности наблюдали в экспериментах с пеллетами зоопланктона.

Во всех образцах со сгущенной взвесью интенсивность микробной продукции также была выше, чем в нативных образцах. При этом наибольшие максимумы микробного метаногенеза соответствовали тем горизонтам, где были детектированы пики концентрации метана в нативных образцах.

Показано, что повышение концентрации метана, обнаруживаемое в аэробной водной толще, обусловлено деятельностью микроорганизмов в анаэробных микрониах: кишечники и пелеты зоопланктона, взвешенные частицы органического вещества. При этом интенсивность микробной продукции метана заметно превышает скорости метаноокисления. В аэробной зоне наблюдается положительный баланс в микробном цикле метана.

Следовательно, именно избыточный метан, образующийся микроорганизмами в анаэробных микрониах кислородсодержащей водной толще, может определять поток метана с акваторий водоемов в атмосферу.

В последнее время существенно возрос интерес исследователей к изучению арктического региона, в том числе к метановой проблеме. Инструментально зарегистрировано увеличение скорости прироста атмосферного метана в высоких широтах северного полушария. Ряд исследователей считает, что возможным дополнительным источником метана в атмосферу высоких широт является его эмиссия вследствие деградации наземной и подводной мерзлоты шельфа Арктических морей. В связи с потеплением климата, мерзлота перестает быть газонепроницаемым барьером для огромного пула метана, накопленного на шельфе Арктических морей в форме гидратов, природного газа и ОВ донных осадков, способного трансформироваться в метан.

В серии экспедиций российскими и зарубежными учеными было показано, что более 80% придонных и более 50% поверхностных проб воды, полученных на мелководном шельфе до 50 метров, были перенасыщены растворенным метаном. Основной причиной повышенных концентраций метана, некоторые авторы предложили миграцию из донных залежей и

глубинных источников. В качестве основного механизма предполагается пузырьковый перенос метана от поверхности осадка до раздела вода-атмосфера. По их мнению, значимый вклад современной продукции метана в водном столбе и в осадках маловероятен из-за аэробной окружающей среды.

В основе этих выводов лежали определения содержания метана в поверхностной и придонной воде исследованных станций. Но концентрация метана, измеренная в поверхностной и придонной воде, даже подкрепленная промежуточным горизонтом и данными по содержанию в поверхностном осадке, часто не дает полного и правильного представления об истинном профиле распределения метана и о его генезисе в столбе водной толщи. Поэтому, нами была выполнена работа по детализации профиля распределения метана, посредством измерения его содержания на максимально возможном количестве горизонтов. На этих же горизонтах были определены интенсивности микробных процессов образования и окисления метана. Для представления о балансе и генезисе органического вещества на тех же горизонтах проведены измерения интенсивности процессов фотосинтеза и темновой (микробной) ассимиляции углекислоты, измерено содержание органического вещества взвеси.

В результате выполненных исследований показано, что распределение содержания метана по акватории Восточно-Арктических морей имеет мозаичный характер. Выявляются как фоновые зоны (0.1 мкл/л), так и зоны повышенных концентраций (1–2 мкл/л), а среднее содержание метана для всей акватории составляло 0.2–0.4 мкл/л. Вертикальное распределение метана в столбе воды имело сложный профиль, с наличием одного-двух максимумов содержания метана между придонным и поверхностным горизонтами. Как правило, максимум концентрации внутри столба коррелировал с нижней частью зоны фотосинтеза. Встречались так же придонные и поверхностные максимумы содержания метана.

Микробное окисление метана, на всей акватории, было незначительным, изменяясь в водной толще от 0.2 до 20 нлСН<sub>4</sub>/л\*сут. Измеренные нами интенсивности микробного образования метана в водной толще были значительно выше, чем интенсивности его микробного окисления. Положительные величины были получены практически на всех исследованных горизонтах, от устья р. Лены до Берингова пролива. Разброс величин составил от 2 до 540 нлСН<sub>4</sub> на литр в сутки, а средний диапазон составил 10–50 нл/л\*сут. Вертикальное распределение профиля величин образования метана имело общие закономерности. Как правило, придонные интенсивности были значительно ниже, чем в вышележащей водной толще. Максимальные значения микробного метаногенеза приурочены к подповерхностному горизонту и фотической зоне.

Результаты проведенных исследований позволяют утверждать, что микробные процессы цикла метана играют важную роль в балансе метана в

водной толще морей восточной Арктики и вносят существенный вклад в эмиссию метана в атмосферу.

Необходимо отметить, что предпринимаемые многочисленными попытками исследователей микробиологическими и молекулярно-биологическими методами выделить из аэробной водной толщи культуру метаногенов или определить характерные последовательности гена 16S рРНК, присущие метаногенным археям, результата пока не принесли. Это позволило предположить о другом механизме и других агентах образования метана.

В последнее время многими исследователями показана связь между метилированными соединениями, образуемыми фитопланктоном, и продукцией из них метана в аэробных водах, как побочного продукта, за счет деятельности аэробных микроорганизмов. При этом ряд исследователей в своих расчетах показывают, что только этим путем создать наблюдаемые пулы метана в аэробных водах затруднительно. Следовательно возможны и другие, пока не открытые механизмы.

Таким образом, биогеохимический цикл метана в водоемах все еще далек от понимания.

Исследования проведены в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, а также за счет средств РФФИ 20-04-00487.

In the aerobic water column of various seas and lakes, a complex of microbiological and biogeochemical studies was carried out, including the determination of the concentration of methane, the intensities of microbial processes of formation and oxidation of methane, as well as the values of the primary production of phytoplankton and microbial assimilation of carbon dioxide. The main questions and solutions for the problem of the "oceanic methane paradox" are discussed.

**Севастьянов В.С., Федулов В.С., Федулова В.Ю.,  
Кузнецова О.В., Наймушин С.Г., Душенко Н.В.,  
Кривенко А.П., Винникова А.И., Ткаченко Е.А.**

(Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва,  
e-mail: vsev@geokhi.ru)

**Особенности распределения метана и CO<sub>2</sub> по  
вертикальному разрезу осадков Карского моря  
Sevastyanov V.S., Fedulov V.S., Fedulova V.Yu.,  
Kuznetsova O.V., Naimushin S.G., Dushenko N.V.,  
Krivenko A.P., Vinnikova A.I., Tkachenko E.A.**

(Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow)

**Features of the distribution of methane and CO<sub>2</sub> along the  
vertical profile of the Kara Sea sediments**

Ключевые слова: морские осадки, метан, диоксид углерода, Карское море

Изучено распределение CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> по вертикальному разрезу колонок морских осадков в различных частях Карского моря до 4 м ниже дна. Было показано, что существует симбатная корреляция между этими газами, которая является доказательством наличия микробиальных процессов генерации газов. Рассмотрены возможные реакции параллельной генерации CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> в процессе сульфат-редукции, ацетогенного метаногенеза и метаногенеза с участием диметилсульфида.

Несмотря на многочисленные исследования органического вещества (ОВ) и газов в морских осадках арктических морей [1–5], до сих пор процессы генерации газов в морских осадках остаются малопонятными. Известно [6], что в верхнем горизонте донных осадках протекают аэробные процессы, ниже анаэробные. Метан и CO<sub>2</sub> являются конечными продуктами распада органических веществ. В результате их неравномерного распределения в морском осадке возникают и поддерживаются градиенты концентраций, которые определяют существование диффузионных потоков CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, как в самих осадках, так и в системе «донные отложения – придонная вода». Выделение CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> из донных отложений, являющихся открытой физико-химической системой, происходит во всех водных экосистемах. Это приводит к повышению концентрации CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> в атмосфере и сопровождается глобальным потеплением климата.

Целью данной работы являлось изучение особенностей распределения CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> в морских осадках Карского моря и выявление биогеохимических процессов, приводящих к неравномерности их распределения.

В 2019 и 2020 гг. во время рейсов 76 и 81 «Академик Мстислав Келдыш» был осуществлен пробоотбор донных осадков в Карском море. Положение станций в различных частях Карского моря показано на рисунке. Морские



осадки отбирали с помощью гравитационной трубы большого диаметра. Длина колонки составляла около 4 м. Мокрые морские осадки (300 мл) помещали в 0.5 л бутылку с насыщенным раствором NaCl, создавали в ней гелиевый пузырь объемом 10 мл, в который извлекали находящиеся в осадке газы. Для этого бутылку помещали в ультразвуковую ванну на 20 мин, затем в сушильный шкаф на 12 часов, нагретый до температуры 50–60°C. Гелиевый пузырь с извлеченными газами с помощью шприца переносили в пенициллиновый флакон объемом 20 мл, заполненный соевым раствором и герметично закрытый крышкой. Концентрацию газов измеряли при помощи газового хроматографа «КристалЛюкс-4000М» (Йошкар-Ола, Россия) с капиллярными колонками НР-Plot Q (30 м x 0.537 мм x 40 мкм) и ZB-5 (30 м x 0.53 мм x 5 мкм). Поток газа-носителя гелия марки 6.0 составлял 10 мл/мин, температура термостата 120°C. Для анализа углеводородных газов использовали пламенно-ионизационный детектор и для анализа серосодержащих газов – пламенно-фотометрический. Итоговые результаты определения концентрации газов выполнены по трем измерениям.

° с.ш.

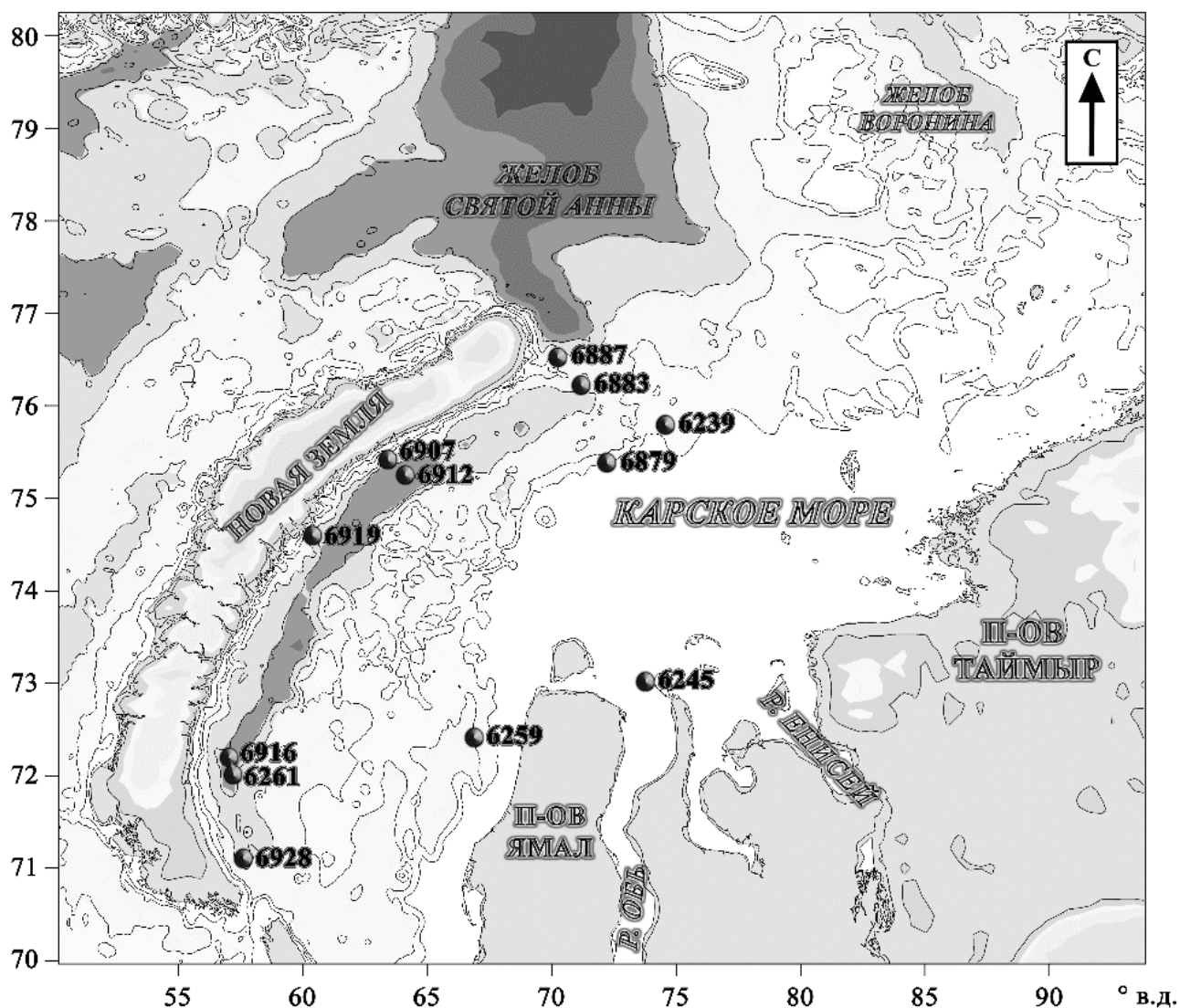


Рисунок. Станции пробоотбора морских осадков 76-го и 81-го рейсов «Академик Мстислав Келдыш» в 2019–2020 гг.

На основании полученных данных было показано, что существует симбатная корреляция между концентрациями  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ . В морских осадках чаще всего рост и убыль концентрации  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  синхронны. Коэффициент детерминации  $R^2$  изменялся от 0.62 до 0.97 и не зависел от характера вертикального профиля распределения  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  в морском осадке. Однако для газов осадков станций 6239 и 6919 корреляции не наблюдались, что связано с особенностями литогенеза и притоком глубинных газов. Станция 6919 находилась в бухте Русанова, в которой была зафиксирована разломная структура, а станция 6239 находилась вблизи Ивестинской моноклинали, под которой, как предполагается, находится крупное скопление газов [7]. В некоторых случаях в поверхностном слое (0–10 см) отложений наблюдались повышенные содержания  $\text{CO}_2$  в 1.5–5 раз по сравнению с более глубокими горизонтами. По-видимому, это связано с интенсивностью аэробного окисления метана метанотрофами или с анаэробным окислением метана, связанным с процессом восстановления сульфатов. Повышенные концентрации  $\text{CO}_2$  в поверхностных горизонтах осадков не учитывались при расчете коэффициентов детерминации.

