

# Вестник Московского университета

Серия 4

ГЕОЛОГИЯ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Основан в ноябре 1946 г.

№ 3 · 2021 · МАЙ–ИЮНЬ

Издательство Московского университета

Выходит один раз в два месяца

## СОДЕРЖАНИЕ

Видищева О.Н., Ахманов Г.Г., Соловьева М.А., Маццини А., Хлыстов О.М., Егошина Е.Д., Кудаев А.А., Корост Д.В., Полудеткина Е.Н., Морозов Н.В., Григорьев К.А. Особенности разгрузки углеводородных газов вдоль разлома Гидратный (озеро Байкал) . . . . .	3
Короновский Н.В., Захаров В.С., Наймарк А.А. Непредсказуемость сильных землетрясений: новое понимание проблемы и ее решение . . . . .	17
Габдуллин Р.Р., Пузик А.Ю., Меренкова С.И., Мигранов И.Р., Бадулина Н.В., Казуров М.Д. Литолого-geoхимическая характеристика и палеоклиматические условия формирования турон-сантонских отложений эпиконтинентального бассейна Русской плиты в районе Воронежской антеклизы . . . . .	26
Хотылев А.О., Козлова Е.В., Белохин В.С., Майоров А.А., Исакова Т.Г., Пронина Н.В., Калмыков Г.А., Хотылев О.В. Битумы как причина возникновения зон низкого электрического сопротивления в породах фундамента Западно-Сибирской плиты . . . . .	35
Жакипбаев Б.Е., Алферьева Я.О., Ксенофонтов Д.А., Котельников А.Р. Экспериментальное изучение возможности использования опоки в качестве источника кремния при производстве стекла в Туркестанском районе Казахстана . . . . .	50
Гордадзе Г.Н., Гирук М.В., Юсупова А.А., Козлова Е.В., Постникова О.В. К вопросу о нефтематеринских толщах (некоторые современные аспекты осадочно-миграционной теории нафтогенеза) . . . . .	59
Алферьева Я.О., Новикова А.С. Состав силикатного расплава флюоритсодержащих онгонитов при 700–800 °C, 100 МПа и разной фугитивности кислорода . . . . .	68
Щекина Т.И., Русак А.А., Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Хвостиков В.А., Котельников А.Р., Бычков А.Ю., Зиновьева Н.Г. Поведение лития в ликвидусной части высокофтористой гранитной системы при давлении от 10 до 50 МПа . . . . .	76
Маслов А.В., Шевченко В.П., Бычков А.Ю. Распределение редких и рассеянных элементов в сопочных илах грязевых вулканов: в поисках следов воздействия ювелирного компонента . . . . .	89
Казак Е.С., Лебедева Е.Г., Харитонова Н.А., Челноков Г.А., Еловский Е.В. Фракционирование редкоземельных элементов и иттрия в водных средах: роль органотрофных бактерий . . . . .	99
Сизов Н.Е., Поздняков С.П., Муромец Н.Н. Влияние плановой неоднородности проводимости на результаты обработки откачек в изолированном неограниченном пласте . . . . .	113

## CONTENTS

Vidishcheva O.N., Akhmanov G.G., Solovyeva M.A., Mazzini A., Khlystov O.M., Egoshina E.D., Kudaev A.A., Korost D.V., Poludetkina E.N., Morozov N.V., Grigorev K.A. Hydrocarbon gas seepage along the Gydratny Fault (Lake Baikal) . . . . .	3
Koronovsky N.V., Zakharov V.S., Naimark A.A. Unpredictability of strong earthquakes: new understanding of the problem and its solution . . . . .	17
Gabdullin R.R., Puzik A.Yu., Merenкова S.I., Migranov I.R., Badulina N.V., Kazurov M.D. Lithological and geochemical characteristics and paleoclimatic conditions of the Turonian-Santonian deposits of the epicontinental basin of the Russian plate in the region of the Voronezh anteclide . . . . .	26
Khotylev A.O., Kozlova E.V., Belokhin V.S., Mayorov A.A., Isakova T.G., Pronina N.V., Kalmikov G.A., Khotylev O.V. Bitumen as the cause of the occurrence of zones of low electrical resistivity in the basement rocks of the West Siberian plate . . . . .	35
Zhakipbayev B.Ye., Alferyeva Ya.O., Ksenofontov D.A., Kotelnikov A.R. Experimental study of the possibility of using a silica clay as a source of silicon in the production of glass in the Turkestan region of Kazakhstan . . . . .	50
Gordadze G.N., Giruts M.V., Yusupova A.A., Kozlova E.V., Postnikova O.V. On the question of petroleum source rocks (modern aspects of the sedimentary-migration theory of naphthydogenesis) . . . . .	59
Alferyeva Ya.O., Novikova A.S. Composition of silicate melt of fluorite-containing ongonites at 700–800 °C, 1 kbar and different oxygen fugacity . . . . .	68
Shchekina T.I., Rusak A.A., Alferyeva Ya.O., Gramenitskiy Ye.N., Khvostikov V.A., Kotelnikov A.R., Bychkov A.Yu., Zinovieva N.G. Behavior of lithium in the liquidus part of a high-fluorine granite system at pressures from 10 to 50 MPa . . . . .	76
Maslov A.V., Shevchenko V.P., Bychkov A.Yu. Distribution of trace elements in mud volcano sediments: in search of juvenile component . . . . .	89
Kazak E.S., Lebedeva N.A., Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Elovsky E.V. Fractionation of rare earth elements and yttrium in aqueous media: the role of organotrophic bacteria . . . . .	99
Sizov N.E., Pozdniakov S.P., Muromets N.N. Impact of planned heterogeneity of hydraulic conductivity on the results of pumping in an isolated unconfined layer . . . . .	113

УДК 550.84.09

**О.Н. Видищева<sup>1</sup>, Г.Г. Ахманов<sup>2</sup>, М.А. Соловьева<sup>3</sup>, А. Маццини<sup>4</sup>,  
О.М. Хлыстов<sup>5</sup>, Е.Д. Егошина<sup>6</sup>, А.А. Кудаев<sup>7</sup>, Д.В. Корост<sup>8</sup>,  
Е.Н. Полудеткина<sup>9</sup>, Н.В. Морозов<sup>10</sup>, К.А. Григорьев<sup>11</sup>**

## ОСОБЕННОСТИ РАЗГРУЗКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ ВДОЛЬ РАЗЛОМА ГИДРАТНЫЙ (ОЗЕРО БАЙКАЛ)

*ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1  
ООО «Деко-геофизика», 119992, Москва, Научный парк МГУ, Ленинские Горы, 1-77  
Университет Осло (Норвегия), Центр эволюции Земли и динамики, 0316, Осло, Сем Саеландсвей 2A, Блиндерн  
ООО «Газпромнефть НТЦ», 190000, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 75-79, лит. Д  
Лимнологический институт СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3  
Иркутский национальный исследовательский технический университет, Институт высоких технологий,  
664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83*

*Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1  
LLC "Deco-Geophysical", 119992, Moscow, Science Park, Leninskiye Gory, 1-77  
University of Oslo, Centre for Earth Evolution and Dynamics (CEED), 0316, Oslo, Sem Sælands vei 2A, Blindern  
LLC "Gazpromneft Sienese & Technology Centre", 190000, St Petersburg, Moika River emb., 75–79 liter D  
Limnological Institute SB RAS, 664033, Irkutsk, Ulan-Batorkay st., 3  
Irkutsk National Research Technical University, 664074, Irkutsk, Lermontov str., 83*

Разлом Гидратный, протягивающийся на 60 км с юго-запада на северо-восток в центральной котловине оз. Байкал, контролирует положение зон выхода углеводородных газов на поверхность дна, многие из которых гидратоносны. В ходе экспедиции Class@Baikal-2019 были отобраны пробы газов из донных осадков вдоль разломной зоны, изучены их молекулярные и изотопные свойства. Выявлено, что разлом — проводящий, и по нему происходит миграция флюидов из глубоких горизонтов осадочного выполнения оз. Байкал. Наиболее интенсивная разгрузка газов установлена в центральном и северо-восточном сегментах разлома, в районах структур МГУ, Новосибирск и Ухан. В пределах этих структур зафиксирована максимальная концентрация газов в осадках, утяжеленный изотопный состав углерода метана ( $-57\text{‰ VPDB}$ ), присутствовали компоненты  $\text{C}_{2+}$ , обнаружены приповерхностные скопления газовых гидратов. В юго-западном сегменте разлома отмечена наименьшая концентрация газов в осадках, а метан характеризовался легким изотопным составом углерода ( $-76\text{‰ VPDB}$ ).

Установлено, что концентрация метана и его гомологов в приповерхностных отложениях, а также изотопные характеристики углерода метана отражают превалирование одного из способов миграции газа (фильтрация или диффузия) в верхних частях разреза. Диффузия и рассеивание термогенных газов в верхних частях разреза наряду с существенным вкладом микробиального метана в придонную разгрузку характерны для участков, где разлом погребен под относительно мощными современными осадками.

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, аспирант; Учебно-научный центр ЮНЕСКО-МГУ по морской геологии и геофизике, геохимик; *e-mail: vid6877@yandex.ru*

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, доцент; Учебно-научный центр ЮНЕСКО-МГУ по морской геологии и геофизике, директор; *e-mail: akhmanov@geo.msu.ru*

<sup>3</sup> ООО «Деко-Геофизика», геофизик; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, Учебно-научный центр ЮНЕСКО-МГУ по морской геологии и геофизике, геофизик; *e-mail: marina-sol@yandex.ru*

<sup>4</sup> Университет Осло (Норвегия), Центр эволюции Земли и динамики, вед. науч. с.; *e-mail: adriano.mazzini@geo.uio.no*

<sup>5</sup> Лимнологический институт СО РАН, лаборатория геологии оз. Байкал, и.о. зав. лабораторией; *e-mail: oleg@lin.irk.ru*

<sup>6</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, студент; Учебно-научный центр ЮНЕСКО-МГУ по морской геологии и геофизике, геохимик; *e-mail: ksa\_100@bk.ru*

<sup>7</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геокриологии, аспирант; Учебно-научный центр ЮНЕСКО-МГУ по морской геологии и геофизике, геолог; *e-mail: a.a.kudaev@gmail.com*

<sup>8</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, Учебно-научный центр ЮНЕСКО-МГУ по морской геологии и геофизике, науч. с.; *e-mail: dkorost@mail.ru*

<sup>9</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, ст. науч. с.; *e-mail: poludetkinaelena@mail.ru*

<sup>10</sup> ООО «Газпромнефть НТЦ», эксперт; *e-mail: moryozov.NV@gazpromneft-ntc.ru*

<sup>11</sup> Иркутский национальный исследовательский технический университет, Институт высоких технологий, кафедра радиоэлектроники и телекоммуникационных систем, аспирант; отдел информационно измерительных систем, электроник; *e-mail: gka\_1986@mail.ru*

Фокусированный подток газа и его разгрузка типичны для районов, где разлом выходит на дно озера и хорошо выражен в донном рельефе. Предложены две типовые модели миграции углеводородных газов к поверхности, объясняющие наблюдаемые газогеохимические характеристики донных илов. Результаты исследований могут помочь в совершенствовании методики и подходов к интерпретации данных геохимических съемок при поиске скоплений углеводородов на акваториях.