Рассмотрим возможные реакции симбатной генерации  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  в процессе сульфат-редукции, ацетогенного метаногенеза и метаногенеза с участием диметилсульфида.

#### 1. Сульфат-редукция



Для того чтобы реакция (2) могла осуществиться, реакции (1) и (2) должны быть химически сопряжены, чтобы энергетический выход первой мог покрыть энергетический дефицит второй. В ходе процесса метанообразования баланс серы остается неизменным. В микробиологическом процессе метанообразования метаболизм серы играет роль катализатора. Если бы метан образовался исключительно за счет углекислоты (реакция 2), то рост его концентрации сопровождался бы убылью  $\text{CO}_2$ .

#### 2. Ацетогенный метаногенезис

Метаногенные бактерии не разлагают органические соединения сложнее ацетата. Однако в симбиозе с другими типами бактерий, не образующими метан, но способными превращать в ацетат более сложные соединения.



#### 3. Метаногенез с участием диметилсульфида

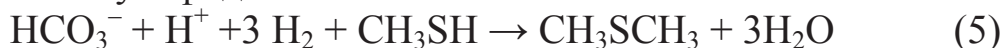
Генерации газов за счет метаногенеза с участием диметилсульфида рассмотрен в литературе недостаточно, хотя он может играть значительную роль при разложении ОВ и выделении  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ . В процессе диагенеза морских осадках может происходить расщепление бактериями рода *Pelagibacterales* диметилсульфониопропианата (DMSP), входящего в состав

водорослей и цианобактерий, и образование в большом количестве газа диметилсульфида [8]. Также диметилсульфид может образовываться в осадке путем метилирования  $\text{H}_2\text{S}$  в анаэробных условиях. Например, метоксилированные ароматические соединения (например, мономеры лигнина) под действием микробов в присутствии  $\text{H}_2\text{S}$  преобразуются в метантиол:



где R обозначает H или ароматическую группу.

Затем под влиянием ферментов бактерий происходит фиксация бикарбоната и метилирование метантиола с образованием диметилсульфида:



В дальнейшем, при анаэробных условиях в морском осадке диметилсульфид конвертируется в метан в соотношении 1:1.5:



Таким образом, диметилсульфид является важным метаногенным субстратом в морских осадках в области сульфатредукции [9].

В результате проведенных исследований вертикального распределения концентрации  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  в морских осадках Карского моря было показано, что существует симбатная корреляция между этими газами, которая является доказательством наличия микробиальных процессов генерации газов.

Авторы благодарят М.В. Флинт – руководителя арктической экспедиции рейсов № 76, 81 на НИС «Академик Мстислав Келдыш за помощь и поддержку при проведении экспедиционных исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галимов Э.М., Кодина Л.А., Степанец О.В., Коробейник Г.С. Биогеохимия Российской Арктики. Карское море. Результаты исследований по проекту SIRRO 1995-2003 годы // Геохимия. 2006. № 11. С. 1139–1191.
2. Галимов Э.М., Кодина Л.А. Исследование органического вещества и газов в донных толщах дна Мирового океана. М.: Наука, 1982. 228 с.
3. Леин А.Ю., Кравчишина М.Д., Политова Н.В., Саввичев А.С., Веслополова Е.Ф., Мицкевич И.Н., Ульянова Н.В., Шевченко В.П., Иванов М.В. Трансформация взвешенного органического вещества на границе вода-дно в морях Российской Арктики (по изотопным и радиоизотопным данным) // Литология и полезные ископаемые. 2012. № 2. С. 115–145.
4. Whiticar M.J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane // Chem. Geol. 1999. V. 161. P. 291–314.
5. Siberian river run-off in the Kara Sea. Characterisation, quantification, variability and environmental signification // Proceedings in Marine Science 6 / Eds. Stein R., Fahl K., Futterer D., Galimov E.M., Stepanets O.V. Amsterdam: Elsevier, 2003. 488 p.

6. Федоров Ю.А., Тамбиева Н.С., Гарькуша Д.Н., Хорошевская В.О. Метан в водных экосистемах. Ростов на Дону – Москва: ЗАО «Ростиздат», 2007. 330 с.
7. Вержбицкий В., Косенкова Н., Ананьев В., Малышева С., Васильев В., Мурзин Р., Комиссаров Д., Рослов Ю. Геология и углеводородный потенциал Карского моря // Геология и геофизика. 2012. С. 48–54.
8. Keller M.D, Bellows W.K., Guillard R.R. Dimethyl sulfide production in marine phytoplankton // Biogenic sulfur in the environment / Saltzman E.S., Cooper W.J. (Eds.). American Chemical Society. Washington, D.C. P. 167–182.
9. Zhuang G.-C., Lin Yu-S., Bowles M.W., Heuer V.B., Lever M.A., Elvert M., Hinrichs K.-U. Distribution and isotopic composition of trimethylamine, dimethylsulfide and dimethylsulfoniopropionate in marine sediments // Marine Chemistry. 2017. V. 196. P. 35–46.

The distribution of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> along the vertical profile of the columns of marine sediments in different parts of the Kara Sea up to 4 m below the bottom has been studied. It has been shown that there is a symbate correlation between these gases, which is evidence of the presence of microbial gas generation processes. Possible reactions of parallel generation of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> in the process of sulfate reduction, acetogenic methanogenesis and methanogenesis with the participation of dimethyl sulfide are considered.

**Седышева Т.Е.<sup>1</sup>, Федоров Д.С.<sup>2</sup>, Сапириди А.П.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>ФБГУ «ВНИИОкеангеология», г. Санкт-Петербург, e-mail: tatsed@mail.ru; <sup>2</sup>АО «Южморгеология», г. Геленджик)

**Результаты измерения параметров течений на станциях вертикального гидрозондирования для исследований фоновых экологических характеристик океанской среды**

**Sedysheva T.E.<sup>1</sup>, Fedorov D.S.<sup>2</sup>, Sapiridi A.P.<sup>2</sup>**

(<sup>1</sup>FSBI «VNIIOkeangeologia», Saint-Petersburg; <sup>2</sup>JSC «Yuzhmorgeologiya», Gelendzhik)

**Results of measuring the parameters of currents at vertical hydro sounding stations for studying the background ecological characteristics of the ocean environment**

Ключевые слова: комплексные станции вертикального зондирования, розетка, гидрофизические параметры водной толщи, профили течений

Изучались гидрофизические параметры водной толщи и течений от поверхности до дна на комплексных станциях вертикального зондирования (станция 419CTD02 выполнена на месте станции 417\_CTD01) с помощью розетки с батометрами, зонда с датчиками кислорода, флюоресценции, мутности и альтиметром, а также измерителя течений. Из представленных материалов видно, что полученные кривые параметров хорошо коррелируют между собой. Это позволит в дальнейшем провести статистическую обработку полученных параметров и выявить сезонные колебания, которые необходимо будет учитывать при ведении добычных работ.

Сбор фоновых экологических данных в Российском разведочном районе железомарганцевых конкреций (РРР-ЖМК), расположенном в Тихом океане в зоне разломов Кларион и Клиппертон, производился с целью установления экологического фона, используемого для оценки вероятного воздействия на океанскую среду разведочной деятельности Контрактора, и разработки программы мониторинга этого воздействия. Работы проведены в 2021 г. с борта НИС «Геленджик». Собирались фоновые экологические данные, включающие метеорологические характеристики атмосферы и океана, гидрофизические и гидрохимические параметры водной толщи, данные о биологических сообществах.

В данном сообщении речь идет об изучении гидрофизических параметров водной толщи и течений от поверхности до дна на станциях вертикального зондирования (ВЗ). Комплексные станции ВЗ выполняются при помощи розетки SBE-32 с установленными на нее 10 батометрами по 10 литров, зонда CTD SBE-9plus с дополнительными датчиками (кислорода, флюоресценции, мутности) и альтиметром, а также измерителя течений ADCP WHS300 с прошивкой для вертикального зондирования LADCP, работающего в автономном режиме.

На комплексных станциях с помощью зонда в режиме реального

времени регистрируются: температура, электропроводность, флюоресценция, мутность, содержание растворенного кислорода. Передача данных производится по кабель-тросу. Съемка осуществляется от поверхности до дна с контролем приближения ко дну по показаниям альтиметра. Дополнительно при помощи профилографа ADCP в автономном режиме регистрируется вертикальный профиль течений. Считывание данных ADCP производится после подъема розетки на борт.

Выполнены две комплексные станции ВЗ: станция 419CTD02 (январь 2021 г.) была выполнена на месте станции 417\_CTD01 (март 2019 г.) для получения многолетних наблюдений по всей водной толще и проведения статистического анализа.

После регистрации CTD данных на станциях произведена обработка гидрофизических параметров по рекомендуемой производителем зонда методике. Дополнительно были рассчитаны производные от основных величин: соленость в практических единицах солености (PSU), условная плотность в  $\text{кг/м}^3$ . Отдельно было рассчитано содержание растворенного кислорода в воде.

Из представленных материалов видно, что полученные кривые параметров хорошо коррелируют между собой. На основе вертикального хода гидрофизических величин можно выделить следующие основные области, хорошо проявленные на обеих станциях, но несколько отличающиеся по значениям:

- 1) верхний перемешанный слой;
- 2) слой скачка плотности, формируемый резким изменением температуры и солености;
- 3) промежуточный слой;
- 4) глубоководная область;
- 5) придонная область.

На станции 417\_CTD01 верхний перемешанный слой, согласно полученным измерениям, расположен от поверхности до 35 метров.

Основной сезонный термоклин расположен ниже слоя перемешивания с температурой около  $26^{\circ}\text{C}$  до глубины около 110 м с температурой  $13.4^{\circ}\text{C}$ . Далее отмечается глубоководный термоклин, где температура плавно убывает до  $2.2^{\circ}\text{C}$  на глубине 2000 м и остается практически неизменной до дна.

Галоклин состоит из двух частей: от перемешанного слоя с соленостью 33.8 PSU с увеличением солености на глубине 65 м до 34.55 PSU. Затем резкое уменьшение до 34.36 PSU на глубине 90 м и после этого продолжение увеличения солености до максимального значения 34.77 PSU на глубине 150 м. Глубже 150 м идет плавное уменьшение до 34.5 PSU на глубине 700 м и далее плавное увеличение до 2500 м – до 34.65 PSU. После 2500 м до дна соленость остается практически неизменной.

Изменение плотности по вертикали связано как с температурой, так и с

соленостью, поэтому наблюдаемый от слоя перемешивания до глубины около 110 м пикноклин имеет явно выраженный излом на глубине 65 м, определяемый неоднородностью солености.

С неоднородностью пикноклина связан максимум растворенного кислорода около 5 мл/л, расположенный на глубине 55 м. Минимальное значение содержания растворенного кислорода, около 0 мл/л, находится на глубине 110 м, что соответствует нижней части термо- и пикноклина. Максимум флюоресценции наблюдается ниже уровня максимума растворенного кислорода на глубине около 75 м – 0.83 мкг/л.

На станции 419CTD02 перемешанный слой расположен ниже, по сравнению со станцией 417\_CTD01, – от поверхности до 50 м.

Сезонный термоклин располагается от 50 м с температурой 23.7°C до приблизительно 110 м с температурой 13°C. Глубоководный термоклин плавно убывает до глубины 2000 м, где температура равна 2.2°C.

Галоклин также состоит из двух пиков: от перемешанного слоя с соленостью 34.2 PSU до глубины 75 м и соленостью 34.5 PSU. Потом резкое снижение – до 34.33 PSU на глубине 100 м и продолжение увеличения до максимального значения солености 34.73 PSU на глубине 150 м. Остальные значения и пики после 150 м совпадают со станцией 417\_CTD01.

Слой пикноклина аналогичен станции 417\_CTD01 – от перемешанного слоя до 110 м.

Максимальная концентрация флюоресценции отмечается на 75 м – 0.9 мкг/л, ниже уровня максимума растворенного кислорода равного 5.1 мл/л на глубине 60 м. В зоне повышенной концентрации хлорофилла-А наблюдается понижение растворенного кислорода до его минимальных значений на 125 м равных около 0 мл/л.

В придонном слое на обеих станциях имело место незначительное повышение мутности, что свидетельствует об увеличении взвешенных частиц, очевидно, поднимаемых течениями со дна.

Для подтверждения выделения водных масс по данным вертикального зондирования для обеих станций (417\_CTD01 и 419CTD02) дополнительно были построены кривые температуры – солености (TS-кривые), которые хорошо отображают смещение верхних слоев, и при этом хорошо коррелируют между собой.

По результатам обработки станции 417\_CTD01 удалось построить только скорректированный по донному следу профиль течений длиной около 100 м от дна. Среднее течение у дна направлено на северо-запад и составляет около 12 см/с.

Полный измеренный ADCP профиль течений по вертикали от поверхности до дна удалось построить только на станции 419CTD02. На поверхности отмечается сильное течение в юго-восточном направлении. Ниже, на глубине 2000–2500 м, происходит затухание течений до их минимальных значений. У дна наблюдается характерный разворот и

ослабление течений из-за донного трения. Направление донного течения совпадает с направлением, полученным на станции 417\_CTD01, и имеет северо-западную составляющую со скоростью 5 см/с.

На основании полученных данных, можно сделать некоторые выводы:

1. По данным комплексных станций гидрологического зондирования получены представительные вертикальные профили гидрофизических параметров и течений, характеризующие водную толщу от поверхности до дна океана.

2. Полученные в феврале 2021 г. значения на станции 419CTD02 кратно совпадают с результатами отработанной там же в марте 2019 г. станции 417\_CTD01. Присутствуют незначительные смещения слоев. Это, возможно, связано с усилением волнения во время выполнения станции 419CTD02, что привело к увеличению перемешанного слоя.

Таким образом, полученная двухлетняя информация по всему водному слою позволит в дальнейшем провести статистическую обработку полученных параметров и выявить сезонные колебания, которые необходимо будет учитывать при ведении добычных работ на железомарганцевые конкреции на разведочном полигоне Российской Федерации.

The hydrophysical parameters of the water column and currents from the surface to the bottom were studied at complex vertical sounding stations (station 419CTD02 was carried out at the site of station 417\_CTD01) using a rosette with bathometers, a probe with oxygen, fluorescence, turbidity and altimeter sensors, and a current meter. It can be seen from the presented materials that the obtained curves of the parameters correlate well with each other. This will allow in the future to carry out statistical processing of the obtained parameters and identify seasonal fluctuations that will need to be taken into account when conducting mining operations.