**Ключевые слова:** оз. Байкал, газогеохимические исследования, донные осадки, газовые гидраты, зоны фокусированной разгрузки, грязевые вулканы, миграция газов, тектонические нарушения, сейсмоакустическое профилирование.

The Gydratny Fault, extending in SW-NE over 60 km, is situated in the central basin of Lake Baikal. This fault governs a distribution of hydrocarbon gas discharge zones on the lake bottom, many of them are hydrate-bearing. During the Class@Baikal-2019 expedition gas samples were obtained from bottom sediments along the fault zone, molecular and isotopic properties of the gases were studied. It is concluded that the fault zone is permeable for hydrocarbons and serves as an important fluid flow conduit from deep sources to the surface. The most intensive gas seepage was determined along the central and north-eastern segments of the fault zone where it is associated with the MSU hydrate-bearing structure and the Novosibirsk and Ukhon mud volcanoes. Within these structures the highest concentrations of methane and C<sub>2+</sub> components were detected, the heaviest isotopic composition of methane carbon (−57‰ VPDB) were identified and near-surface gas hydrate accumulations were observed. The south-western segment of the fault is characterized by the lowest concentrations of gases in sediments with light carbon isotopic composition of methane (−76‰ VPDB).

A dominant gas migration mechanism (advection or diffusion) in the upper part of the basin sedimentary section conditions the registered concentrations of methane and its homologues in sediments and their carbon isotopic composition. Diffusion and dispersion of migrated thermogenic gases and significant portion of microbial methane in seeping gases are characteristic for the areas where the fault is buried under relatively thick modern sediments. Focused gas migration followed by its focused discharge are specific for the areas where the fault propagates to the lake floor and is well-expressed in a bottom relief. Two models of hydrocarbon gases migration to the surface explaining the observed gas-geochemical characteristics of bottom sediments are described and discussed. Obtained results can help in enhancing interpretation of data of gas geochemical prospecting for offshore oil and gas.

**Key words:** Lake Baikal, gas geochemical studies, bottom sediments, gas hydrates, seepages, mud volcanoes, gas migration, tectonic faults, seismic and acoustic profiling.

**Введение.** Байкал — озеро тектонического происхождения — часть Байкальской внутриконтинентальной рифтовой зоны. Внутреннее строение байкальской впадины осложнено большим количеством разломов. Они отмечены и на глубинных сейсмических профилях [Hutchinson et al., 1992; Levi, 1995; Логачев, 2003] и прослеживаются на данных приповерхностной сейсмоакустики [Solovyeva et al., 2020]; данные проекта Class@ Baikal. Котловина озера в поперечном сечении представляет собой асимметричную впадину с весьма крутым западным и относительно пологим восточным бортами. На дне озера известны многочисленные выходы метана, распространены скопления газовых гидратов [Khlystov et al., 2018], обнаружены природные излияния нефти, битумные постройки [Пуцилло, Миронов, 1958; Самсонов, 1963; Каширов и др., 2006; Конторович и др., 2007; Хлыстов и др., 2009, Горшков и др., 2010]. Интенсивные газогеохимические исследования донных осадков в южной и центральной глубоководных котловинах озера ведутся с 2014 г. в рамках совместного проекта Class@Baikal геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и ЛИН СО РАН [Ахманов и др., 2019].

В осадках озера обнаружен метан двух генетических типов: микробиальный и термогенний

[Гранин, Гранина, 2002; Калмычков и др., 2006, 2017; Hachikubo et al., 2010]. Кроме того, для термальных источников, обнаруженных в некоторых районах на побережье озера, характерны выбросы метана abiогенного происхождения [Калмычков и др., 2006].

Мощность осадочного выполнения в центральной котловине озера оценивается в 7,5–8 км [Hutchinson et al., 1992; Мац и др., 2001]. Бассейн считается нефтегазоносным [Конторович и др., 2007]. Согласно современным представлениям нефтегазоматеринскими для углеводородов Байкала могут служить кайнозойские отложения, а наиболее вероятная величина начальных геологических ресурсов оценивается в 500 млн т сгенерированных условных углеводородов [Конторович и др., 2007; Хлыстов и др., 2007]. Природа регионального флюидоупора, как и его наличие в осадочной толще Байкала остаются дискуссионными. Локальными флюидоупорами, скорее всего, могут быть существенно глинистые горизонты, накопившиеся в ходе неоген-четвертичной геологической эволюции байкальской впадины. Пути миграции катагенетических углеводородов (прежде всего термогенного газа) из зон их генерации и/или аккумуляции к поверхности обеспечены широко проявленными

здесь дизъюнктивными нарушениями осадочного чехла.

В то же время условия в верхней части байкальского разреза благоприятствуют активному микробиальному метаногенезу, в результате чего газонасыщенность приповерхностных илов формируется за счет метана разного происхождения. Таким образом, на газогеохимические характеристики донных отложений совокупно влияют неотектонические процессы и современное осадконакопление в пределах отдельных участков озера. Исследование особенностей такого влияния представляется важной фундаментальной задачей изучения Байкала, а также имеет ряд общих прикладных аспектов для совершенствования методики и подходов к интерпретации данных газогеохимических съемок при поиске скоплений углеводородов.

В июне-июле 2019 г. Учебно-научный центр ЮНЕСКО-МГУ по морской геологии и геофизике при геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова совместно с ЛИН СО РАН и при участии Научного центра эволюции и динамики Земли (г. Осло, Норвегия) организовал экспедицию на НИС «Г.Ю. Верещагин» для проведения комплексных геолого-геофизических и геохимических исследований в рамках международных проектов Class@Baikal и HotMud. Одной из задач экспедиции было изучение процессов флюидоразгрузки в зоне разлома Гидратный. Материалы экспедиции и результаты последующих лабораторных исследований позволили существенно детализировать представления об источниках углеводородных газов и особенностях тектонического и литологического контроля их миграции в верхней части осадочного выполнения глубоководной котловины Байкала.

**Район исследований.** Разлом, получивший название Гидратный [Хлыстов, 2018], расположен в центральной котловине оз. Байкал и протягивается более чем на 60 км с северо-востока на юго-запад (рис. 1). Разлом хорошо выражен в рельефе дна и представляет собой сброс с висячим крылом (юго-восточным), опущенным до 100 м относительно лежачего крыла (северо-западного). Уступ разлома делит западную часть средней котловины Байкала на две части, соответствующие двум крупным тектоническим блокам с характерными тектоническими режимами. Опущенный блок характеризуется наличием множества относительно мелких и локально распространенных нарушений, сопутствующих главному разлому. Некоторые из них активные и достигают поверхности дна, а другие погребены под толщей ненарушенных отложений (рис. 1) [Solovyeva et al., 2020]. Погребенные разломы в основном расположены в юго-западной части района исследований. Здесь они, вероятно, перекрыты наносами авандельты и проксимальной части конуса выноса р. Селенга, поставляющей

большое количество терригенного материала в озеро. На северо-востоке влияние твердого стока р. Селенга существенно ослабевает, а прочие поставщики терригенного материала в котловину озера менее существенны, так как представлены лишь небольшими, часто сезонными, водотоками. В северо-восточной части района исследований снос с суши практически отсутствует, в связи с чем разломы не перекрыты отложениями и в большинстве случаев выходят на поверхность дна.

С разломом Гидратный связано множество закартированных фокусированных выходов метана на поверхность дна, а также ассоциированы скопления придонных газовых гидратов [Khlystov et al., 2018]. Все активные в настоящее время структуры расположены в северо-восточном сегменте разлома Гидратный. Это структуры выхода газа, отчетливо выраженные в рельефе дна: структура МГУ, грязевые вулканы Новосибирск и Ухан (рис. 1). В юго-западном сегменте выраженные структуры разгрузки флюидов и придонных скоплений газовых гидратов не обнаружены, а сам разлом в рельефе дна практически не выражен.

**Материалы и методы исследований.** В ходе экспедиций проекта Class@Baikal разлом Гидратный был пересечен вкрест простирации многочисленными параллельными геофизическими профилями с шагом 1,5–4 км. Работы выполнялись по методике непрерывного сейсмоакустического профилирования. Использован набортный акустический профилограф (в 2015 и 2019 г.) с ЛЧМ-сигналом от 1 до 10 кГц, а также сейсмический комплекс для проведения малоглубинных исследований с электротрисковым источником типа «спаркер» (в 2017 и 2018 г.) с центральной частотой излучаемого сигнала 300 Гц. Методика двухчастотных исследований используется для получения детальной информации о строении как приповерхностных отложений, так и более глубоких интервалов разреза. Данные, полученные при сейсморазведке со «спаркером», позволили изучить осадочный разрез до глубины 200–300 м ниже поверхности дна и закартировать тектонические нарушения. Акустические разрезы, полученные с использованием профилографа, показали детальное строение верхних 10–15 м отложений и особенности морфологии дна.

Вдоль 8 профилей, секущих основные зоны фокусированной флюидоразгрузки (структуре МГУ и грязевые вулканы Новосибирск и Ухан) и разлом Гидратный в пределах различных его сегментов, были намечены станции донного газогеохимического опробования. Донный пробоотбор проводили с использованием 3- и 5-метровых гравитационных трубок с пластиковым вкладышем. После извлечения керна из трубки отбирали пробы осадка по вертикальному разрезу с интервалом 30 см. Осадок дегазировался согласно стандартной методике «Head-space» [Большаков, Егоров, 1987]. Получено и проанализировано 460 проб газов из

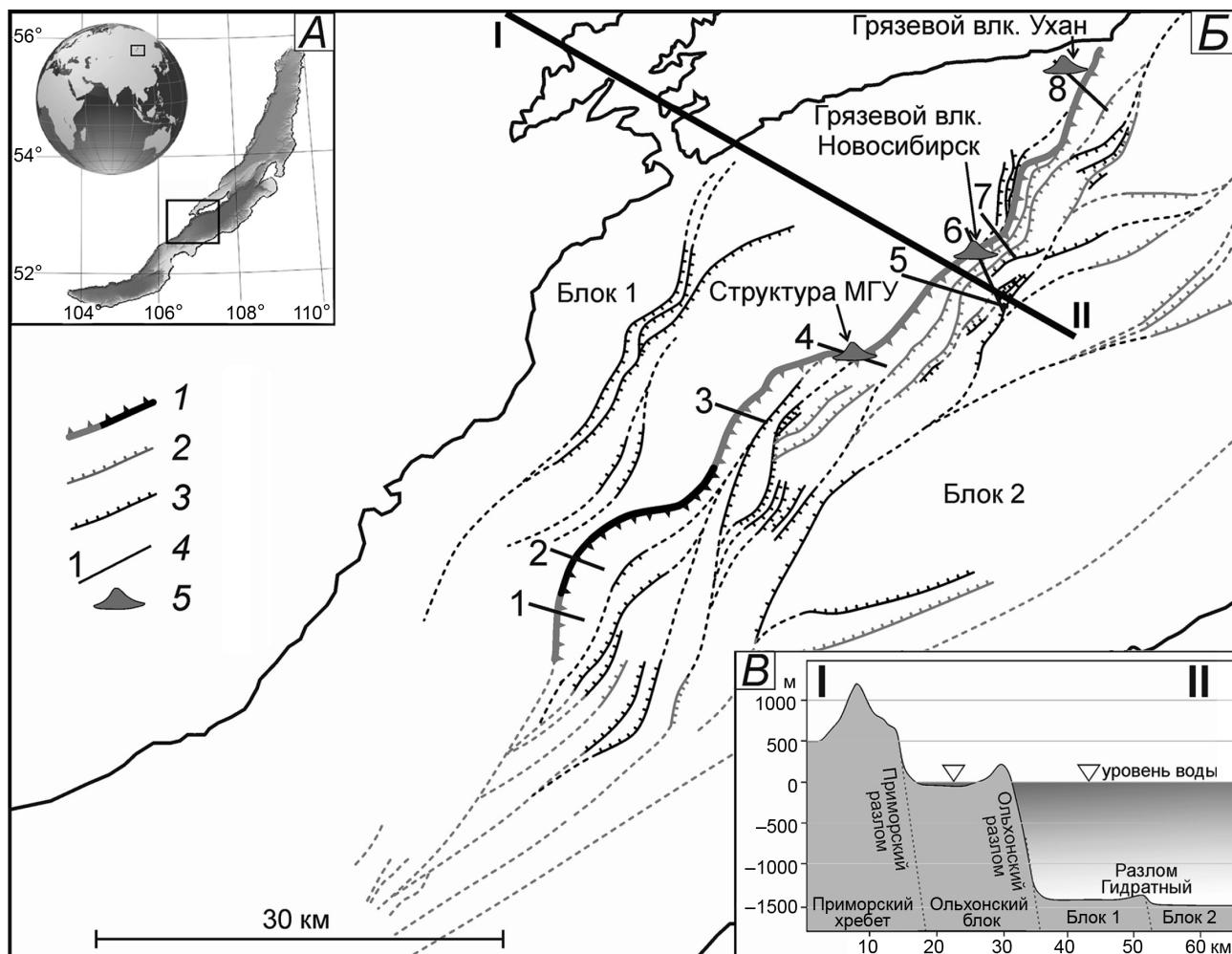


Рис. 1. Район исследований, расположенный вдоль разлома Гидратный. *А* — озеро Байкал с расположением района исследований (оконтурен); *Б* — Карта разломов глубоководной части средней котловины Байкала с расположением профилей (черные линии), представленных на рис. 2, 3, 4 и 5; линия I-II показывает расположение профиля рельефа дна, представленного на схеме *В* по [Solovyeva et al., 2020], с изменениями.

1 — разлом Гидратный; 2–3 — типы разломов по степени погребенности под молодыми осадками: 2 — тип 1 (0–10 м); 3 — тип 2 (>10 м); 4 — положение и номера профилей донного опробования; 5 — структуры с фокусированным выходом газа на поверхность

донных осадков на 80 станциях пробоотбора. Для каждого профиля, пересекающего разлом Гидратный, построены кривые распределения концентрации метана в осадках для глубины 100 и 200 см от поверхности дна и кривые максимальных значений концентрации метана в опробованном разрезе. Максимальные значения концентрации метана для каждой станции не превышали средние значения на станции больше чем в 2 раза, но для выделения аномальных зон кривые максимальных значений оказались наиболее показательны. Ниже приводятся и рассматриваются максимальные значения содержания метана на станциях вдоль изученных профилей. Для обобщенной характеристики газонасыщенности приповерхностных отложений поднятого и опущенного блоков использовано усреднение максимальных значений в пробах на всех станциях, отобранных на соответствующих участках профилей опробования.

Исследования молекулярного состава газовой фазы из осадков выполняли на борту судна на портативном газовом хроматографе «Хроматэк-

газохром 2000» с двумя детекторами по теплопроводности (детектор с повышенной чувствительностью на углеводородные газы и детектор на неуглеводородные газы). Использовали колонки M 0,5м Carboxen 1000/Heysep R+M 2м \*1mm CaA+ M 6м\* 2ММ 20% Гептадекан на диатомитовом носителе 0,25–0,5. Температурный режим колонок — изотермический 50 °С. На полученных хроматограммах выполнена идентификация пиков углеводородов (УВ) от  $C_1$  до  $C_6$ , в том числе насыщенных и ненасыщенных (непредельных). Расчет концентрации газовых компонентов в пробах выполняли относительно концентрации в метрологически аттестованной газовой смеси (производство «Мониторинг», г. Санкт-Петербург, аттестация выполнена во ВГУП ВНИИМ имени Менделеева).

Изотопный состав углерода ( $\delta^{13}\text{C}$ ) компонентов проб газа измеряли на масс-спектрометре изотопных отношений «Delta V Advantage» («Finnigan», Бремен, Германия) с пробоподготовкой на линии GC Isolink, включающей газовый хро-

матограф «Trace GC Ultra» и приставку «Isolink» с окислительным реактором.

#### Результаты исследований и их обсуждение.

Опробованный трубками разрез верхней толщи донных осадков представлен в основном типичными для Байкала слоями диатомового ила, окисленного в верхней части, и пелитовых илов с алевритовой примесью. Пелитовые илы часто обогащены гидротроилитом. На участках распространения подводного грязевого вулканизма трубы вскрыли интервалы комковатой глины, состоящие из фрагментов-окатышей более консолидированной глины в разуплотненном алевролинистом матриксе. В некоторых колонках отсутствовал верхний окисленный слой, а также прослои гидротроилита.

УВ газы в донных осадках представлены преимущественно метаном. Фоновые значения концентрации метана, определенные в осадках, отобранных вне зон фокусированной разгрузки газа, составляют 10 мл метана на литр осадка (далее мл/л).

*Профиль 1* расположен в самой южной части района исследований (рис. 1). Разлом Гидратный в месте пересечения профилем перекрыт современными отложениями небольшой мощности (<20 м), несмотря на близость к дельте р. Селенга. Такая незначительная мощность перекрывающих отложений может быть связана с тем, что профиль 1 проходит между осадочных линз проксимальных накоплений конуса выноса р. Селенга. Осадки, отобранные вдоль профиля, представлены диатомовыми и алевро-глинистыми илами. На сейсмоакустическом профиле над разломом наблюдается небольшая положительная структура, характеризующаяся акустически прозрачной волновой картиной (рис. 2, A), что косвенно может свидетельствовать о газонасыщенности отложений. Концентрация метана в осадках вдоль профиля изменяется незначительно — от 75 до 128 мл/л, и лишь в самой юго-восточной точке профиля снижается до 11 мл/л. В центральной части профиля концентрация метана немного снижается. Небольшая разница объясняется тем, что осадки, отобранные в центральной части профиля, характеризовались повышенным содержанием алевритовой примеси. Естественная дегазация более алевритового осадка при подъеме трубы и вскрытии ее на борту судна происходит быстрее. До момента отбора проб в судовой лаборатории из алевритистого ила часть газов уже успела высыпаться, за счет чего получились более низкие значения концентрации метана, чем в пробах из более глинистого ила.

*Профиль 2* расположен на севере от профиля 1 на расстоянии 4 км (рис. 1). На сейсмоакустическом разрезе выделяются линзовидные комплексы, представленные отложениями развивающейся на этом участке осадочной системы конуса выноса

р. Селенга (рис. 2, B). В этом месте разлом Гидратный погребен под ненарушенными отложениями и прослеживается лишь от глубины 90 м ниже уровня дна. Концентрация метана вдоль профиля изменяется незначительно — от 13 до 19 мл/л, превышая фоновые значения только в 1,4–2 раза. В целом невысокое содержание метана в донных отложениях над разломной зоной можно связать с большей мощностью (>90 м) современных осадков, перекрывающих разлом, и интенсивным рассеиванием фокусированного подтока в верхней части разреза. Тем не менее, в осадках, отобранных над разломом, отмечена следовая концентрация этана и пропана.