**Семенов П.Б., Малышев С.А., Шатрова Е.В., Зыков Е.А.,  
Ванштейн Б.Г.**

(Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана имени академика И.С. Грамберга, г. Санкт-Петербург, e-mail: petborsem@gmail.com)

**Молекулярный состав n-алканов в поверхностных донных осадках различных участков акватории Карского моря  
Semenov P.B., Malyshev S.A., Shatrova E.V., Zykov E.A.,  
Vanshtein B.G.**

(All-Russian Research Institute of Geology and Mineral Resources of the World Ocean named after academician Igor Gramberg, St. Petersburg)

**Molecular composition of n-alkanes in surface sediments from the various parts of the Kara Sea water area**

Ключевые слова: Карское море, донные осадки, органическое вещество, n-алканы

Изучены закономерности вариаций состава n-алканов n-C15-n-C33 в донных осадках Карского моря на репрезентативных участках акватории. Продемонстрирован специфический источник ОБ в донных наиболее северного из опробованных участков

Изучено пространственное распределение концентраций n-алканов состава C15-C33 (18 компонентов) и изопреноидов (фитан, пристан) в современных донных осадках различных участков акватории Карского моря, опробованных в ходе арктических морских экспедиционных работ ФГБУ «ВНИИОкеангеология» в период с 2013 по 2017 гг. В работе использованы образцы, отобранные по единой схеме, из подповерхностного слоя керна грунтовой трубки, объединяющие интервал поддонных глубин ~ 5–30 см (под окисленным/биотурбированным слоем). По гранулометрическому составу, пробы, включенные в базу данных, представлены исключительно тонкозернистым материалом (пелитом и алвропелитом) для минимизации «литологического контроля» содержания углеводов. Для всех проб использовалась единая методология пробоподготовки и инструментального анализа. Станции опробования (68 станций) сгруппированы в участки (сайты), репрезентативные в отношении обстановки осадконакопления Карского моря (рисунок). Сайт R (n = 9, глубина моря 32–38 м) демонстрирует терригенное осадконакопление (вынос р. Обь), сайт N (n = 216 глубина моря) – переходное от терригенного к морскому; сайт M (n = 12) – морское осадконакопление, сайт T (n = 17) демонстрирует специфические условия седиментации в северной части морской акватории к западу от арх. Северная Земля (о-в Космомолец).

Общие закономерности вариаций молекулярного состава n-алканов, определяющие группировку «родственных» образцов в три обособленных

кластера (R, N+M, T), наглядно продемонстрированы результирующим биplotом метода главных компонент (МГК). Тесно связанные диагностические индексы ACL и CPI негативно коррелируют с глубиной моря ( $r^2 = 0.67$ ,  $r^2 = 0.85$ ,  $p = 0$ ), демонстрируя возрастающую роль первичной продукции при переходе от эстуарной к морской обстановке осадконакопления. Обогащение гомологического ряда n-алканов короткоцепочечными компонентами, маркирующими вклад автохтонного ОВ, (снижение значений индекса ACL) сопровождается деградацией аллохтонной составляющей n-алканов (снижение значений индекса CPI) по мере удаления участков опробования от зоны разгрузки речного материала в эстуарной зоне. Однако указанные закономерности прослеживаются только для сайтов R, N, M. Для сайта T, расположенного между прогибом Воронина и западным побережьем о-ва Комсомолец, несмотря на максимальные для задействованной базы данных, перепады глубин, характерны повсеместно низкие значения ACL, варьирующие независимо от глубины моря. Единственной из рассмотренных в работе особенностью, общей для всех опробованных сайтов, является снижение значений индекса нечетности EOP в короткоцепочечной области n-алканов с увеличением концентрации суммы гомологов C15-C20 ( $r^2=0.64$ ,  $p=0$ ). По-видимому, преимущественное накопление четных гомологов n-C16, n-C18 обусловлено бактериальной трансформацией исходного ОВ, высвобожденного биомассой первичных продуцентов т.к. n-алканам биомассы фитопланктона свойственно незначительное преобладание нечетных членов с максимумом C17 [1]. Значения  $d^{13}C$  гомологов C15-C33 варьируют от  $-28$  до  $-32\text{‰}$  (PDB), что свидетельствует об их принадлежности к пулу ОВ, образовавшегося путем фиксации атмосферного  $CO_2$  (C-3 путь). Мутные и экстремально холодные Воды опробованной акватории исключают высокие темпы первичной продукции, где ожидаемые значения  $d^{13}C$  для гомологов C15-C20 не должны превышать  $-20$  вследствие изотопного фракционирования в карбонатной системе. Таким образом, короткоцепочечная фракция n-алканов сайта T не связана с трансформацией биомассы морского фтопланктона, а обусловлена переработкой ОВ, поступающего из неизвестного источника терригенной природы. Предполагаемый источник экспортирует ОВ близкое по степени биохимической лабильности к ОВ первичных продуцентов морской экосистемы, что обеспечивает активную биотрансформацию исходного вещества хеморганотрофами. Обогащение ОВ n-алканом C16 уже описано для взвешенного ОВ водной толщи Карского моря как признак быстрой биотрансформации аллохтонного ОВ [2, 3]. Возможным источником биолабильного терригенного ОВ в осадках сайта T является покровное оледенение о-ва Комсомолец. Многочисленные айсберги, тающие в прибрежной акватории, высвобождают большое количество ОВ и биогенных элементов, питающих местный диагенез. Экспорт углерода

айсбергами и флувио-гляциальными потоками продемонстрирован во фьордах архипелага Шпицберген [4]. Изотопно-легкое РОВ, образовавшееся вследствие активности гляциальной микробиоты демонстрирует сигнатуры  $d^{13}C$  близкие к таковым для н-алканов донных осадков сайта Т. Учитывая, что фьордовые воды архипелага Шпицберген благоприятствуют аквальной первичной продукции, в отличие от прибрежных акваторий архипелага Северная Земля, пул лабильного углерода, высвобожденный таянием ледников в последнем случае должен играть ключевую роль в локальном биогеохимическом цикле.

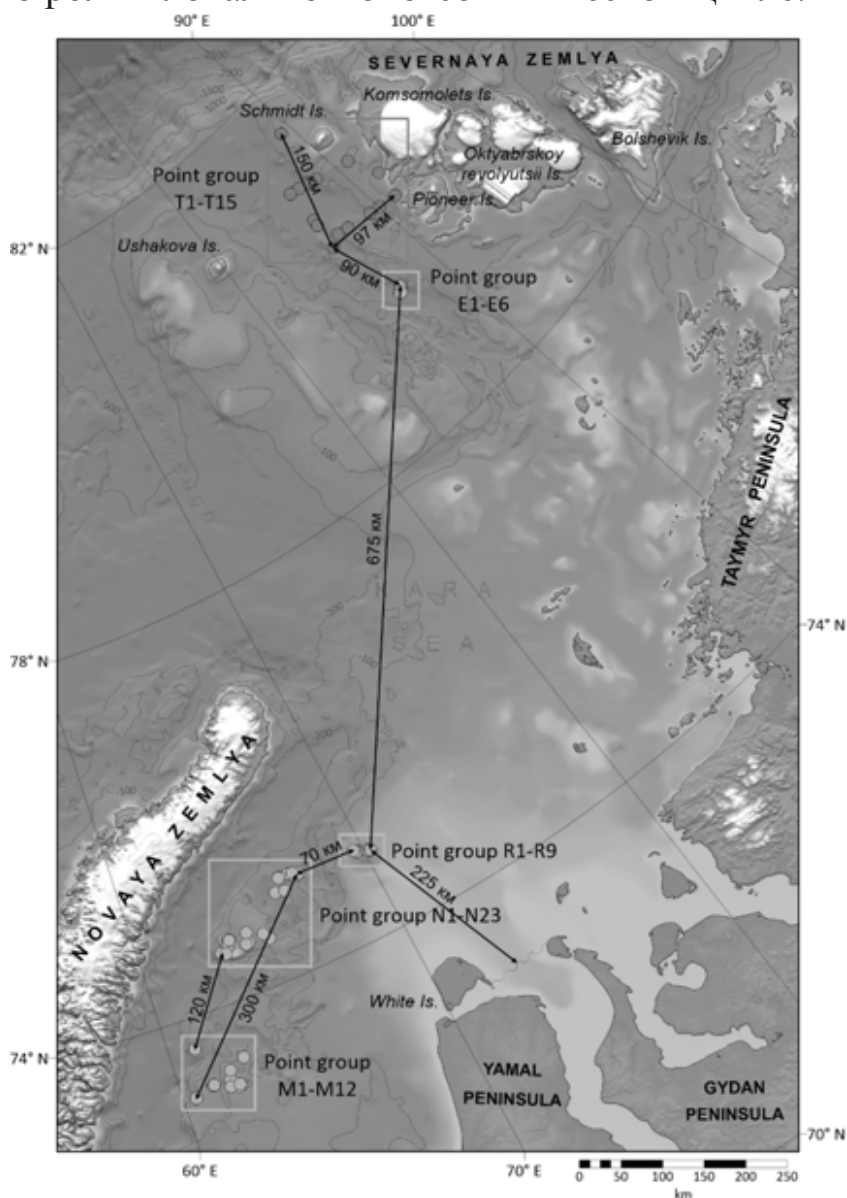


Рисунок. Локация участков донного опробования (R, N, M, T) на акватории Карского моря.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R. et al. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments // Marine Pollution Bulletin. 2004. V. 48. P. 44–60
2. Nemirovskaya I.A. Variability of Concentration and Composition of

Hydrocarbons in Frontal Zones of the Kara Sea // *Oceanology*. 2015. V. 55. № 4. P. 552–562.

3. Lein A. Y., Makkaveev P. N., Savvichev A. S. et al. Transformation of suspended particulate matter into sediment in the Kara Sea in September of 2011 // *Oceanology*. 2013. V. 53. P. 570–606. Doi: 10.1134/S0001437013050081

4. Holding J.M., Duarte C.M., Delgado-Huertas A. et al. Organic carbon sources to Arctic fjords // *Limnology and Oceanography*. 2017. V.62. P.1307–1323.

Peculiarities of the sedimentary n-alkanes molecular composition were studied in representative areas of the Kara Sea. The specific source of sedimentary OM was detected for the northernmost sampling area.

**Ульянова М.О.<sup>1,2</sup>, Канапацкий Т.А.<sup>3</sup>, Малахова Т.В.<sup>4</sup>,  
Мурашова А.И.<sup>4</sup>**

(<sup>1</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: marioches@mail.ru; <sup>2</sup>Балтийский федеральный университет им. И. Канта, г. Калининград; <sup>3</sup>ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва; <sup>4</sup>ФИЦ "Институт биологии южных морей имени А.О. Ковалевского РАН, Севастополь)

**Распределение метана в донных осадках покмарков**

**Готландской впадины Балтийского моря**

**Ulyanova M.O.<sup>1,2</sup>, Kanapatskiy T.A.<sup>3</sup>, Malakhova T.V.<sup>4</sup>,  
Murashova A.I.<sup>4</sup>**

(<sup>1</sup>Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow; <sup>2</sup>Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad; <sup>3</sup>FRC Biotechnology RAS, Moscow; <sup>4</sup>FRC Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas RAS, Sevastopol)

**Distribution of methane in bottom sediments of pockmarks of  
the Gotland Basin of the Baltic Sea**

Ключевые слова: метан, покмарки, Готландский контурит, Балтийское море

Представлены результаты изучения в 2010 и 2021 гг. вытянутых покмарков, локализованных на поверхности Готландского контуритового дрефта в Балтийском море. Покмарки характеризуются повышенным содержанием метана в верхних 35–50 см осадка, наличием пика на горизонте 40 см. В придонной воде фиксируются высокие концентрации метана. Изотопный состав ( $\delta^{13}\text{C}$ ) углерода метана позволяет предположить его биогенное происхождение, однако его утяжеление с глубиной и наличие на геоакустических профилях ярко выраженных затемнений могут свидетельствовать о поступлении флюида из нижележащей осадочной толщи.

О существовании вытянутых протяженных депрессий (разными авторами используются термины: рытвины, кратеры, покмарки, ложбины, промоины, желоба, врезы) в южной части Готландской впадины Балтийского моря известно достаточно давно. Осадочный чехол здесь представлен силур-девонскими и четвертичными литологическими комплексами. Предыдущими исследователями данные морфоструктуры были интерпретированы как «покмарки» и «кратерные ложбины». На сейсмо- и эхограммах морфоструктуры проявляются четкими V-образным профилем и сглаженными верхними краями и чаще всего приурочены к ложбинам древнего плейстоценового рельефа, с которыми они сходны по морфологии [1]. Нередко наблюдаются симметричные склоны, но для большинства покмарков западные склоны круче и выше восточных. Покмарки прослеживаются с юго-запада на северо-восток, т.е. согласно основным морфоструктурам и направлениям струй придонных течений. А.И. Блажчишин предположил, что они ассоциируются с тектоническими процессами, определяющими пути вертикальной миграции флюида, тогда

как придонные течения способствуют развитию вытянутой формы ложбин и препятствуют их засыпанию осадочным веществом [2]. Однако геоакустическое профилирование данных покформ не выявило типичного проявления присутствия газа в осадке – слоистость в осадках прослеживалась, четких вертикальных границ ареалов газонасыщенных участков не отмечалось [3]. Однако на эхограммах повсеместно наблюдаются темные вертикальные полосы различной ширины и интенсивности проявления – подводные каналы.

В 2010 г. в 103-м рейсе НИС «Профессор Штокман» нами были проведено геохимическое опробование покформ (их глубина составила 1-3 м, ширина – несколько десятков м, протяженность около 2 км), расположенных на контуритовом дрифте на южном склоне Готландской впадины. Стоит отметить, что согласно геоакустическим данным в депрессию герметичная трубка не попала, и отбор производился в периферийной зоне. Были выполнены: определение содержания метана и сульфатов в поровых и придонных водах, щелочности, скорости микробного метаногенеза, окисления метана и сульфатредукции, стабильно-изотопного ( $\delta^{13}\text{C}$ ) состава метана, растворенного минерального углерода и органического вещества отложений, общей микробной численности в придонной воде и в верхнем слое донных отложений.