*Профиль 3* расположен в 16 км на северо-восток от профиля 2 (рис. 1). На сейсмоакустическом разрезе наблюдаются две зоны вертикального смещения отражающих горизонтов — разрывные нарушения (рис. 2, B). Крупный разлом Гидратный достигает поверхности дна и образует в рельефе ступень высотой около 7 м. В пределах опущенного блока выделяется более мелкий разлом, перекрытый осадками мощностью около 20 м. Концентрация метана вдоль профиля изменяется от 29 до 96 мл/л. Средние значения концентрации метана на поднятом блоке составляют 36 мл/л. Опущенный блок характеризуется более высокой средней концентрацией метана — 82 мл/л. В пробах, отобранных на опущенном блоке, идентифицированы этан и пропан с концентрацией до 0,71 мл/л.

*Профиль 4* пересекает разлом Гидратный в месте, где расположена гидратоносная структура МГУ. Структура МГУ — субизометрическая в плане, многовершинная возвышенность с диаметром основания около 500 м [Ахманов и др., 2018]. На данных профилографа видно (рис. 3), что структура приурочена к подножию и склону тектонической ступени высотой около 20 м, образованной разломом Гидратный. Она характеризуется акустически прозрачной волновой картиной, которая образует субвертикальную зону, постепенно расширяющуюся вниз по разрезу. На северо-западе от основной структуры наблюдается диапирообразный объект, прорывающий осадочный разрез и перекрытый зоной с повышенной амплитудой отраженного сигнала на глубине около 8 м ниже уровня дна. В восточной части профиля на опущенном крыле выделяется небольшая положительная структура с акустически прозрачной волновой записью.

Осадки со станций, отобранные непосредственно над разломом, характеризовались наличием текстур дегазации и отсутствием окисленного слоя в верхней части. Значения концентрации метана повышенны даже в станциях, отобранных на периферийных участках этого профиля (станции BL19-390G, BL19-396G), и составляют 16–19 мл/л.

Вдоль профиля выделяются три выраженные аномалии концентрации метана. Главная аномалия

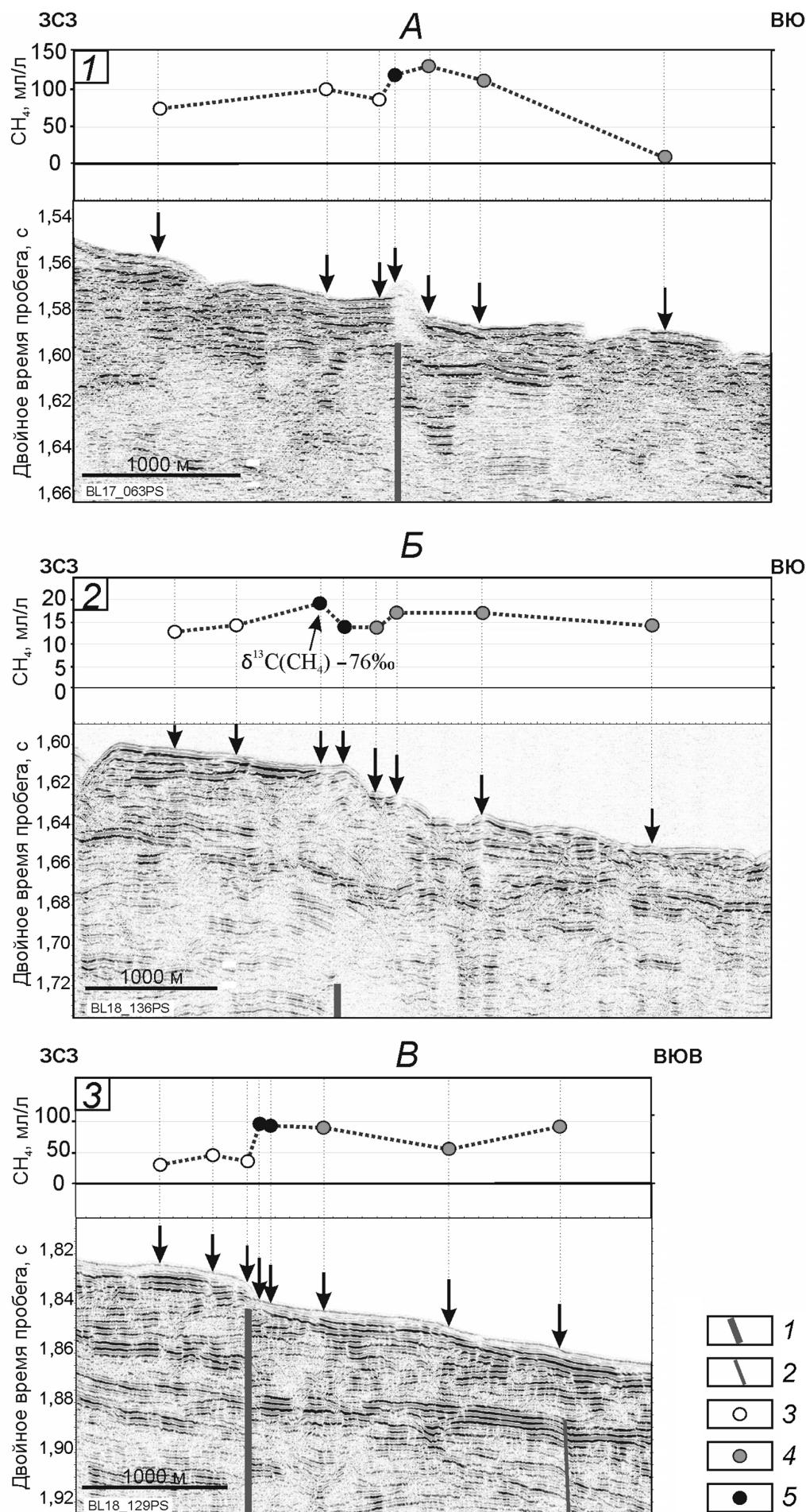
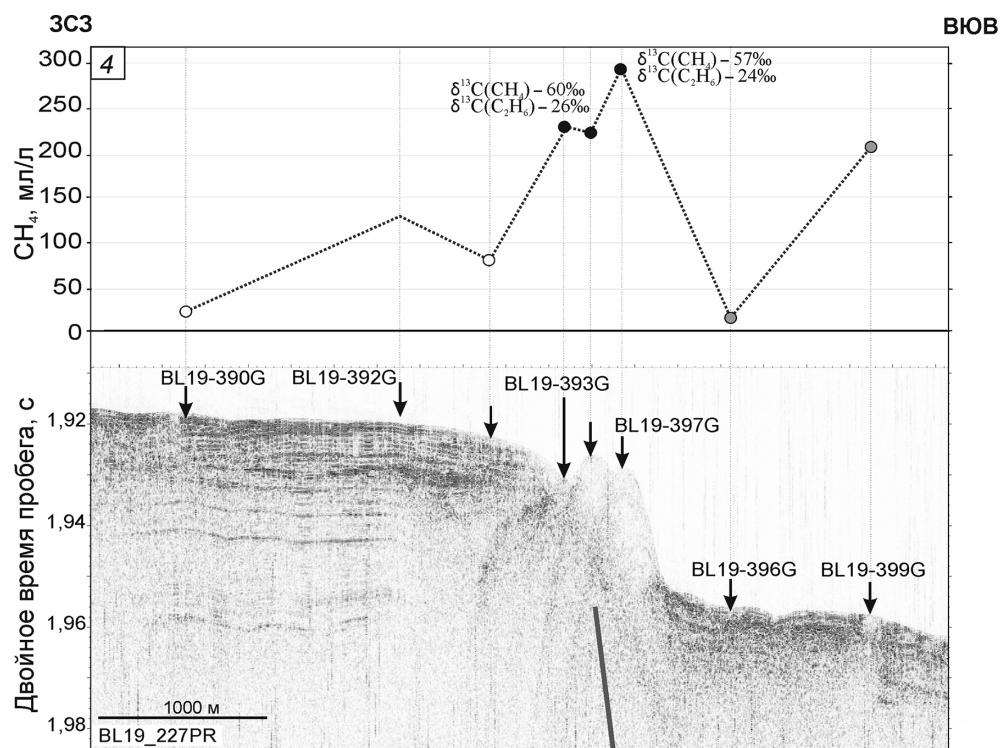


Рис. 2. Сейсмоакустические профили с положением станций донного пробоотбора (показаны стрелками) и профили (A–B) значений максимальной концентрации метана в опробованных отложениях: 1 — главный разлом Гидратный; 2 — сопутствующие второстепенные разломы; 3 — концентрация метана, характеризующая газонасыщенность поверхности осадков поднятого блока; 4 — концентрация метана, характеризующая газонасыщенность поверхности осадков опущенного блока; 5 — концентрация метана, характеризующая газонасыщенность поверхности осадков над главным смеcителем разлома Гидратный

Рис. 3. Сейсмоакустический профиль 4 с положением станций донного пробоотбора (показаны стрелками) и профиль значений максимальной концентрации метана в опробованных отложениях. Условные обозначения см. на рис. 2



связана со структурой МГУ, здесь концентрация метана в осадках достигает 296 мл/л (станция BL19-397G). Вторая аномалия сопряжена с небольшой положительной структурой на опущенном блоке в восточной части профиля (станция BL19-399G), в которой определена концентрация метана, равная 212 мл/л. Третья аномалия, хотя и не со столь высокими значениями концентрации метана в осадках (до 126 мл/л; станция BL19-392G), отмечена на северо-западном борту структуры над диапирообразным объектом в осадочной толще. Помимо метана, среди УВ газов из осадков на станциях, где опробована вершина структуры МГУ, были обнаружены этан, пропан, изо-бутан, бутан, изо-пентан и пентан в концентрации выше 2 мл/л.

Профиль 5 пересекает Гидратный разлом в 4,5 на юго-запад от структуры Новосибирск и расположен в 8 км на северо-восток от профиля 4. Высота уступа, образованного разломом, в этом районе достигает 50 м. На сейсмическом разрезе видно, что уступ осложнен оползневым блоком (рис. 4, А). Поднятое крыло характеризуется параллельнослоистой волновой картиной, отражающей ненарушенное залегание осадков. В опущенном крыле прослеживаются современно активные разрывные нарушения, выходящие на поверхность дна. Среднее значение концентрации метана на поднятом блоке составляет 86 мл/л, а на опущенном — 98 мл/л. Концентрация метана в осадках над зоной выхода разлома Гидратный на поверхность — 121 мл/л (станция BL19-458G). Над разломом, расположенным приблизительно в 1,5 км от Гидратного в пределах опущенного блока, выделяется еще одна современная зона

фокусированной разгрузки углеводородов — положительная структура в рельефе дна, характеризующаяся аномально высокой концентрацией метана в донных осадках — до 186 мл/л (станция BL19-461G), здесь же обнаружены этан и пропан. На сейсмоакустическом профиле в пределах этой структуры отмечена субвертикальная зона с хаотической волновой записью.