В 2021 г. в 51-м рейсе ПС «Академик Сергей Вавилов» снова были выполнены исследования содержания метана в донных осадках данных депрессий. Были сделаны две станции – одна непосредственно в депрессии, вторая (фоновая) – неподалеку в контурите вне депрессии. Осадки фоновой станции (вне ложбины) представлены газотурбированным (сильно каверозным) пелитом, различающимся по цвету и уплотняющимся вниз по колонке. Осадки колонки, отобранной в покмарке, представлены алевропелитом, в нижних горизонтах (начиная с 205 см) пористость резко снижается, тип осадка меняется на алевроглины и глины.

Для определения концентрации метана в водной толще и донных осадках использовали “head-space” метод отбора проб воды и осадков, по методике фазово-равновесной дегазации. В лаборатории содержание метана в газовой фазе определяли на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором Кристалл 2000. Количественное определение сульфат-иона в поровых водах осадков проводили в соответствии с методическими рекомендациями (ПНД Ф 16.1.8-98) на ионном хроматографе «Стайер» (Россия). Определение в донных осадках скоростей образования и окисления метана, сульфатредукции проводили с использованием меченых по углероду ( $^{14}\text{C}$ -бикарбонат,  $^{14}\text{C}$ -ацетат,  $^{14}\text{C}$ -метан) и сере ( $^{35}\text{S}$ -сульфат) субстратов. Интенсивность микробного окисления метана определяли модифицированным радиоизотопным методом. Измерение  $\delta^{13}\text{C}$  метана проводили на газовом хроматографе TRACE GC (Германия), совмещенным с масс-спектрометром Delta plus

(Германия).

Наибольшее содержание метана в 2010 г. наблюдалось в верхних 35 см осадка. Однако значительное снижение содержания метана произошло ниже 35 см. В придонной воде обнаружены аномалии метана: 2.4 мкмоль/л, а фоновый уровень  $\text{CH}_4$  в воде этих станций не превышал 0.05 мкмоль/л.

Концентрация сульфатов в верхнем слое осадка составляла около 5.5 ммоль/дм<sup>3</sup>. Глубже горизонта 10 см концентрация сульфатов резко снизилась до 0.5 ммоль/дм<sup>3</sup> и оставалась примерно на одном уровне, что свидетельствует об активном восстановлении сульфатов.

Наибольшие скорости сульфатредукции наблюдались в верхних 15 см отложений, с максимумом в самом верхнем горизонте отложений, где высокие скорости восстановления сульфата, вероятно, были результатом быстрого разложения органического вещества. Из-за быстрого истощения сульфатов в верхних отложениях максимальная скорость анаэробного окисления метана на этом участке была зафиксирована ближе к поверхности, в диапазоне глубин 15–20 см.

Изотопный состав ( $\delta^{13}\text{C}$ ) углерода метана позволяет предположить его биогенное происхождение. Разброс значений  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  для отложений составил  $-63 \div -75\%$ , углерод метана с глубиной утяжелялся.

В 2021 г. концентрации метана в осадке фоновой станции (в непосредственной близости от депрессии) в целом были довольно высокими и изменялись от 0.02 ммоль/дм<sup>3</sup> в верхней части профиля до 3.37 ммоль/дм<sup>3</sup> на горизонте 191 см (при общей длине колонки 256 см). Вертикальное распределение метана вглубь осадка характеризовалось постепенным ростом его концентрации вниз по разрезу. В депрессии концентрации метана были значительно выше: 0.12 ммоль/дм<sup>3</sup> в подповерхностном слое до 10.7 ммоль/дм<sup>3</sup> на горизонте 40 см, после которого происходило резкое снижение примерно до 2 ммоль/дм<sup>3</sup>, сохраняясь до нижней части колонки (275 см). Таким образом, в распределении вниз по колонке наблюдался ярко выраженный пик на горизонте 40 см.

Повышенные содержания метана непосредственно в покмарке и утяжеление углерода метана вниз по колонке свидетельствуют о том, что через систему трещин северо-восточного простирания происходит флюидный вынос. Илистый контурит, на поверхности которого локализованы вытянутые покмарки, является разновозрастным осадочным телом с высоким содержанием органики, что служит дополнительным источником диагенетических газов, насыщающих верхнюю часть разреза.

Работа выполнена в рамках госзадания ИО РАН (тема №0128-2021-0012).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геоакустические и газо-литогеохимические исследования в Балтийском море: Геологические особенности районов разгрузки флюидных потоков /

Ред. А.А. Геодекян, В.Я. Троцюк, А.И. Блажчишин. М.: ИО АН СССР, 1990. 162 с.

2. Блажчишин А.И. Палеогеография и эволюция позднечетвертичного осадконакопления в Балтийском море. Калининград: Янтарный сказ, 1998. 160 с.

3. Ulyanova M., Sivkov V., Kanapatsky T., Sigalevich P., Pimenov N. Methane fluxes in the southeastern Baltic Sea // *Geo-Mar. Lett.* 2012. V. 32 (5–6). P. 535–544.

The results of the study in 2010 and 2021 of the elongated pockmarks localized on the surface of the Gotland contourite drift in the Baltic Sea are presented. Pockmarks are characterized by an increased content of methane in the upper 35-50 cm of sediment, the presence of its peak at a horizon of 40 cm. High concentrations of methane are also recorded in the near-bottom water. The isotopic composition ( $\delta^{13}\text{C}$ ) of methane carbon suggests its biogenic origin; however, its weighting with depth and the presence of pronounced darkening on the geoacoustic profiles may indicate the influx of fluid from the underlying strata.



**Ульянцев А.С.<sup>1</sup>, Братская С.Ю.<sup>2</sup>, Чаркин А.Н.<sup>3</sup>**

(<sup>1</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: uleg85@gmail.com; <sup>2</sup>Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток; <sup>3</sup>Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток)

**Органический углерод донных осадков Чаунской губы**

**Ulyantsev A.S.<sup>1</sup>, Bratskaya S.Yu.<sup>2</sup>, Charkin A.N.<sup>3</sup>**

(<sup>1</sup>Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow; <sup>2</sup>Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok <sup>3</sup>Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok)

**Organic carbon of the bottom sediments from the Chaun Bay**

Ключевые слова: Чаунская губа, донные осадки, органический углерод, стабильные изотопы углерода

Изучено распределение концентрации органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ) и его изотопный состав ( $\delta^{13}\text{C}$ ) в поверхностных донных осадках Чаунской губы Восточно-Сибирского моря. Концентрация  $C_{\text{орг}}$  в исследованных осадках составила 0.07–1.80 % (ср. 0.89 %) при вариациях  $\delta^{13}\text{C}$  от –25.2 до –27.2 ‰ (ср. –26.3 ‰). Показано обогащение донных осадков органическим веществом (ОВ) терригенного генезиса в восточной части и горле губы. Учитывая распределение речного стока и орографические особенности Чаунской губы, это ОВ поступало на дно в составе речного и термоабразионного стока.

Актуальность изучения прибрежно-шельфовой зоны арктических морей России диктуется современными изменениями климата, способствующими разгрузке многолетнемерзлых толщ, термоабразии берегов, дегазации дна, мобилизации древнего органического углерода, а также необходимостью прогноза опасных природных явлений на шельфе Арктики [1–3]. Интерес к изучению позднечетвертичной морфолитодинамики Чаунской губы связан в первую очередь со слабой изученностью этого района Восточно-Сибирского моря и незначительным количеством натуральных данных. Целью работы был сравнительный анализ концентрации органического вещества (ОВ) и его изотопного состава в поверхностных донных осадках Чаунской губы, уточнение его генезиса, путей и механизмов поступления.

Материалом для исследования послужили поверхностные донные осадки (35 проб с 14 станций), собранные с помощью коробчатого пробоотборника в 78 рейсе НИС «Академик М.А. Лаврентьев» [4]. Пробы были высушены в лиофильной сушилке и измельчены в шаровой мельнице. Анализ концентрации  $C_{\text{орг}}$  в пробах выполнен методом высокотемпературного сжигания на элементном анализаторе EuroVector-EA3000 [5]. Анализы  $\delta^{13}\text{C}$  выполнены в лаборатории стабильных изотопов Дальневосточного геологического института ДВО РАН. Подготовка проб к изотопному анализу проведена с использованием элементного анализатора FlashEA-1112 (ThermoQuest, Германия) в конфигурации C/N по стандартному протоколу конвертирования  $C_{\text{орг}}$  в  $\text{CO}_2$ . Измерение изотопных

отношений  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  выполнено на масс-спектрометре MAT-253 (ThermoQuest) в режиме непрерывного потока гелия. Результаты измерений  $\delta^{13}\text{C}$  приведены в отношении к международному стандарту VPDB. Погрешность не превышала 0.2 ‰ для трех параллельных измерений.

Чаунская губа представляет собой залив полигональной формы северо-западной пространственной ориентации (ширина 100 км, длина 150 км) с множеством впадающих в него мелких рек [6-7]. С северо-западной (о. Айон и п-ов Кыттык) и юго-восточной (устьевая система рек Чаун, Паляваам, Пучьэвеем и др.) сторон сосредоточены многочисленные термокарстовые озера, образование которых связано с постледниковой интенсификацией процессов термокарста. П-ов Кыттык представляет собой мощную аккумулятивную равнину, сложенную песками, активно поступающими на дно западной части Чаунской губы под действием термоабразии берегов. Глубина воды в среднем не превышает 20 м, за исключением пролива Певек (более 30 м). Полигонально-тундровый ландшафт, распространенный в прибрежной зоне губы, в сочетании с речным стоком способствуют терригенной поставке ОВ в акваторию.

Поднятые со дна Чаунской губы донные осадки представлены алевритовыми и алеврито-пелитовыми илами, в южной и юго-западной частях встречаются аркозовые пески средней зернистости. Осадки отчетливо стратифицированы на верхний окисленный, промежуточный смешанный и нижележащий восстановленный слои. Верхний слой как правило имеет мощность 2 см и окрашен в коричневый цвет. Нижележащий промежуточный слой (2-5 см) имеет серовато-коричневый цвет. Восстановленный слой донных осадков, начинающийся ниже 5 см, отличается серым и темно-серым цветом с редкими включениями и прослоями гидротроилита черного цвета. Обычно это вязко-пластичные отложения с примесью песка.

Во всех проанализированных образцах величина  $\delta^{13}\text{C}$  ниже  $-25$  ‰, что указывает на доминирование в составе ОВ исследованных осадков терригенной составляющей растительного ( $\text{C}_3$ -фотосинтез) происхождения. Диапазон измеренных  $\delta^{13}\text{C}$  составил от  $-25,2$  до  $-27,2$  ‰ (ср.  $-26,3$  ‰) при разбросе  $\text{C}_{\text{орг}}$  от 0,07 до 1,80 % (ср. 0,89 %) (табл. 1). На рис. 1 и 2 представлены пространственные распределения величин  $\text{C}_{\text{орг}}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  в исследованных донных осадках. Наибольшие концентрации ОВ отмечаются в горле и в восточной части губы. Линейная корреляция в паре  $\delta^{13}\text{C}$ – $\text{C}_{\text{орг}}$  практически не прослеживается ( $R^2 < 0.2$ ), что объясняется изменчивостью потоков ОВ. Слабая линейная корреляция  $\delta^{13}\text{C}$ – $\text{C}_{\text{орг}}$  ( $R^2 = 0.57$ ) выявлена для концентраций ОВ выше 1.2 %  $\text{C}_{\text{орг}}$ , что указывает на обогащение осадков в восточной части губы аллохтонной органикой растительного происхождения.

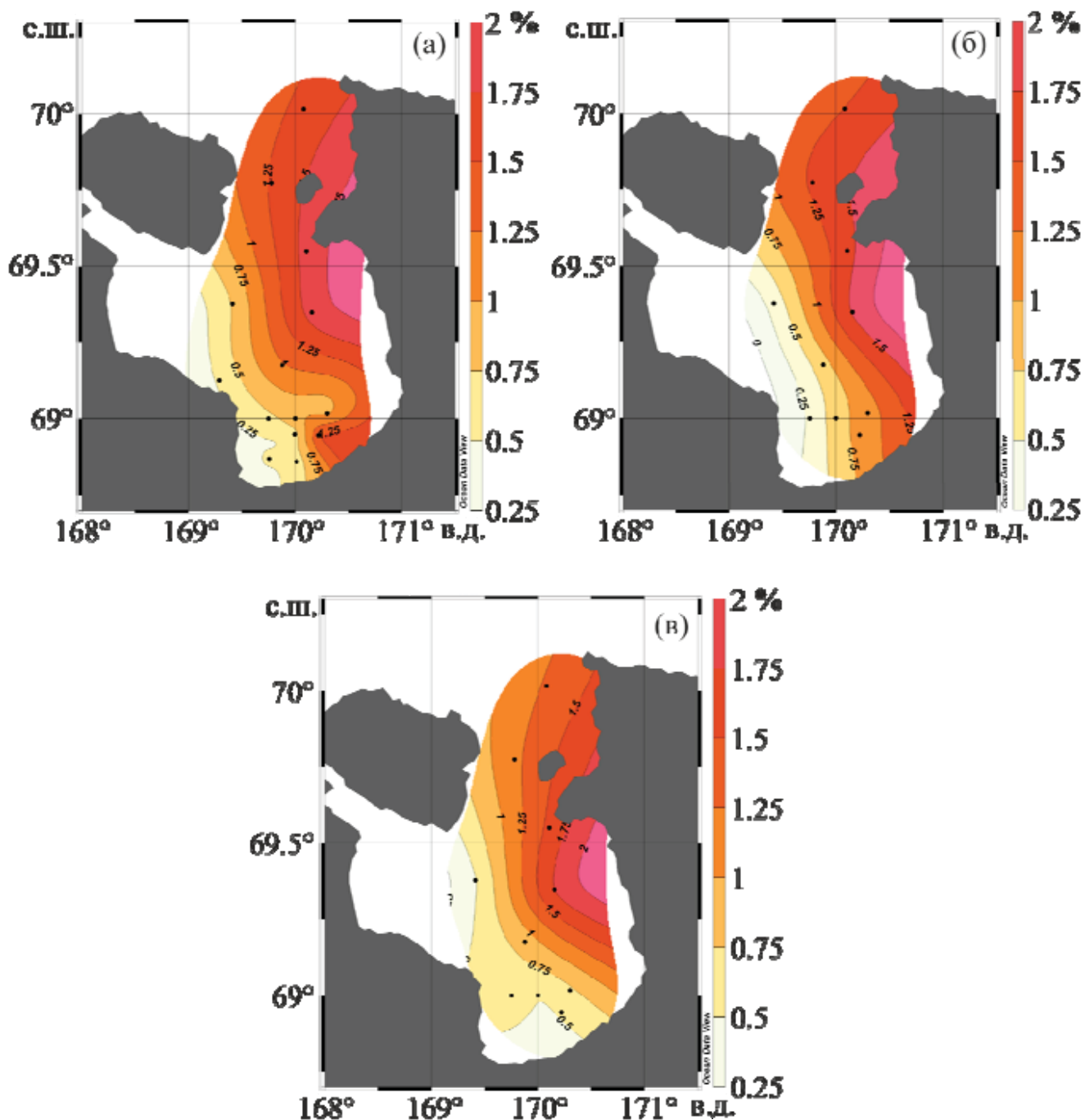


Рис. 1. Карты-схемы распределения  $C_{\text{орг}}$  в донных осадках Чаунской губы в слоях 0-2 (а), 2-5 (б) и 5-10 (в) см.