Профиль 6 проходил через структуру подводного грязевого вулкана Новосибирск [Cuylaerts et al., 2012]. Грязевой вулкан расположен на поднятом крыле разлома и хорошо выделяется в подводном рельефе дна и на сейсмоакустических профилях. Он представлен двухвершинной, положительной в рельефе дна структурой с акустически прозрачной волновой записью и субвертикальной зоной потери корреляции отражающих горизонтов (рис. 4, Б). На опущенном крыле у подножия грязевулканической структуры прослеживается серия субвертикальных разрывных нарушений, достигающих поверхности дна. Высота грязевого вулкана ~15 м, диаметр основания ~1200 м. Концентрация метана в осадках на поднятом блоке — до 98 мл/л, а в осадках опущенного блока — до 194 мл/л. Аномальная концентрация метана обнаружена на станциях, где опробована вершина грязевого вулкана, и достигает 216 мл/л. На этих же станциях в количестве до 3,62 мл/л присутствовали этан, пропан, изо-бутан и бутан. В отложениях у самого подножия уступа (станции BL14-030G и BL19-449G) определено несколько пониженное содержание метана (до 117 мл/л) и отсутствие гомологов. Вероятно, это объясняется развитием в этом месте оползневых накоплений, препятствующих свободной миграции газа к поверхности. На удалении от грязевого

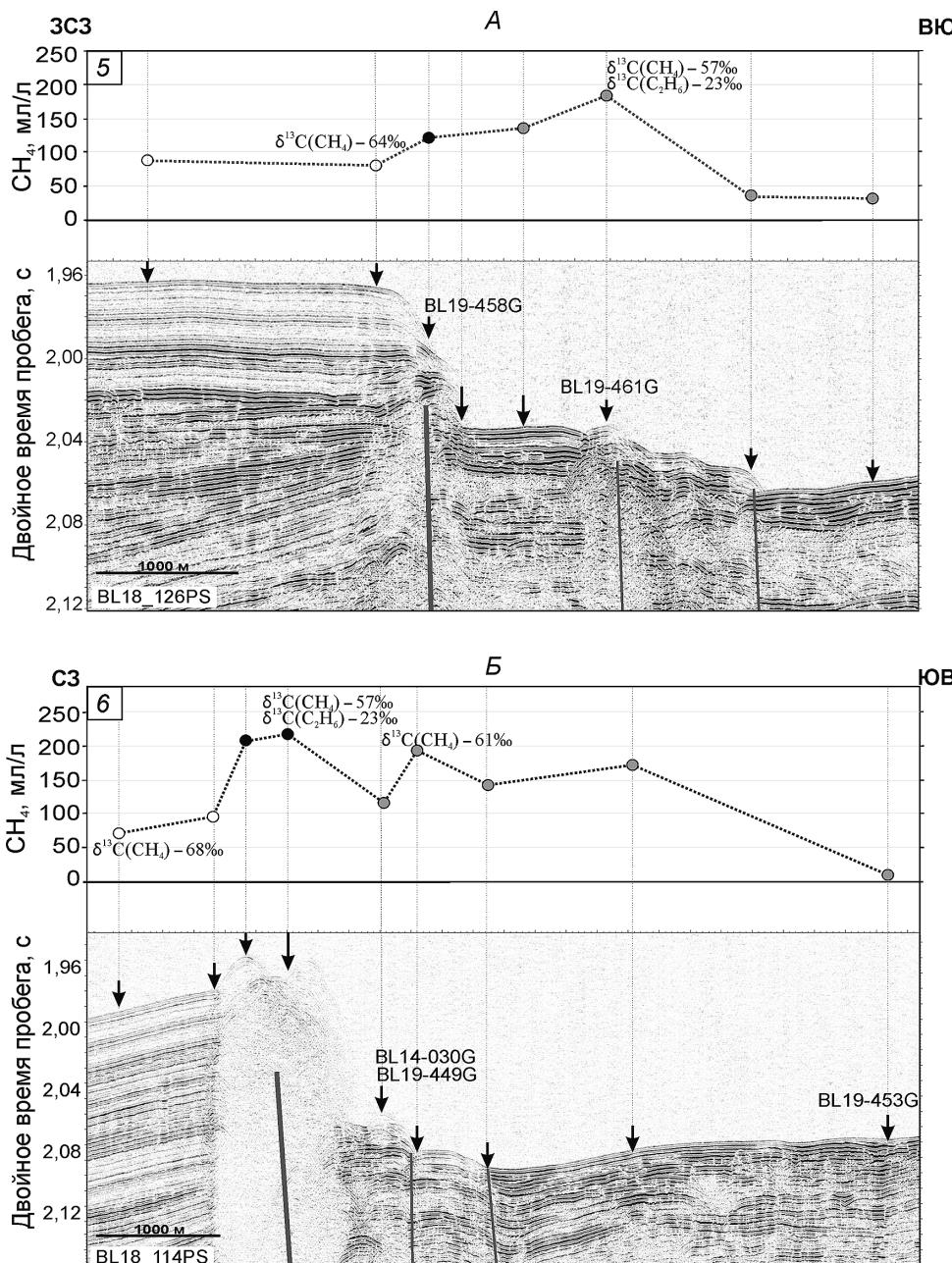


Рис. 4. Сейсмоакустические профили с положением станций донного пробоотбора (показаны стрелками) и профили значений максимальной концентрации метана в опробованных отложениях. Условные обозначения см. на рис. 2

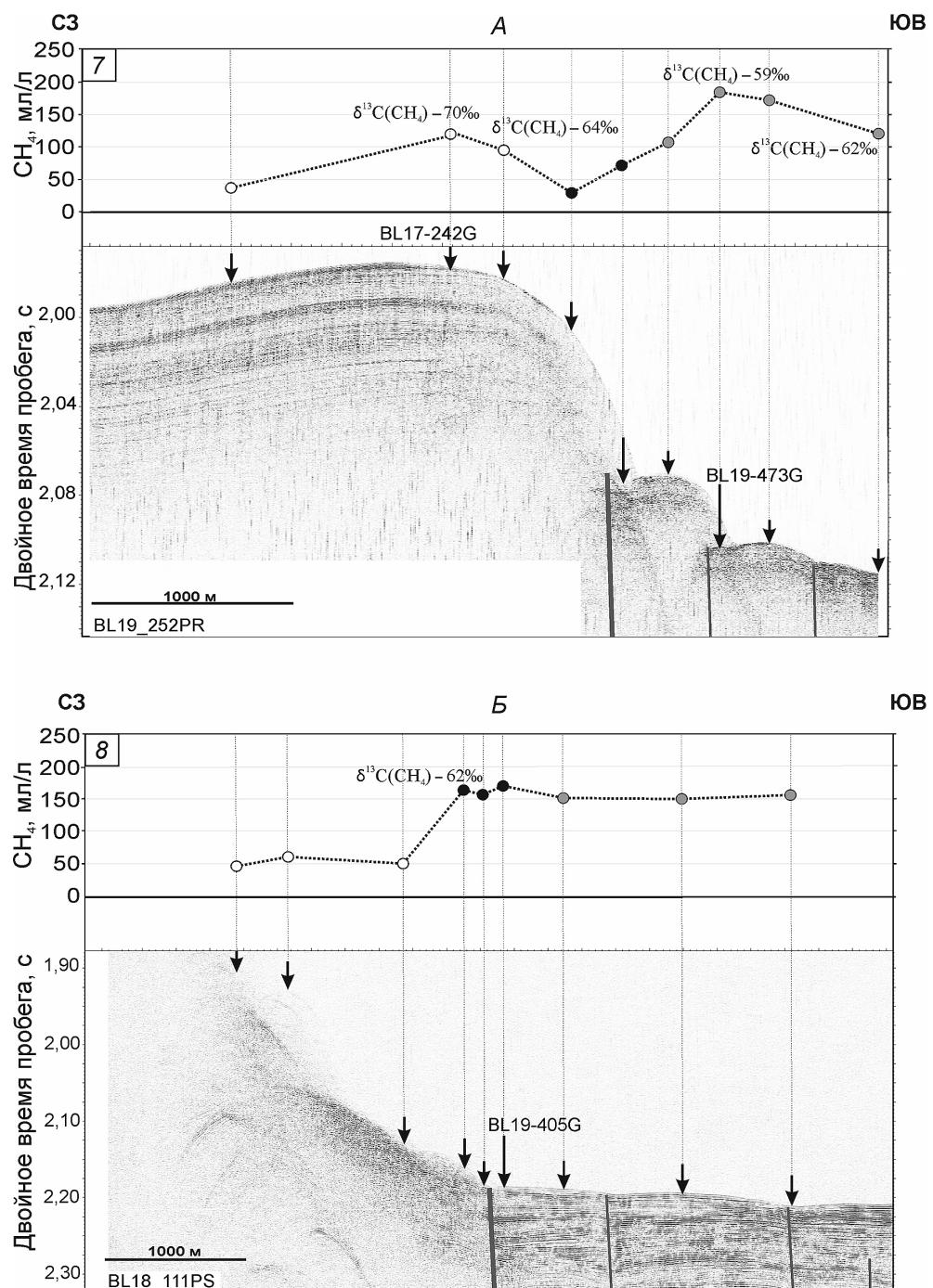
вулкана (станция BL19-453G) концентрация метана в поверхностных донных илах соответствует фоновой для района — не более 10 мл/л.