Таблица 1. Диапазоны и средние значения органо-геохимических характеристик исследованных донных осадков Чаунской губы.

Горизонт, см	Число проб	$C_{\text{орг}}$ , %	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰
0-2	14	<u>0.07-1.69</u>	<u>-25.8 ÷ -27.2</u>
		0.85	-26.4
2-5	11	<u>0.28-1.56</u>	<u>-25.2 ÷ -26.8</u>
		0.89	-26.2
5-10	10	<u>0.33-1.80</u>	<u>-25.5 ÷ -26.8</u>
		0.96	-26.3

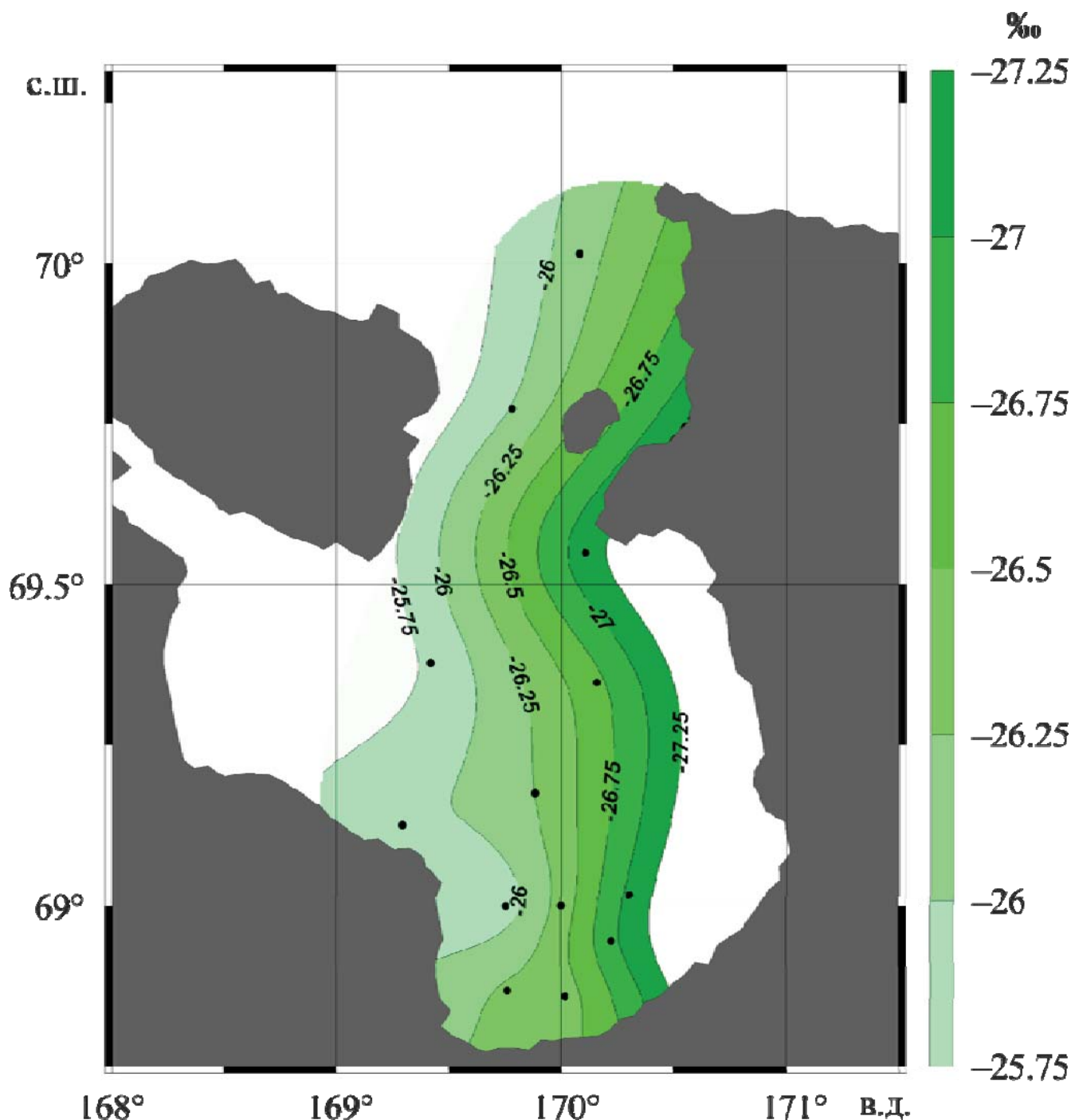


Рис. 2. Карта-схема распределения  $\delta^{13}\text{C}$  в донных осадках Чаунской губы в слое 0–2 см.

Выявленная в результате исследования слабая корреляция между  $\delta^{13}\text{C}$  и  $S_{\text{орг}}$ , что в совокупности с их поверхностным распределением отражает полигенный характер ОВ, в котором доминирует терригенная составляющая, а также пространственно-временную неоднородность его поступления и диагенетического преобразования. Учитывая циркуляцию водных масс, распределение речного стока и орографические особенности Чаунской губы, это ОВ поступало на дно в составе речного и термоабразионного потоков. Несмотря на то, что речной сток губы сосредоточен в южной и юго-восточной ее части, повышенные концентрации ОВ, сопряженные с минимальными значениями  $\delta^{13}\text{C}$ ,

сосредоточены в восточном секторе и горле залива. Следует полагать, что в этих районах поступление в осадки ОВ терригенного генезиса сопряжено с процессами береговой абразии и термоэрозионного разрушения прибрежной зоны. Исходя из данных изотопного состава ОВ, вклад автохтонных источников минимален и носит подчиненный характер.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-77-10044).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дударев О.В., Чаркин А.Н., Шахова Н.Е., и др. Современный литоморфогенез на восточно-арктическом шельфе России. Томск: Изд-во ТПУ, 2016. 192 с.
2. Лобковский Л.И., Никифоров С.Л., Дмитриевский Н.Н. и др. О процессах газовой выделения и деградации подводных многолетнемерзлых пород на шельфе моря Лаптевых // Океанология. 2015. Т. 55. № 2. С. 312–320.
3. Никифоров С.Л., Лобковский Л.И., Дмитриевский Н.Н. и др. Ожидаемые геолого-геоморфологические риски по трассе Северного морского пути // ДАН. 2016. Т. 466. № 2. С. 218–220.
4. Дмитриевский Н.Н., Ананьев Р.А., Мелузов А.А., Ульяновцев А.С. Исследования верхней осадочной толщи и рельефа морского дна в морях Восточной Арктики в 78-м рейсе научно-исследовательского судна «Академик М.А. Лаврентьев» // Океанология. 2018. Т. 58. № 1. С. 166–168.
5. Ульяновцев А.С., Братская С.Ю., Романкевич Е.А., и др. Органический и карбонатный углерод в многолетнемерзлых и талых отложениях губы Буор-Хая (море Лаптевых) // ДАН. 2017. Т. 473. № 6. С. 709–713.
6. Экосистемы и фауна Чаунской губы и сопредельных вод Восточно-Сибирского моря // Исследования фауны морей / Под ред. Скарлато А.О. Вып. 48 (56). СПб.: ЗИН РАН, 1994. 153 с.
7. Экосистемы, флора и фауна Чаунской губы Восточно-Сибирского моря // Исследования фауны морей / Под ред. Скарлато А.О. Вып. 47 (55). СПб.: ЗИН РАН, 1994. 267 с.

Distribution of the concentration of organic carbon ( $C_{org}$ ) and its isotopic composition ( $\delta^{13}C$ ) in the surface bottom sediments of the Chaun Bay was studied. The concentration of  $C_{org}$  in the studied sediments was 0.07–1.80% (avg. 0.89%) with variations of  $\delta^{13}C$  from –25.2 to –27.2‰ (avg. –26.3‰). Significant enrichment of bottom sediments by organic matter (OM) of terrestrial origin in the eastern part and neck of the bay was shown. Taking into account the distribution of river runoff and orographic features of the Chaun Bay, this OM came with riverine, abrasive and thermoerosion fluxes.

**Федулов В.Ю., Беляев Н.А.**

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

**Органический углерод водной толщи Карского моря**

**Fedulov V.Y., Belyaev N.A.**

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

**Organic carbon of the Kara Sea water mass**

Ключевые слова: Карское море, моря российской Арктики, растворенный органический углерод, взвешенный органический углерод, биогеохимия органического вещества.

Сформирована единая база данных по содержанию взвешенного вещества (ВВ), взвешенного (ВОУ) и растворенного (РОУ) органического углерода в водах Карского моря на основании обобщения материалов комплексных экспедиций 2007-2021 годов и литературных данных. Проведено районирование водоема, установлены характерные средние концентрации содержания РОУ, ВОУ, ВВ для выделенных районов и для моря в целом. Показаны пределы их межгодовой и межсезонной изменчивости. Определено, что минимумы содержания органического углерода в растворенной и взвешенной форме приходятся на ранневесенний период (июнь). Выявлено аномальное увеличение концентрации РОУ и ВОУ в период активного цветения (июль).

Определяющим фактором, влияющим на функционирование биогеохимических циклов Арктических морей России, является сезонная изменчивость. В Карском море вариации ледового режима и поступление паводковых вод в морской бассейн обуславливают изменчивость биологических процессов, которые наиболее активно протекают в весенний и летний периоды [1, 2]. При этом до настоящего времени большинство экспедиций проводились в летне-осенний период (август–октябрь). В данной работе впервые обобщены результаты исследований в зимний и весенний периоды.

Всего было обобщено 335 станций, 1434 горизонта. Характерные концентрации РОУ и ВОУ меняются в зависимости от района моря (таблица). Акватория была разделена на 4 района, каждый из которых имеет свои особенности (рисунок).

Для юго-западной части Карского моря (район 1) характерно слабое влияние пресного стока и взаимодействие с водами Печорского моря через пролив Карские ворота. Среднее значение РОУ – 2.65 мг/л (0.56–7.51 мг/л, n=215). Повышенные концентрации РОУ наблюдались в весенний период (июнь–июль 2018 г.) во фронтальных зонах смешения пресных и морских вод и связаны с пресным стоком. Сезонное увеличение концентраций ВВ и ВОУ также характерно для весеннего периода, при этом не наблюдается увеличения концентрации РОУ и понижения солености, что позволяет

говорить о связи увеличения концентрации с поставками ОВ автохтонного генезиса. Средние значения ВОУ – 67.7 мкг/л (3.2–612.5 мкг/л, n=147), ВВ – 0.66 мг/л (0.05–15.95 мг/л, n=182).

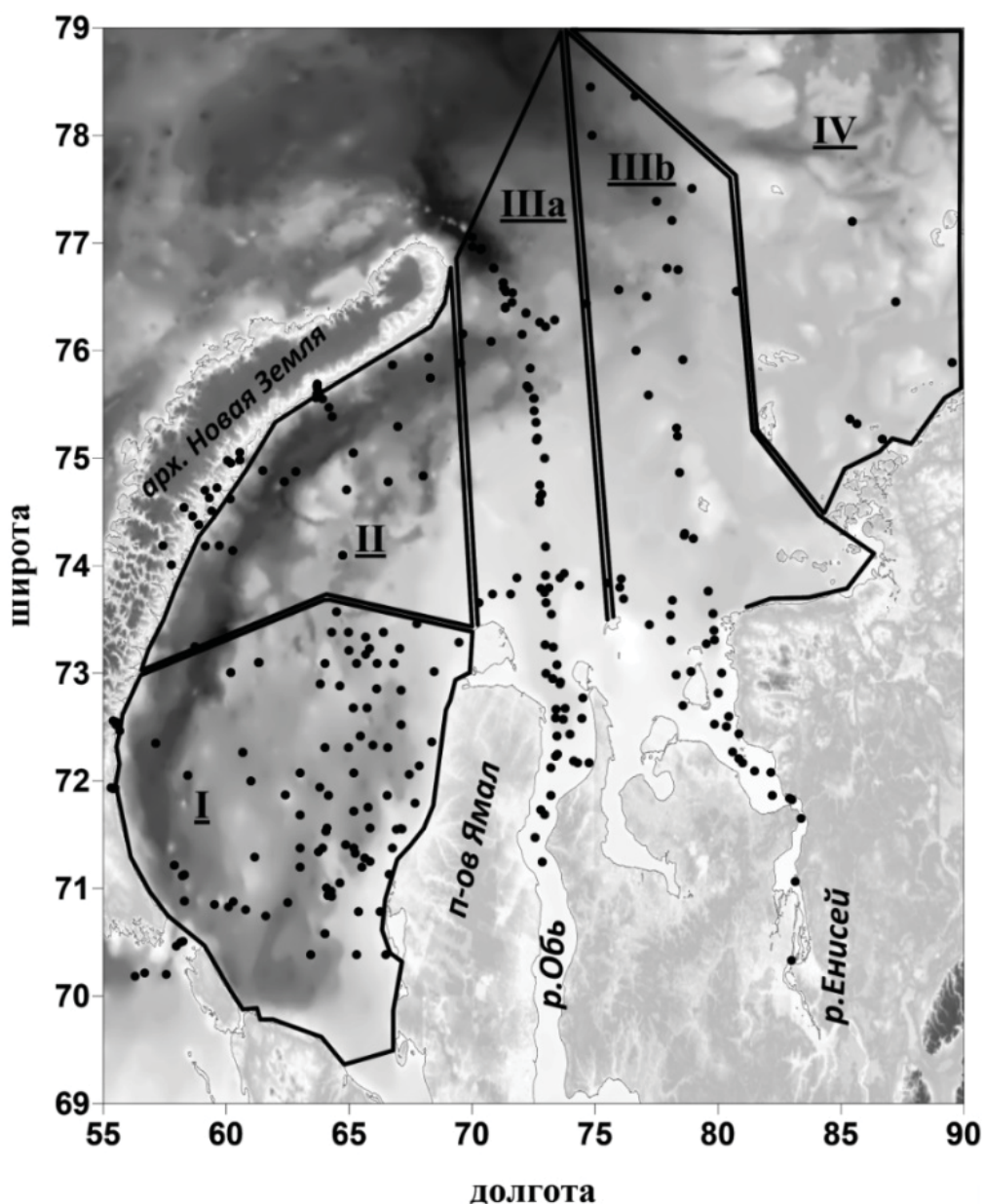


Рисунок. Схема расположения станций и районирование

В северо-западной части Карского моря, ограниченной Северным островом архипелага Новая Земля (район 2) РОУ среднее – 2.11 мг/л (0.74–5.34 мг/л, n=113), ВОУ – 257.4 мкг/л (5.8–4850 мкг/л, n=89), ВВ – 17.9 мг/л (0.10–364 мг/л, n=66). Повышенные значения ВВ и ВОУ соответствуют зонам разгрузки ледников в заливах Северного острова Новой Земли и периодическим затоком обских и енисейских распресненных вод. Также обогащение ВОУ в ВВ может быть обусловлено увеличением содержания органического углерода автохтонного генезиса [3].

В эстуарной части моря в районе впадения рек Обь (район 3а) и Енисей (район 3b) существует градиент РОУ, связанный с поступлением речных вод и наиболее выраженный в период половодья. Процессы поставки

вещества с речным стоком и лавинная седиментация в зонах маргинального фильтра обеих рек обуславливают высокие концентрации ВВ и ВОУ и постепенное их снижение по направлению к открытой части моря [4, 5]. Для района влияния Обских вод РОУ среднее – 4.81 мг/л (0.77–13.9 мг/л, n=166), ВОУ среднее – 423 мкг/л (9.2–3290 мкг/л, n=166), ВВ среднее – 5.41 мг/л (0.12–106 мг/л, n=121). Для района, находящегося преимущественно под влиянием Енисейских вод средние концентрации РОУ – 5.36 мг/л (0.89–32.9 мг/л, n=125), ВОУ – 325.8 мкг/л (12.8–2905 мкг/л, n=121), ВВ – 2.85 мг/л (0.10–48.06 мг/л, n=103).

Северо-восточная часть Карского моря (район 4), ограниченная с востока архипелагом Северная Земля, с запада островами Известий ЦИК и Арктического Института, изучена довольно слабо. Среднее содержание РОУ – 4.17 мг/л (1.12–7.64 мг/л, n=31), ВОУ среднее – 158.4 мкг/л (21.7–1052.0 мкг/л, n=25), ВВ среднее – 0.51 мг/л (0.17–0.92 мг/л, n=15). Воды этой акватории подвержены влиянию Атлантических водных масс и вод Центрального Арктического бассейна.

Таблица. Схема расположения станций и районирование

		S, psu	РОУ, мг/л	ВОУ, мкг/л	ВВ, мг/л
Район 1	ср.	30.23	2.65	67.72	0.66
	мед.	32.26	2.26	43.92	0.29
	макс.	35.43	7.51	612.48	15.95
	мин.	18.37	0.53	3.20	0.05
Район 2	ср.	33.18	2.11	257.38	17.91
	мед.	33.95	1.75	68.27	0.39
	макс.	34.71	5.34	4846.00	364.01
	мин.	16.74	0.74	5.79	0.10
Район 3а р.Обь	ср.	25.54	4.81	423.61	5.41
	мед.	31.90	3.80	124.46	0.48
	макс.	34.94	13.87	3290.00	106.35
	мин.	0.00	0.77	9.17	0.12
Район 3б р.Енисей	ср.	24.50	5.36	325.77	2.85
	мед.	30.04	4.58	152.49	0.98
	макс.	34.95	32.93	2905.67	48.06
	мин.	0.00	0.89	12.81	0.10
Район 4	ср.	29.9	3.24	158.4	0.51
	мед.	31.2	2.61	71.8	0.42
	макс.	34.0	7.64	1052.0	0.92
	мин.	18.2	1.12	21.7	0.17
Общий	ср.	28.05	3.81	256.98	4.34
	мед.	32.40	2.62	73.59	0.38
	макс.	35.43	32.93	4846.00	364.01
	мин.	0.00	0.53	3.20	0.05



В зимний период за счет развития ледового покрова и сильного уменьшения объемов речного стока происходит снижение содержания РОУ и ВОУ по всему бассейну моря, как в эстуарной зоне, так и в открытой его части. Средние концентрации РОУ составляют 1.68 мг/л, ВОУ – 122 мкг/л [6].

Локальное увеличение концентраций РОУ и ВОУ отмечено в ранневесенний период во время цветения в появляющихся разводьях [7]. Концентрации РОУ и ВОУ достигают 5.1 мг/л и 662.5 мкг/л соответственно.

Для конца июня в открытой части моря зафиксированы минимальные значения концентрации РОУ и ВОУ в момент освобождения моря ото льда и локализации пресноводного стока в эстуарных зонах (АМК-83, 2021 г.).

Максимальные значения концентрации органического углерода в толще вод открытой части моря впервые зафиксированы в период массового цветения фитопланктона в конце июля через 10–14 суток после схода льда (АМК-76, 2019г.). Содержание РОУ и ВОУ вне эстуарной зоны достигало 10.23 мг/л и 489 мкг/л соответственно.

Четко фиксируется консервативное поведение терригенного органического вещества. Основная его масса поступает в море с пресноводным стоком в конце июля вариативно распространяясь по бассейну в зависимости от типа циркуляции вод, таким образом формируя депо седиментации. Поступившее терригенное органическое вещество перерабатывается и захоранивается в донных осадках в течение последующих осеннего и зимнего периодов. Концентрации достигают своего минимума в толще воды к началу ранней весны.

При этом поставки планктоногенного органического вещества в основном происходят «залповым» образом в период массового цветения видов и строго ограничены по времени. Биологическое органическое вещество активно трансформируется в водной толще, что приводит к значительному увеличению концентраций за короткий период.

Для концентраций автохтонного органического вещества характерно быстрое увеличение в период цветения и такое же быстрое снижение после его окончания. Таким образом, массовое цветение видов не приводит к продолжительному увеличению концентрации Органического вещества в водной толще.

Также постоянные поставки аллохтонного органического вещества в толщу вод Карского моря фиксируются в осенний период и приурочены к гидродинамическим фронтальным зонам, где наблюдается повышенная биологическая продуктивность. Из-за долговременного характера процесса установлен постоянный вклад аллохтонной компоненты в составе органического вещества в данных зонах.

Достаточно часто отмечается увеличение концентрации органического вещества в придонных горизонтах, связанное с изменением его состава, что маркирует активно происходящие процессы трансформации органического

вещества на границе вода-дно.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романкевич Е.А., Ветров А.А. Цикл углерода в Арктических морях России. М.: Наука, 2001. 302 с.
2. Siberian river run-off in the Kara Sea / Ed. R. Stein, K. Fahl, D.K. Futterer, E.M. Galimov and O.V. Stepanets. Elsevier Science. 2003. 488 p.
3. Беляев Н.А., Поняев М.С., Кирютин А.М. Органическое вещество воды, взвеси и донных осадков центральной части Карского моря // Океанология. 2015. Т. 554. С. 563–576.
4. Беляев Н.А., Поняев М.С., Пересыпкин В.И. Органический углерод воды, взвеси и верхнего слоя донных осадков Карского моря // Океанология. 2010. Т. 50. № 5. С. 748–757.
5. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34. № 5. С. 735–747.
6. Федулов В.Ю., Беляев Н.А., Колоколова А.В., Сажин А.Ф. Базовые геохимические параметры верхнего слоя вод юго-западной части Карского моря в зимний период // Океанологические исследования. 2018. Т. 46. № 1. С. 115–122.
7. Сажин А.Ф., Мошаров С.А., Романова Н.Д., Беляев Н.А., Хлебопашев П.В., Павлова М.А., Дружкова Е.И., Флинт М.В., Копылов А.И., Заботкина Е.А., Ишкулов Д.Г., Макаревич П.Р., Пастернак А.Ф., Маккавеев П.Н., Дроздова А.Н. Планктонное сообщество Карского моря ранней весной // Океанология. 2017. Т. 57. № 1. С. 246–248.

Based on the generalization of the materials of complex expeditions 2007-2021 and the previous data was created a unified database which contents data of particulate matter (PM), particulate (POC) and dissolved (DOC) organic carbon in the Kara sea water masses. The sea was zoned, typical average concentrations of DOC, POC, PM were fitted as for the selected zones, as for the whole sea. The limits of their interannual and interseasonal variability are shown in this paper. It is determined that the minima of the organic carbon in dissolved and particulate form occurs in early spring period (June). An abnormal increase in the concentration of DOC and POC was revealed during the period of active bloom (July).

**Хорошевская В.О., Предеина Л.М.**

(«Гидрохимический институт», г. Ростов-на-Дону, e-mail: vv.z2@yandex.ru)

**Влияние повышенных концентраций соединений ванадия и молибдена на показатели жизнедеятельности фитопланктона в Таганрогском заливе**

**Khoroshevskaya V.O., Predeina L.M.**

(«Hydrochemical Institute», Rostov-on-Don)

**Effect of increased concentrations of vanadium and molybdenum compounds on phytoplankton vital activity of the Gulf of Taganrog**

Ключевые слова: ванадий, молибден, фитопланктон, Таганрогский залив

Обобщены данные по источникам поступления биометаллов (ванадия и молибдена) в воды акватории восточной и центральной части Таганрогского залива и накопления их в поверхностном слое донных отложений. Приведен анализ возможной связи интенсивного развития фитопланктона, в особенности цианобактерий, с повышенными концентрациями ванадия и молибдена в заливе.

Проблема интенсивного развития цианобактерий в летне-осенний вегетационный период в последние пятнадцать лет, которые отличались снижением водного стока р. Дон по отношению к среднемноголетнему, характерна не только для речных вод Нижнего Дона [1, 2], но и для «зон смешения» речных и морских вод с соленостью до 5‰ в восточной и центральной частях Таганрогского залива. Эта тенденция отмечается рядом исследователей, системно наблюдавших развитие фитопланктона в Таганрогском заливе. По данным [3], с 2007 до 2012 гг. биомасса фитопланктона во всем заливе возросла с 3380 до 6020 мг/м<sup>3</sup>. Эти годы характеризовались благоприятными условиями для интенсивной вегетации фитопланктона (повышенный температурный фон, преобладающая ветровая депрессия). Летом массовое развитие водорослей охватывало всю акваторию Таганрогского залива. Основу биомассы формировали цианобактерии. С 2013 г., с увеличением солености и сокращением ареала пресноводных видов, максимального развития фитопланктон в Таганрогском заливе достигал в восточном и центральном районах [4]. Исследования планктонного альгоценоза Таганрогского залива с 2003 г. проводились также сотрудниками ЮНЦ РАН. Полученные ими результаты согласуются с выводами других исследователей данного водоема и свидетельствуют, что зона максимального развития микроводорослей сместилась в восточную часть Таганрогского залива, особенно в летне-осенний период, вследствие цветения цианобактерий [5]. Важной особенностью восточной части Таганрогского залива, где отмечается зона

максимального развития фитопланктона, является поступление важных для стимулирования развития фитопланктона биометаллов – ванадия и молибдена [6, 7].

Одним из основных источников поступления ванадия и молибдена в восточную часть Таганрогского залива является речной сток. Изучение процессов потребления водорослями ванадия в Таганрогском заливе в 80-х годах прошлого века показало, что оно сравнимо с поступлением металла в растворенном состоянии с водным стоком р. Дона [8]. Установлено, что в устье р. Дон в 2012–2014 гг. в различные гидрологические сезоны отмечались превышающие предельно допустимые концентрации ванадия и молибдена, установленные для водоемов рыбохозяйственного значения (ПДК<sub>рыб.</sub>) и составившие 1 мкг/л для обоих металлов. Концентрации ванадия варьировали от 8 до 10 мкг/л, молибдена – от 2 до 4 мкг/л [9]. В устье р. Миус концентрации ванадия варьировали от 3 до 22 мкг/л, а молибдена 3 до 12 мкг/л [9].

Другим важным источником поступления ванадия и молибдена в прибрежные воды Таганрогского залива являлись сточные воды г. Таганрог. Исследования по содержанию этих биометаллов в прибрежных водах Таганрогского залива в районе г. Таганрог, проводившиеся в 2000, 2003, 2005, 2007 и 2008 гг., приведены в работе [10]. Точки отбора проб показаны на рисунке.



Рисунок. Карта–схема прибрежной зоны Таганрогского залива в районе г. Таганрог (1, 2, 3 – точки отбора проб) [10]

Точка отбора проб № 1 располагалась в прибрежных водах рядом с санкционированной свалкой морского грунта порта Таганрог. В 2006 г.

среднегодовые концентрации ванадия и молибдена там достигали 2 мкг/л. Эта точка отбора проб располагалась в районе выпуска очистных сооружений г. Таганрог. Проблема несанкционированных сбросов неочищенных стоков через ливневый коллектор в воды Таганрогского залива в районе с. Петрушино на момент написания статьи была не решена. В месте выпуска очищенных вод от городских очистных сооружений в прибрежных водах обнаруживались концентрации ванадия, превышавшие ПДК в 4 раза, молибдена – в 2 раза. Точка отбора проб № 2 располагалась в устье р. Самбек, которая впадает в Таганрогский залив. По данным мониторинга поверхностных вод суши, приведенным в работе [10], в 2005 г. воды малых рек г. Таганрог характеризовались высоким содержанием ванадия и молибдена, концентрации, которых достигали соответственно 19 и 8 мкг/л, что превысило ПДК в 19 и 8 раз.