Профиль 7 расположен в 1,9 км на северо-восток от структуры Новосибирск. Высота уступа в зоне разлома достигает 90 м. На сейсмическом разрезе (рис. 5, А) на склоне уступа и у его подножия отмечено оползневое тело. Поднятое крыло характеризуется в целом ненарушенной, параллельнослоистой волновой картиной. Ближе к уступу слоистость становится заметно менее проявленной, многие рефлектоны теряются, увеличивается акустическая турбидность. Современные разрывные нарушения, выходящие на поверхность дна, выявлены в пределах опущенного блока. Средние значения концентрации метана на периферийных частях профиля на поднятом блоке составляют 84 мл/л, а на опущенном — 145 мл/л.

Аномальная концентрация метана определена на опущенном блоке на станции BL19-473G, она составила 182 мл/л. Помимо метана в станции BL19-473G обнаружены следы этана и пропана. Опробованная структура приурочена к одному из разломов. Осадки верхней бровки уступа также характеризуются повышенной концентрацией метана (до 120 мл/л на станции BL17-242G). В отложениях, отобранных на склоне уступа и у самого подножия, содержание метана невысокое, что, вероятно, объясняется развитием здесь современных оползневых процессов.

Профиль 8 выполнен в самой северо-восточной части изучаемого разлома Гидратный, вблизи о-ва Ольхон, он проходит через грязевой вулкан Ухан. Грязевой вулкан расположен на крутом подводном склоне западного борта центральной котловины, что осложняет изучение внутренней

Рис. 5. Сейсмоакустические профили с положением станций донного пробоотбора (показаны стрелками) и профили значений максимальной концентрации метана в опробованных отложениях. Условные обозначения см. на рис. 2



структуры вулкана геофизическими методами. На этом участке возможно наличие большого количества склоновых накоплений. Выложенная юго-восточная часть профиля характеризуется хорошо выраженной параллельно-слоистой волновой картиной, осложненной множеством разрывных нарушений, большинство из которых достигает поверхности дна. Осадки в основном представлены типичными диатомовыми илами и пелитами. Местами встречаются прослои отложений турбидитовых потоков. Концентрация метана в северо-западной части профиля относительно низкая и редко превышает 50 мл/л, что, возможно, связано с тем, что склон и структура влк. Ухан активно засыпаются оползневыми накоплениями (рис. 5,

Б). Концентрация метана в юго-восточной части профиля, в пределах опущенного блока, существенно выше и изменяется от 150 до 155 мл/л, еще выше концентрация метана в донных отложениях над продолжением разлома Гидратный (станция BL19-405G), максимальное значение составило 171 мл/л. На этой же станции (помимо метана) в осадках обнаружены этан (0,7 мл/л) и пропан (0,01 мл/л).

В целом изучение молекулярного состава газов из осадков вдоль зоны разлома Гидратный показало, что УВ газы состоят в основном из метана (>99,5 об.% от всех УВ газов) с небольшими примесями гомологов метана C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> и из алканов изостроения i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>,

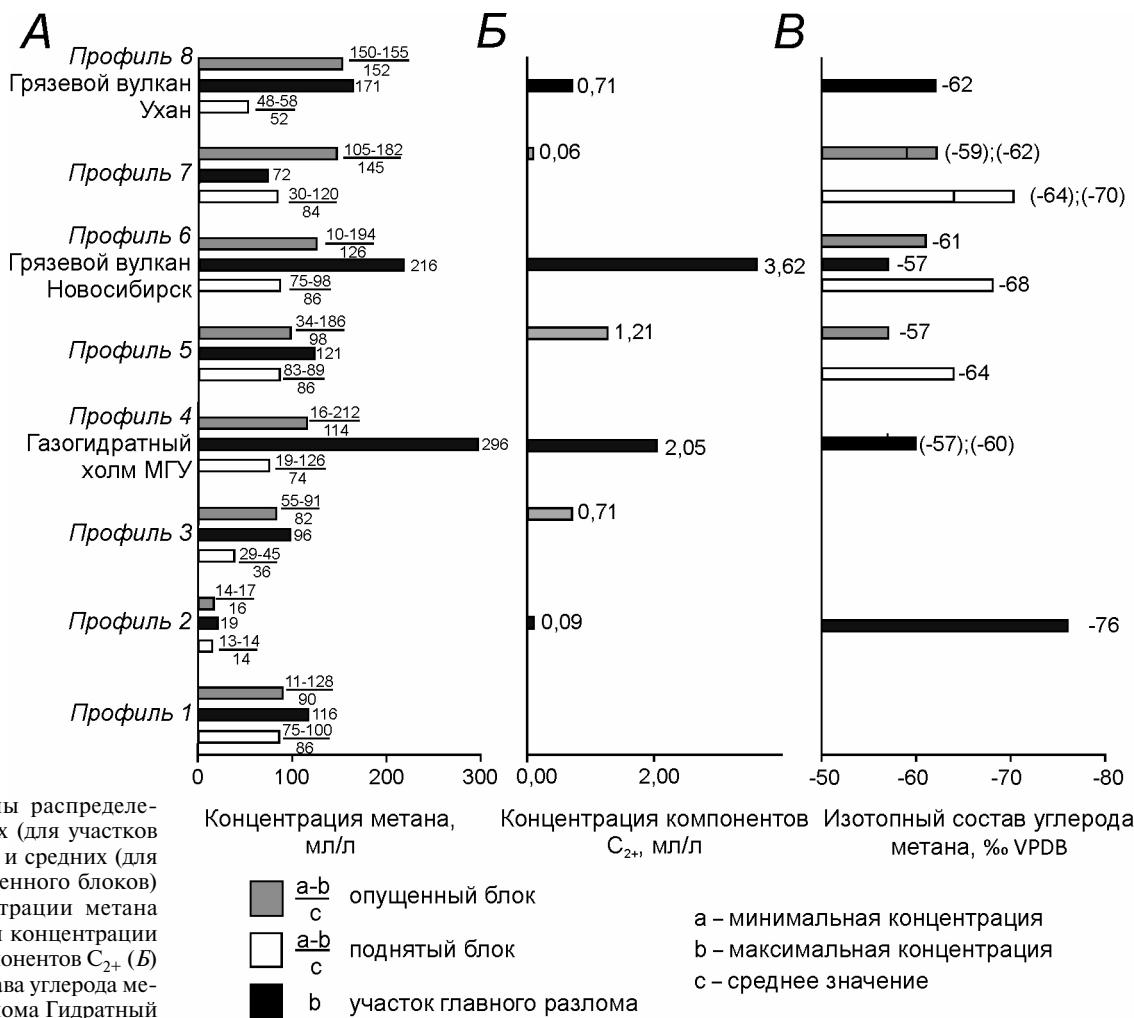


Рис. 6. Диаграммы распределения максимальных (для участков главного разлома) и средних (для поднятого и опущенного блоков) значений концентрации метана (A), максимальной концентрации газообразных компонентов  $C_{2+}$  (B) и изотопного состава углерода метана (B) вдоль разлома Гидратный

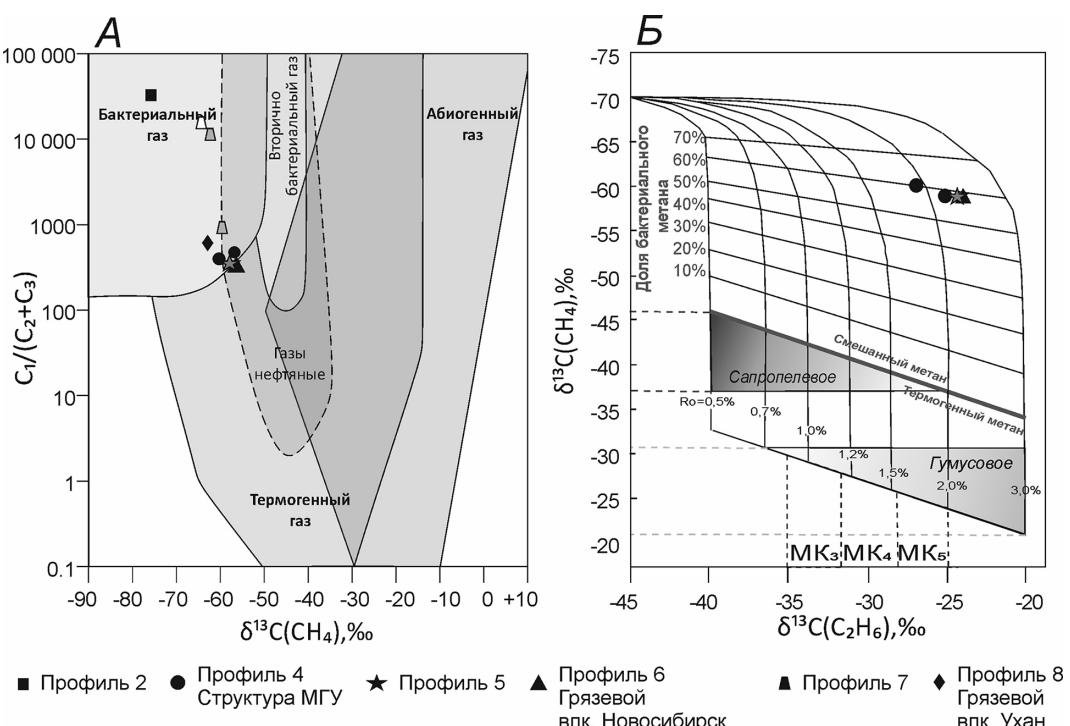
$iC_5H_{12}$  (до 0,46 об.%). Концентрация метана в осадках колеблется от 10 до 296 мл/л осадка, содержание тяжелых УВ компонентов ( $C_{2+}$ ) варьирует от 0 до 3,62 мл/л осадка. Почти на всех профилях наибольшие значения концентрации метана фиксируются непосредственно над разломами. По простирианию разлома максимальное содержание этого газа отмечено в северной части — в структурах МГУ (296 мл/л), грязевом вулкане Новосибирск (216 мл/л) и в районе грязевого вулкана Ухан (171 мл/л) (рис. 6, A). Наименьшая концентрация метана зафиксирована в станциях, отобранных на профиле 2, в юго-западной части района исследований. Участки с мощными накоплениями, перекрывающими разломную зону, характеризуются существенно пониженным содержанием метана и его гомологов в придонных отложениях по сравнению с районами, где разломы выходят на поверхность. Также отмечено, что вдоль профилей метана в осадках на опущенном блоке обычно в 1,5–3 раза больше, чем в осадках на поднятом блоке (рис. 6, A). Это хорошо соотносится с тем, что прилегающие к основному разлому Гидратный участки опущенного блока интенсивно разбиты множеством мелких, второстепенных разрывов, оперяющих главный смесятель разломной зоны, в то время как участки поднятого блока существ-

венно менее дислоцированы и, соответственно, менее проницаемы.