Для Таганрогского залива характерен интенсивный водообмен и перемешивание водных масс. Шееобразные течения с суточным периодом, направленные днем к устью впадающей в залив реки Дон, а ночью – от устья реки в сторону моря, вызывают суточные колебания уровня воды, достигающие у побережья г. Таганрог амплитуды от 50 до 80 см. Основной причиной возникновения течений в Таганрогском заливе является ветер, вызывающий, в основном, течения смешанного типа: непосредственно от воздействия ветрового поля на воду и образующиеся после сгонно-нагонного перемещения водных масс. Вследствие этих процессов речные и прибрежные воды, содержащие повышенные концентрации ванадия и молибдена, разносятся по всей акватории Таганрогского залива. В исследованиях [9] в 2012–2014 гг. установлены высокие концентрации ванадия и молибдена в прибрежных водах центральной части Таганрогского залива в районе порта г. Ейск, варьировавшие в июле соответственно от 8 до 24 мкг/л и от 4 до 11 мкг/л.

Представленные данные свидетельствуют о том, что в водных массах по всей акватории Таганрогского залива обнаруживаются повышенные концентрации ванадия и молибдена, превышающие ПДК<sub>рыб</sub>. Находясь в водной толще, эти металлы сорбируются взвесью и фитопланктоном, осаждаются и накапливаются в донных отложениях. По данным исследований [11] содержание ванадия в донных отложениях Таганрогского залива в октябре 2012 г. изменялось в диапазоне от 15 до 35 мкг/г сухого веса, в апреле 2014 г. – от 10 до 20 мкг/г (содержание в среднем снизилось на 30–40%), молибдена – от 0.8 до 4.0 мкг/г в октябре 2012 г. и от 0.8 до 4.0 мкг/г в апреле 2014 г. (было стабильным). Содержание молибдена в донных отложениях в отдельных районах достигало значений, превышающих его кларк для осадочных пород в два раза (кларк – 2 мкг/г). Известно, что при определенных физико-химических условиях в придонных слоях воды донные отложения могут служить источником вторичного загрязнения воды, в том числе соединениями ванадия и молибдена. Учитывая тот факт,

что в Таганрогском заливе небольшие глубины, а также интенсивный водообмен и перемешивание водных масс, донные отложения в определенные периоды могут быть еще одним источником повышенных концентраций ванадия и молибдена в воде.

В лабораторных экспериментах на природной воде из р. Дон по изучению влияния добавок анионных форм ванадия и молибдена в широком диапазоне концентраций от 0.5 до 100 мкг/л V и Mo установлено, что в мезотрофных условиях пресноводных объектов анионные формы этих металлов при превышении ПДК в 5–25 раз могут оказывать существенное влияние на показатели развития фитопланктона: повышать его численность или биомассу, изменять структуру фитопланктона, а также соотношение численности и биомассы отдельных таксонов и сообщества в целом [2, 6, 7].

Учитывая, что соединения ванадия и молибдена в воде присутствуют, в основном, в анионной форме [12], следует предположить, что поступление этих биометаллов в Таганрогский залив может быть одним из важных факторов, стимулирующих развитие фитопланктона и усиливающих цветение воды цианобактериями.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. География. Моря России – Азовское море. Интернет ресурс: <https://geographyofrussia.com/morya-rossii-azovskoe-more/>
2. Хорошевская В.О., Предеина Л.М. Приоритетные биометаллы водосборных территорий и их влияние на первичную продукцию Нижнего Дона, установленное в результате экспериментов на природной воде // Научные проблемы оздоровления российских рек и пути их решения. Сб. науч. трудов. М.: Студия Ф1, 2019. С. 467–471.
3. Сафронова Л.М. Основные тенденции развития фитопланктона Азовского моря в условиях современного осолонения // Основные проблемы рыбного хозяйства и охраны рыбохозяйственных водоемов Азово-Черноморского бассейна. Сб. науч. тр. (2012–2013). Ростов-н/Д.: Изд-во АзНИИРХ, 2015. С. 216–222.
4. Сафронова Л.М., Лужняк О.Л. Трансформация фитопланктона Азовского моря в условиях современного осолонения // Матер. Всерос. науч.-практ. конф. “Морские биологические исследования: достижения и перспективы”. Т. 2. Севастополь: ЭКОСИ–Гидрофизика, 2016. С. 417–420.
5. Бердников С.В., Клещенков А.В., Кренева К.В., Глущенко Г.Ю., Дашкевич Л.В., Кулыгин В.В., Герасюк В.С., Сапрыгин В.В., Булышева Н.И. Результаты морских научных исследований Южного научного центра Российской академии наук (ЮНЦ РАН) в Азовском море в 2003–2018 гг. Ч. 2: Гидробиология // Водные биоресурсы и среда обитания. 2019. Т. 2. № 4. С. 7–23.
6. Предеина Л.М., Хорошевская В.О., Андреев Ю.А., Котова В.Е. Влияние молибдена на фитопланктон, БПК<sub>5</sub> и активность щелочной фосфатазы в

лабораторном эксперименте // Вода и экология: проблемы и решения. 2018. № 4 (76). С. 82–91.

7. Хорошевская В.О., Предеина Л.М., Кожевников А.В., Коренева К.О. Эксперимент по установлению влияния ванадия на жизнедеятельность фитопланктона // Вода: химия и экология. 2016. № 4. С. 79–86.

8. Хрусталева Ю.П. Закономерности осадконакопления во внутриконтинентальных морях аридной зоны. Л.: Наука, 1989. 267 с.

9. Хорошевская В.О. Результаты экспедиционных исследований содержания ванадия, никеля и молибдена в водах рек Приазовья // Глобальный научный потенциал. 2015. № 2 (47). С. 7–12.

10. Вишневецкий В.Ю., Ледаева В.С. Экспериментальные исследования динамики концентрации тяжелых металлов в поверхностном слое воды в Таганрогском заливе // Инженерный вестник Дона. Сетевое издание. 2012. № 4 (часть 1). <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4p1y2012/1140>

11. Хорошевская В.О. Распределение ванадия, никеля и молибдена в донных отложениях Таганрогского залива // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. 2015. №3. С. 113–118.

12. Никаноров А.М., Иваник В.М. Словарь-справочник по гидрохимии и качеству вод суши (понятия и определения). Ростов-на-Дону: Из-во ООО «Центр Печатных Технологий Артартель», 2014. 548 с.

Data on the sources of biometals (vanadium and molybdenum) entering the waters of the eastern and central parts of the gulf of Taganrog their accumulation and in the surface layer of bottom sediments are generalized. The analysis of a possible connection between the intensive development of phytoplankton, especially cyanobacteria, with the increased concentrations of vanadium and molybdenum in the bay is presented.

**Шатрова Е.В.<sup>1</sup>, Семенов П.Б.<sup>1</sup>, Малышев С.А.<sup>1</sup>,  
Письменюк А.А.<sup>1,2</sup>, Ванштейн Б.Г.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана имени академика И.С. Грамберга, г. Санкт-Петербург, e-mail: petborsem@gmail.com; <sup>2</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва)

## **Растворенное органическое вещество в подземных льдах о. Котельный**

**Shatrova E.V.<sup>1</sup>, Semenov P.B.<sup>1</sup>, Malyshev S.A.<sup>1</sup>,  
Pismeniuk A.A.<sup>1,2</sup>, Vanshtein B.G.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>All-Russian Research Institute of Geology and Mineral Resources of the World Ocean named after academician Igor Gramberg, St. Petersburg; <sup>2</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow)

## **Dissolved organic matter (DOM) in the ground ice of Kotelny Island**

Ключевые слова: подземные льды, растворенное органическое вещество, растворенный органический углерод, о. Котельный

Изучены особенности молекулярно-фракционного состава растворенного органического вещества (РОВ) методом матричной 3D спектрофлуориметрии. Продемонстрировано накопление большого количества лабильного РОВ в изученных образцах и возможность использования состава РОВ в качестве генетических маркеров подземных льдов.

Растворенное органическое вещество (РОВ) криолитозоны – важный источник лабильного углерода в современном биогеохимическом цикле арктических экосистем. Конечные продукты цикла углерода – CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> – парниковые газы, атмосферная эмиссия которых в настоящем определяет климат ближайшего будущего. Согласно прогнозам климатологов, потепление климата, способствующее минерализации реликтового ОВ криолитозоны, реализует принцип положительной обратной связи в эмиссии парниковых газов [1]. Такой сценарий не исключает катастрофических последствий для глобального биогеоценоза нашей планеты и хозяйственной деятельности человека. Достоверность подобных прогнозов может быть адекватно оценена только в результате детальных исследований и количественных расчетов. РОВ неоднородно по составу и биохимической лабильности. При предполагаемом таянии мерзлоты наиболее лабильные низкомолекулярные алифатические компоненты будут в первую очередь вовлекаться в современный цикл минерализации. Тогда как менее лабильные высокомолекулярные и «высокоароматичные» соединения будут преимущественно накапливаться в локальных водосборах. Эта работа посвящена изучению молекулярно-фракционного состава РОВ, а также валовых биогеохимических показателей (РОУ, РНУ,



РНА) в образцах поземных льдов высокоширотной арктической обстановки острова Котельный (арх. Новосибирские о-ва). Метод 3D матричной флуориметрии (ЕЕМ) и традиционный аппарат математической обработки данных флуориметрии (при помощи приложений в среде Matlab) задействован для изучения состава РОВ [2]. Продемонстрирована значимая корреляция ( $r^2=0.82$ ,  $p < 0.005$ ) между суммой всех выявленных флуорофоров (ф-РОВ) и содержанием растворенного органического углерода (РОУ), что свидетельствует о существенном вкладе изученных компонентов РОВ (5 фракций) в общий пул углерода РОВ [3]. Так, для образцов жильных льдов (ПЖЛ) характерна большая степень минерализации РОВ, определяемая меньшими значениями отношения РОУ/РНУ в сравнении с пластовыми льдами. Выявлены закономерности состава флуорофоров, характеризующие различный генезис подземных льдов. Так, пластовым льдам свойственно более высокое содержание биолабильного автохтонного РОВ, представленного тирозиновым и триптофановым флуорофорами, в сумме образующими протеиноподобное РОВ. Тогда как для ПЖЛ характерно более высокое содержание гуминовых аллохтонных компонентов, которые аккумулируют количественно преобладающий пул РОУ. Продемонстрированы значимые вариации гуминового РОВ между отдельными жилами, что отражает палеоклиматические обстановки их формирования. Обогащение гуминовым РОВ, маркирующими продукты биodeградации терригенной флоры, вероятно связано с более интенсивной вегетацией и/или повышенной активностью поверхностных водотоков в период промерзания. Значимая корреляция между «биологическим» флуоресцентным индексом ВІХ и концентрацией растворенного неорганического азота (РНА) ( $r^2=0.52$ ,  $p < 0.005$ ) свидетельствует о том, что в первую очередь обусловлено аммонификацией биолабильного РОВ, которое происходило непосредственно перед промерзанием или в период локального оттаивания ПЖЛ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zimov S.A., Schuur E.A.G., Chapin F.S. Permafrost and the global carbon budget // *Science*. 2006. V. 312. P. 1612–1613.
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. Coble P.G., Green S., Blough N.V., Gagosian R.B. Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy // *Nature*. 1990. V. 348. P. 432–435. Doi:10.1038/348432a0.

Fractional composition of DOM has been investigated using the conventional EEM fluorescence methodology. The abundance of labile DOM has been found in the analyzed samples. The high potential of DOM composition as genetic biomarker of the ice wedges has been shown.

**Koukina S.E.<sup>1</sup>, Lobus N.V.<sup>2</sup>, Shatravin A.V.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow, e-mail: skoukina@gmail.com; <sup>2</sup>K.A. Timiryazev Institute of Plant Physiology, RAS, Moscow)

**Abundance, enrichment and partitioning of chemical elements between the filtered, particulate and sedimentary phases in the Cai River estuary (South China Sea)**

**Кукина С.Е.<sup>1</sup>, Лобус Н.В.<sup>2</sup>, Шатравин А.В.<sup>1</sup>**

(<sup>1</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва; <sup>2</sup>Институт физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН)

**Распространенность, обогащение и фракционирование химических элементов в растворенной, взвешенной и осадочной фазах эстуария реки Кай (Южно-Китайское море)**

Keywords: Nha Trang Bay, estuarine gradients, enrichment factor, multi-element signatures, partitioning patterns

This study provides baseline concentrations of filtered, particulate, and sedimentary elements (major and trace, and REEs) along with surface water (salinity, TSS, DOC, and POC) and surface sediment (mineralogy, granulometry, TOC, and TIC) characteristics in the tropical Cai River estuary under multiple stresses. The application of the PCA and RDA to the data comprising EF and partitioning coefficients,  $K_{SPM/Water}$  and  $K_{SPM/Sed}$ , highlighted the strongest element relationships, considered as multi-element signatures in solid and solution phases, and revealed the main fractionation patterns along the salinity gradient in the stratified Cai River estuary.

This conference paper is based on the manuscript entitled “Multi-element signatures in solid and solution phases in a tropical mixing zone: A case study in the Cai River estuary, Vietnam” [1].

Transitional mixing zones of two water masses with distinct physicochemical properties (such as estuaries) act as selective geochemical filters of both suspended and dissolved loads of major and trace elements [2, 3]. Strong chemical and physical gradients make the cycling of trace elements considerably more complex in estuaries than in other aquatic systems. Therefore, developing a comprehensive approach by combining raw data transformation with subsistent multivariate analysis tools is essential for the complete evaluation of element behaviour and mobility within the estuarine geochemical filter.

Surface water (eight locations, sites 1–8) and surface sediment samples (seven locations, sited 2–8) were collected in the Cai River estuary and Nha Trang Bay between July and August 2013 (Fig. 1). The DOC, POC, TC, and TIC were determined using the analyser TOC 5000-V-CPH (Shimudzu Co., Japan) at the Ocean Chemistry Laboratory of the Shirshov Institute of Oceanology (RAS). Elemental analyses of the filtered water, SPM, and sediment samples was

performed at the Analytical and Certification Center of the Institute of Microelectronic Technology and High Purity Materials (RAS). Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) (ICAP-61, Thermo Jarrell Ash, USA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (X-7, Thermo Elemental, USA) were used for the elemental analyses of the filtered water samples and the solution obtained by the total dissolution of SPM and sediment samples in  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$  (3:1 by volume, Merck) in an autoclave system (Ankon-AT-2, Russia) [1].