Повышенная концентрация газообразных компонентов  $C_{2+}$  характерна для всех известных структур с фокусированной флюидоразгрузкой (рис. 6, B) и практически не отмечена за пределами их развития. Необычное распределение этих показателей выявлено лишь на профиле 3, где также зафиксирована повышенная концентрация компонентов  $C_{2+}$ . Возможно, это свидетельствует о том, что здесь в настоящее время происходит формирование новой структуры фокусированной разгрузки, такой, как грязевой вулкан или гидратный холм.

**Данные изотопных исследований.** Выявленная в ходе исследований закономерная приуроченность аномалий повышенной концентрации метана и его гомологов к отложениям, опробованным над тектоническими нарушениями и прежде всего над крупным разломом Гидратный, указывает на существенный вклад углеводородов из погруженных зон осадочного бассейна Байкала в формирование приповерхностной газогеохимической картины в средней котловине озера. Определить приблизительное соотношение между поступающими по разломам в зону разгрузки термогенными газами и относительно неглубоким микробиальным ме-

Рис. 7. Диаграммы молекулярных и изотопных характеристик углеводородных газов: *А* — генетическая диаграмма отношений  $\delta^{13}\text{C}$  метана и  $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$  [Milko, Etiopic, 2018 с изменениями]; *Б* — генетическая диаграмма отношений изотопного состава  $\delta^{13}\text{C}$  метана и этана (комбинированная диаграмма [Janiga et al., 2015; Whiticar, 1994])



таком позволяют данные изотопных исследований углерода [Галимов, 1968; Whiticar, 1994].

Изотопный состав углерода изученных проб метана из донных осадков в пределах зоны разлома Гидратный изменяется от  $-76$  до  $-57\text{‰ VPDB}$  (рис. 2–5). Самый тяжелый изотопный состав углерода метана ( $-57\text{‰ VPDB}$ ) отмечен в пробах, отобранных на участках современной фокусированной разгрузки газа в пределах структуры МГУ (рис. 3), грязевого вулкана Новосибирск (рис. 4, *Б*) и для структуры, обнаруженной и опробованной на профиле 5 (рис. 4, *А*), детально описанной выше. Здесь, вероятно, подток метана из глубоких горизонтов осадочного разреза наиболее существенный. Это же можно предположить и для профиля 7 (рис. 5, *А*), где изотопный состав углерода метана из осадков, отобранных над одним из разломов опущенного блока, также относительно утяжеленный ( $-59\text{‰ VPDB}$ ).

Метан с периферийных частей активных зон флюидоразгрузки характеризуется в целом изотопным облегчением углерода (от  $-60$  до  $-76\text{‰ VPDB}$ ) по сравнению с метаном из донных накоплений на центральных участках соответствующих структур (рис. 2–5). Очевидно, концентрация термогенных газов здесь меньше, а доля микробиального метана закономерно увеличивается по мере удаления от основных каналов миграции глубинных флюидов. Самый легкий изотопный состав углерода метана ( $-76\text{‰ VPDB}$ ) в донных осадках выявлен в районе юго-западного сегмента разлома Гидратный (рис. 2, *Б*), погребенного под мощной толщей современных наносов стока р. Селенга.

Выдвинутые предположения о природе изученных углеводородных газов можно расширить,

опираясь на апостериорные генетические диаграммы (рис. 7) [Milko, Etiopic, 2018; Whiticar, 1994; Janiga et al., 2015]. Для проб, где присутствуют гомологи метана, рассчитано отношение  $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$  и определен изотопный состав углерода этана там, где его концентрация позволяла провести измерения (пробы из центра и с периферии структуры МГУ, из грязевого вулкана Новосибирск и из структуры фокусированной разгрузки, пересеченной профилем 5 (рис. 3 и 4)). Полученные значения параметров указывают на то, что углеводородные газы, разгружающиеся на дне Байкала в пределах этих структур, имеют смешанное происхождение (рис. 7). В их составе наряду с термогенными компонентами присутствует значительная доля микробиального метана. При наличии восходящего потока природного газа создаются благоприятные условия для развития микробных процессов, поэтому термогеный метан «маскируется» добавлением микробного газа, выработанного в верхних горизонтах разреза. Собственно термогенные компоненты, вероятно, мигрируют из горизонтов осадочного разреза, которые находятся на стадии преобразования, соответствующей зоне мезо-апокатагенеза, а исходное органическое вещество для газогенерации может быть отнесено к гумусовому типу.

#### Особенности миграции флюидов к поверхности.

Результаты молекулярного и изотопного изучения проб, отобранных из донных отложений, которые развиты в районе разлома Гидратный, свидетельствуют о том, что разлом проницаем для вертикальной миграции термокаталитических углеводородных газов, и на участках, где он выходит на поверхность, контролирует формирование

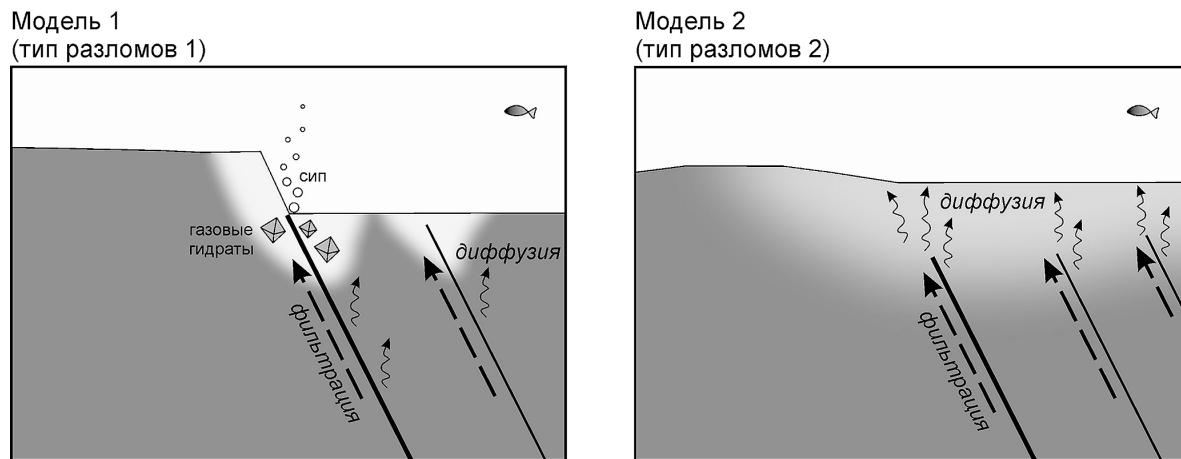


Рис. 8. Схемы, иллюстрирующие основные типовые случаи (модели) миграции газов в верхних частях разреза в пределах зоны разлома Гидратный (см. пояснения в тексте)

зон фокусированной разгрузки флюидов на дне озера. Данные наших исследований также позволяют оценить влияние особенностей современного осадконакопления на формирование газо-геохимических полей и показательность индикаторов, рассматриваемых обычно при анализе масштабов миграции газов к поверхности. Выявленные закономерности газонасыщенности донных илов в районе разлома Гидратный и изотопного состава углерода изученных проб газов можно объяснить на примере двух моделей (типовых случаев) вертикальной миграции (рис. 8).

*Модель 1* иллюстрирует процесс миграции флюидов, когда проводящий разлом выходит на поверхность дна. В этом случае газ концентрированно мигрирует, формируя на дне озера структуры фокусированной разгрузки. Концентрация метана над разломом во много раз превышает фоновую. Это в свою очередь может приводить к образованию приповерхностных скоплений газовых гидратов, что характерно для центрального и северо-восточного сегментов разлома Гидратный. Молекулярное и изотопное фракционирование проявлено слабо. В миграции газов фильтрация по разлому существенно преобладает над диффузией, что отражается в том, что углерод метана остается изотопно утяжеленным, а количество компонентов  $C_{2+}$  в газовой смеси — значимым. Это особенно ярко проявлено непосредственно над главным смеcителем разломной зоны. Но схожие процессы, вероятно, наблюдаются и в пределах разбитых второстепенными разломами примыкающих участков опущенного блока, где в отобранных колонках осадков также отмечается незначительное повышение концентрации метана по сравнению с менее дислоцированными участками поднятого блока.

*Модель 2* объясняет особенности газонасыщенности придонных отложений в случае, когда главный канал миграции, разлом Гидратный, не достигает поверхности дна, а перекрыт относительно мощной толщей современных ненарушенных

осадков, что характерно для юго-западного сегмента разломной зоны вблизи авандельты р. Селенга. Здесь газ мигрирует по проводящему разлому за счет процессов фильтрации, а в перекрывающих разлом донных отложениях происходит только диффузия газа и, соответственно, его рассеяние. Концентрация газа над основным смеcителем разлома будет превышать фоновую, но незначительно, а процессы молекулярного и изотопного фракционирования в ходе диффузии будут ответственны за ничтожную концентрацию регистрируемых компонентов  $C_{2+}$  (или полное их отсутствие) в осадках и изотопное облегчение состава углерода метана. Доля первично микробиального метана, выработанного в верхних частях разреза, будет существенной или даже преобладающей в газах придонных отложений.

Таким образом, особенности неотектонической активности и современной седиментации определяют поверхностные характеристики флюидоразгрузки в пределах всего района разлома Гидратный, как вдоль его простирания, так и в поперечном сечении его основных сегментов. Фильтрационный механизм миграции флюидов из глубины осадочного разреза к поверхности, обеспеченный хорошей проводимостью разломов, проявлен в повышенной концентрации метана с изотопно тяжелым углеродом и наличием гомологов метана в поверхностных осадках там, где дислокационные нарушения выходят на поверхность озера. В пределах участков, перекрытых толщей современных осадков, или тектонически слабонарушенных сегментов в большей степени проявлена диффузационная природа миграции флюидов. Здесь углеводородные газы в поверхностных отложениях имеют «биогенный облик» геохимических характеристик, а на подток флюидов из глубины косвенно указывает лишь их повышенная концентрация.