The enrichment factor (EF) was calculated as follows:

$$\text{EF} = [\text{Element}/\text{Al}]_{\text{Sample}} / [\text{Element}/\text{Al}]_{\text{Background}}$$

The average chemical composition of suspended particulate matter in World River SPM (WRSPM) and average chemical composition of World Shale values were used as the background for the SPM and sediments, respectively [4, 5, 6, 7].

The partitioning coefficient  $K_{\text{SPM}/\text{Water}}$  was calculated as the ratio of the element content in surface SPM and filtered water. The partitioning coefficient  $K_{\text{SPM}/\text{Sed}}$  was calculated as the ratio of element content in surface SPM and surface sediments [1].

PCA was conducted using MATLAB R2018a computing environment (The Math Works, Inc., USA). RDA analysis was performed in MATLAB R2018a using the Fathom Toolbox [1].

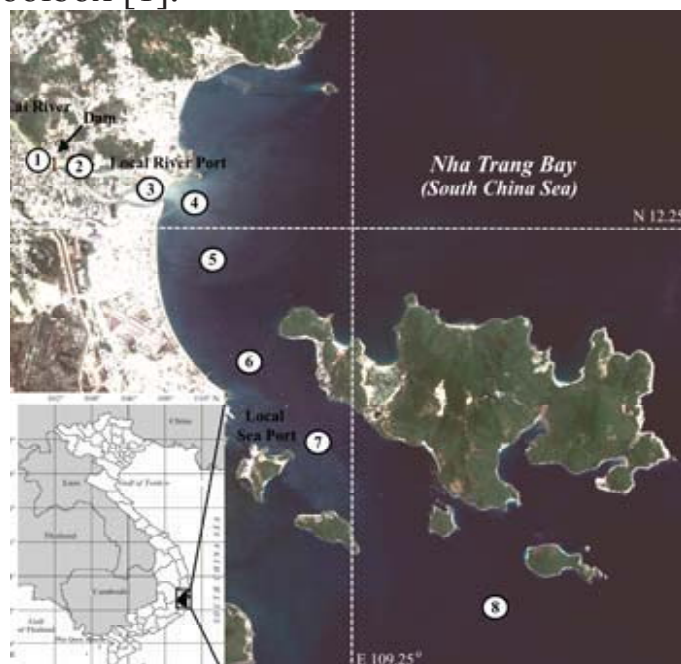


Figure 1. Sampling site locations.

The distribution of the filtered elements in relation to selected environmental factors (salinity, TSS, and DOC) showed that the dissolved loads of major and trace elements were significantly modified within the estuarine water-mixing zone. Thus, some elements (such as Si and Ba) were removed from the solution with a global TSS loss in the frontal end of the mixing zone, whereas the other elements (such as Li, B, Na, Mg, S, K, Br, Sr, Rb, Mo, Cs, and U) could be effectively transferred across the estuarine gradients. PCA was used to reveal the

partitioning patterns ( $K_{\text{SPM/Water}}$ ) at the estuarine gradients. The particulate form was strongly dominant for all elements at the river mouth, while Na, K, Ca, Mg, Sr, Li, and Mo were most mobile within the estuary and are dominantly accumulated within the dissolved phase downstream.

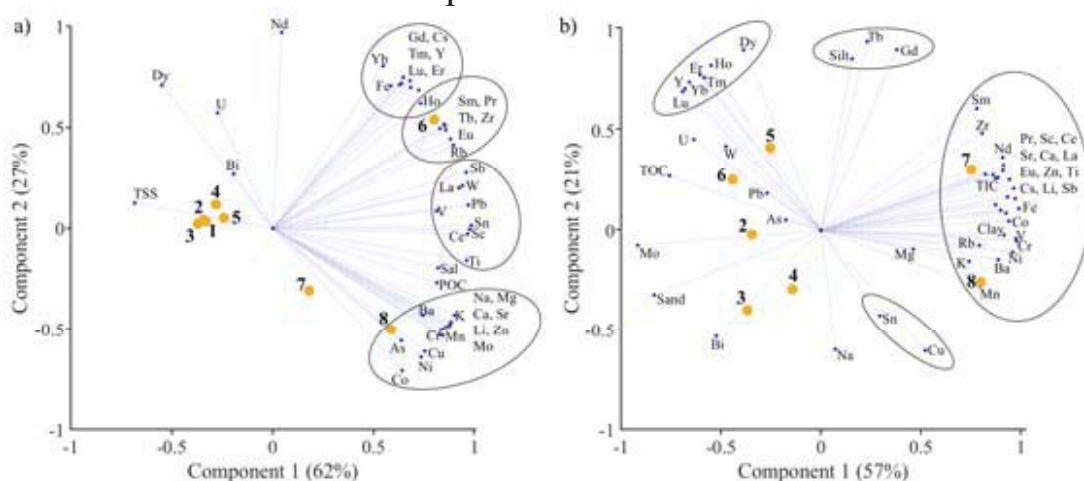


Figure 2. PCA plot for the enrichment factors of SPM (EF<sub>SPM</sub>) (a); PCA plot for the enrichment factors of the sediments (EF<sub>Sed</sub>) (b).

To trace element source and mobility at the estuarine gradients, the enrichment factor of the particulate elements along with selected environmental factors (salinity, TSS, and POC) were subjected to PCA. The PCA plot in Figure 2a shows the strongest element relationships, which can be interpreted as multi-element signatures in the surface SPM. The PCA results clearly separated the estuarine sites 1–5 from the marine sites 6–8. Such a separation can be explained with the concept of an estuarine geochemical filter that induces the major transformation of fluvial particulate element fluxes. Thus, particulate Fe, Ti, and Zr, along with associated trace elements and REEs, tend to accumulate within the transitional zone, whereas risk elements such as Co, Mo, Ni, Cu, and As may be transferred across estuarine gradients and concentrate within the particulate phase in the bay due to their association with the most labile fraction of the fluvial particulate load (such as clays, organic colloids, and carbonates).

To ordinate sedimentary elements according to their mobility in transferring across the estuarine gradients, the enrichment factor along with selected environmental factors (salinity, TOC, TIC, and grain size) were subjected to PCA. The PCA plot in Figure 2b shows the strongest element relationships which can be interpreted as multi-element signatures in surface sediments. The PCA results clearly separated upstream sites 2–6 from downstream sites 7–8 due to the global transformation of sedimentary material at the estuarine gradients. Thus, the sand- and silt-sized riverine material enriched in Bi, Mo, and HREEs is preferentially deposited within the transitional zone (sites 2–6), whereas the most fine-grained material enriched in clays, carbonates, and most of the trace and LREEs was transferred across the estuarine geochemical filter and accumulated within the sedimentary phase in the bay (sites 7–8).

PCA approach was applied to ordinate the elements according to their

partitioning patterns and affinity to environmental factors (salinity, TSS, and organic carbon). The PCA plot in Figure 3a shows the strongest element relationships in relation to the partitioning coefficient between particulate and sedimentary phases. The largest of the highlighted element groups comprised Li, Al, Sc, Ti, Fe, Zn, Rb, Zr, Cs, Sn, Sb, W, U, and Y along with REEs. Within this group, the partitioning patterns of trace elements and REEs were strongly linked to the major elements Al and Fe which are recognised as proxies of terrigenous aluminosilicates and Fe-oxyhydroxides. Among the highlighted risk elements, Co, Ni, Cu, and Mo showed similar partition patterns, preferentially accumulating within the particulate phase in the bay. The PCA results for the  $K_{\text{SPM/Sed}}$  data confirmed that the upstream sites 2–5 were clearly separated from downstream sites 6–8. Such a separation indicates a global TSS loss induced by the large-scale sedimentation of riverine particulate materials when the salinity initially increases (0–16‰), followed by the accumulation of major elements, trace elements, and REEs in the sedimentary phase downstream (25–34‰). However, risk elements such as Co, Ni, Cu, and Mo were effectively transferred across the estuarine gradients.

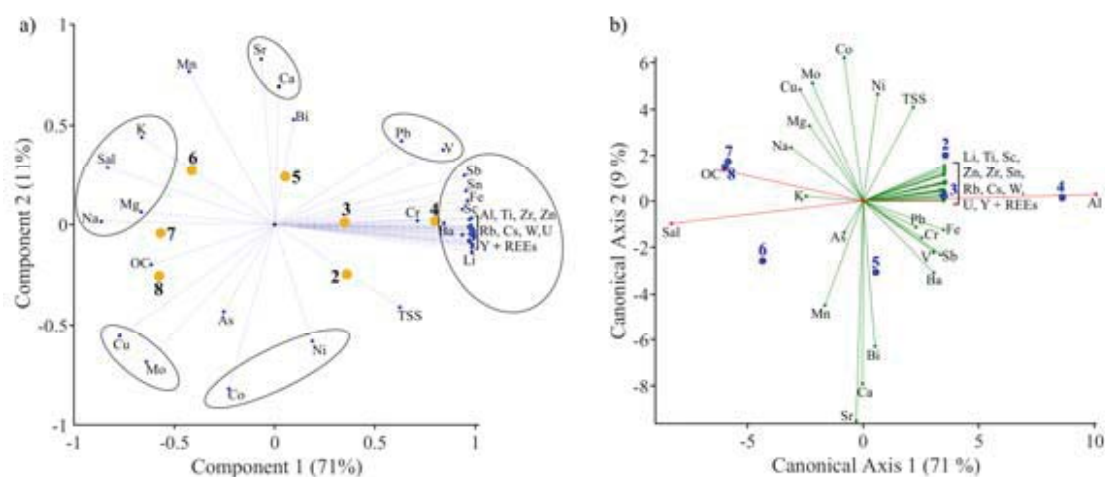


Figure 3. PCA plot for the partitioning coefficient ( $K_{\text{SPM/Sed}}$ ) (a); RDA plot for the partitioning coefficient ( $K_{\text{SPM/Sed}}$ ) (b).

To identify the relationship between the elements investigated in this study and the most significant environmental variables determined using PCA, RDA (redundancy analysis) was applied to the  $K_{\text{SPM/Sed}}$  dataset. To evaluate the redundancy of the  $K_{\text{SPM/Sed}}$  dataset, we performed RDA using three explanatory variables: (1) surface water layer salinity as the marker of salinity gradient, (2)  $K_{\text{SPM/Sed}}$  for Al as the proxy for terrigenous clay minerals, and (3)  $K_{\text{SPM/Sed}}$  for OC calculated as the ratio of POC to TOC, reflecting the organic matter distribution (Fig. 3b). The three explanatory variables are, in fact, sufficient to explain most (87%) of the variance in the dataset. A large group of elements (Li, Ti, Sc, Cs, Rb, Zr, Zn, Sn, W, U, Y, and REEs) that were strongly relevant for Al, were clearly separated from the rest of the elements investigated. Therefore, it was found that the fractionation of these elements between the particulate and

sedimentary phases along the salinity gradient is mainly controlled by their association with terrigenous aluminosilicate clay host minerals. Co, Ni, Cu, As, and Mo showed the highest chemical mobility due to their association with the most labile fraction of the fluvial particulate load (mainly clay, organic colloids, and carbonate). Bi showed a distinctive distribution and partition pattern that was not associated with the explanatory or other variables considered.

This study has effectively linked element associations to environmental factors along a small tropical estuary. Notably, the application of PCA and RDA to  $K_{SPM/Sed}$  has proved to be an efficient tool for ranking elements according to their mobility and fractionation within the estuarine geochemical filter.

## REFERENCES

1. Koukina S.E., Lobus N.V., Shatravin A.V. Multi-element signatures in solid and solution phases in a tropical mixing zone: A case study in the Cai River estuary, Vietnam // *Chemosphere*. 2021. V. 280. 130951.
2. Lisitsin A.P. Marginal filters of the ocean // *Oceanology*. 1995. V. 34. P. 671–682.
3. Guinoiseau D., Bouchez J., Gélabert A., Louvat P., Filizola N., Benedetti M.F. The geochemical filter of large river confluences // *Chem. Geol.* 2016. V. 441. P. 191–203.
4. Koukina S.E., Lobus N.V. Relationship between enrichment, toxicity, and chemical bioavailability of heavy metals in sediments of the Cai River estuary // *Environ. Monit. Assess.* 2020. V. 192. P. 305. Turekian K.K., Wedepohl K.H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust // *Bull. Geol. Soc. Am.* 1961. V. 72. P. 175–192.
5. Turner A., Millward G.E., Bale A.J., Morris A.W. Application of the KD Concept to the Study of Trace Metal Removal and Desorption During Estuarine Mixing // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 1993. V. 36. P. 1–13.
6. Viers J., Dupré B., Gaillardet J. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database // *Sci. Total Environ.* 2009. V. 407. P. 853–868.

В настоящем исследовании для тропического, высоко градиентного эстуария реки Кай, находящегося под воздействием многочисленных факторов стресса, приводятся данные по фоновым концентрациям макро-, микро-, и редкоземельных элементов в растворенной, взвешенной и осадочной фазах, а также характеристики поверхностного слоя воды (соленость, концентрация ВВ, РОУ и ВОУ) и поверхностного слоя донных осадков (гранулометрический состав,  $C_{орг}$  и  $C_{карб}$ ). Применение хемометрических методов (PCA and RDA) к массивам данных по коэффициентам обогащения и коэффициентам перераспределения элементов между фазами позволило эффективно выделить группы элементов, которые могут рассматриваться как трассеры поступления и трансформации терригенного вещества в зоне смешения речных и морских вод, а также выявить закономерности их группового фракционирования по градиенту солености в стратифицированном тропическом эстуарии.

*Научное издание*  
*Сборник*

**ISBN 978-5-6045110-6-0**

**DOI: 10.29006/978-5-6045110-6-0**

**Геология морей и океанов**  
**Материалы XXIV Международной научной конференции**  
**(Школы) по морской геологии.**

**Том III.**

**Москва, Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН,**  
**2022. – 342 с.**

**ISBN 978-5-6045110-6-0**

**ISBN 978-5-6045110-6-0**



**9 785604 511060**