**Выводы.** 1. Большинство разломов зоны хорошо проницаемы, и по ним происходит миграция флюидов из глубины осадочного разреза озера; молекулярные и изотопные исследования под-

твердили наличие углеводородных газов термо-катализитического происхождения.

2. Поверхностные геохимические характеристики флюидоразгрузки в значительной степени определяются степенью выраженности тектонических дислокаций и мощностью современных накоплений, перекрывающих разломы; доминирование одного из способов миграции газа (фильтрация или диффузия) в верхних частях разреза отражается в наблюдаемых значениях концентрации метана и его гомологов в приповерхностных отложениях, а также в регистрируемом изотопном составе углерода метана.

3. Высокая концентрация газов и утяжеленный изотопный состав углерода метана характерны для отложений, распространенных непосредственно над основным сместителем разломной зоны; при удалении от разлома концентрация газов в осадках уменьшается, а изотопный состав углерода метана делается легче; концентрация метана в осадках обычно выше на опущенном блоке, где в верхних частях разреза отмечены многочисленные разрывные нарушения; концентрация метана в осадках на поднятом, менее дислоцированном блоке обычно ниже.

4. Содержание метана в осадках наибольшее в пределах центрального и северо-восточного сегментов разломной зоны; зарегистрированные максимумы концентрации метана и его гомологов, а также приповерхностные скопления природных газовых гидратов приурочены к выраженным зонам фокусированной флюидоразгрузки — гид-

ратоносной структуре МГУ, грязевым вулканам Новосибирск и Ухан; значительно меньше газов присутствует в приповерхностных отложениях юго-западного сегмента разломной зоны, расположенного в пределах участка мощных терригенных накоплений, связанных с выносом р. Селенга.

**Благодарности.** Проект Class@Baikal и его научно-образовательные экспедиции под девизом «Обучение через исследования» немыслимы без помощи и поддержки сотрудников и студентов кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых и кафедры сейсмометрии и геоакустики геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, а также декана факультета, акад. РАН Д.Ю. Пущаровского и директора ЛИН СО РАН А.П. Федотова. Авторы благодарны капитану Р.А. Битюцкому и всей команде НИС «Г.Ю. Верещагин» за их высокий профессионализм и радушную атмосферу во всех экспедициях на Байкале. Авторы глубоко признательны В.Н. Ефремову за инженерно-техническое обеспечение сейсморазведочных работ, А.Ю. Юрченко и Е.А. Красновой — за помощь в изотопных исследованиях.

**Финансирование.** Организация и проведение экспедиционных работ проекта Class@Baikal финансировались за счет средств геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, международного проекта Норвежского исследовательского совета HOTMUD (проект № 288299), государственного задания ЛИН СО РАН № 0345-2019-0007 (гос. рег. № АААА-А16-116122110064-7), ООО «ЦМИ МГУ» и канд. геол-минер. н. Е.А. Бакай.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ахманов Г.Г., Хлыстов О.М., Соловьева М.А. и др. Флюидоразгрузка на дне Байкала: результаты экспедиции Class@Baikal-2019 // Тр. VIII Междунар. науч.-практ. конф. «Морские исследования и образование (MARESED-2019)». Т. 2. Тверь: ООО «ПолиПресс», 2019. С. 36–40.
- Ахманов Г.Г., Хлыстов О.М., Соловьева М.А. и др. Открытие новой гидратоносной структуры на дне оз. Байкал // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2018. № 5. С. 111–116.
- Большаков А.М., Егоров А.В. Об использовании методики фазово-равновесной дегазации при газметрических исследованиях в акваториях // Океанология. 1987. Т. 37, № 5. С. 861–862.
- Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. 226 с.
- Гринин Н.Г., Гринина Л.З. Газовые гидраты и выходы газов на Байкале // Геология и геофизика. 2002. Т. 43 (7). С. 629–637.
- Горшков А.Г., Хлыстов О.М., Земская Т.И., Москвин В.И. Фракционирование нефти на глубоководных участках нефтепроявлений озера Байкал // Успехи органической геохимии: Мат-лы Всеросс. науч. конф. (11–15 октября 2010 г.). М., 2010. С. 116–119.
- Калмычков Г.В., Егоров А.В., Кузьмин М.И., Хлыстов О.М. Генетические типы метана озера Байкал // Докл. РАН. 2006. Т. 411, № 5. С. 672–675.
- Калмычков Г.В., Покровский Б.Г., Хачикубо А., Хлыстов О.М. Геохимические характеристики метана из осадков подводной возвышенности Посольская банка (озеро Байкал) // Литология и полезные ископаемые. 2017. № 2. С. 121–129.
- Кашиццев В.А., Конторович А.Э., Москвин В.И. и др. Терpanы нефтепроявлений озера Байкал // Нефтехимия. 2006. Т. 46, № 4. С. 243–250.
- Конторович А.Э., Кашиццев В.А., Москвин В.И. и др. Нефтегазоносность отложений озера Байкал // Геология и геофизика. 2007. Т. 48, № 12. С. 1346–1536.
- Логачев Н.А. История и геодинамика Байкальского рифта // Геология и геофизика. 2003. Т. 44, № 5. С. 391–406.
- Мац В.Д., Уфимцев Г.Ф., Мандельбаум М.М. и др. Кайнозой Байкальской рифтовой впадины: Строение и геологическая история. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2001. 252 с.
- Пущилло В.Г., Миронов С.И. Нефти, битумы и битуминозные породы района оз. Байкал // Нефти и битумы Сибири. М.: Изд-во АН СССР, 1958. С. 7–53.
- Самсонов В.В. Генетическая классификация газопроявлений юго-восточного побережья Байкала // Геология и геофизика. 1963. № 7. С. 32.
- Хлыстов О.М. Гидратоносность и тектоника средней котловины озер Байкал // Тр. VII Междунар. науч.-практ. конф. «Морские исследования и образование

(MARESEDU-2018)». Т. 2. Тверь: ООО «ПолиПРЕСС», 2018. С. 41–42.

*Хлыстов О.М., Горшков А.Г., Егоров А.В. и др.* Нефть в озере мирового наследия // Докл. РАН. 2007. Т. 414, № 5. С. 1–4.

*Хлыстов О.М., Земская Т.И., Ситникова Т.Я. и др.* Донные битумные постройки и населяющая их биота по данным обследования озера Байкал с глубоководных обитаемых аппаратов «МИР» // Докл. РАН. 2009. Т. 428, № 5. С. 1–4.

*Cuyalaerts M., Naudts L., Casier R. et al.* Distribution and morphology of mud volcanoes and other fluid flow-related lake-bed structures in Lake Baikal, Russia // Geo-Marine Lett. 2012. Vol. 32, N 5. P. 383–394.

*Janiga M., Kania M., Matyasik I.* The isotopic composition of gaseous hydrocarbons — tool for polish shale gas system evaluation // Nafta-Gaz. 2015. Vol. 6. P. 370–375.

*Hachikubo A., Khlystov O., Krylov A. et al.* Molecular and isotopic characteristics of gas-hydrate bound hydrocarbons in southern and central Lake Baikal // Geo-Marine Lett. 2010. Vol. 30, N 3-4. P. 321–329.

*Hutchinson D.R., Gol'mshtok A.Yu., Zonenshain L.P. et al.* Depositional and tectonic framework of the rift basins of Lake Baikal from multichannel seismic // Geology. 1992. Vol. 20. P. 589–592.

*Khlystov O.M., Khabuev A.V., Minami H. et al.* Gas hydrates in Lake Baikal // Limnology and Freshwater Biology. 2018. Vol. 1. P. 66–70.

*Levi K., Babushkin S., Badardinov A. et al.* Active Baikal tectonics // Russ. Geol. and Geophys. (Geologiya i Geofizika). 1995. Vol. 36. P. 143–154.

*Milkov A., Etiopic G.* Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of > 20,000 samples // Organic Geochem. 2018. T. 125. P. 109–120.

*Solovyeva M.A., Akhmanov G.G., Mazzini A. et al.* The Gydratny Fault zone of Lake Baikal // Limnology and Freshwater Biology. 2020. Vol. 1. P. 368–373.

*Whiticar M.J.* Correlation of natural gases with their sources // The petroleum system — from source to trap // AAPG Mem. 1994. Vol. 60. P. 261–284.

Поступила в редакцию 02.12.2020

Поступила с доработки 28.12.2020

Принята к публикации 28.12.2020

УДК 550.343

Н.В. Короновский<sup>1</sup>, В.С. Захаров<sup>2</sup>, А.А. Наймарк<sup>3</sup>

## НЕПРЕДСКАЗУЕМОСТЬ СИЛЬНЫХ ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЙ: НОВОЕ ПОНИМАНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ЕЕ РЕШЕНИЕ

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1

*Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1*

Неэффективность краткосрочного прогнозирования сильных землетрясений очевидна. Новые методы и гипотезы подготовки сейсмических событий интересны, но точных и надежных прогнозов не последует. Непрогнозируемость, безусловно, предопределена нелинейностью, самоподобием, хаотичностью (не стохастичностью), бифуркационностью динамики сейсмического процесса во фрактальной геосреде. «Сверхчуткость» геодинамических систем к начальным условиям и параметрам, неотчетливость различий фоновых и аномальных структур и состояний — при жестких требованиях к адекватности и репрезентативности прогнозов — неизбежно приводят к негативному решению проблемы. Статья продолжает давнюю научную дискуссию о прогнозе землетрясений, возобновившуюся после публикации нашей работы [Короновский и др., 2019].

**Ключевые слова:** сильные землетрясения, краткосрочный прогноз, нелинейная геосистема, хаотическая динамика, механизм сейсмичности, непрогнозируемость.

The inefficiency of short-term forecasting of strong earthquakes is obvious. New methods and hypotheses of preparation of seismic events are interesting, but exact and reliable forecasts will not follow. Unpredictability is undoubtedly predetermined by nonlinearity, self-similarity, by a chaotic (not stochastic) and by bifurcations dynamics of seismic process in fractal geo-medium. Superdependence of dynamic systems on initial conditions, vagueness of distinctions of background and abnormal structures and conditions, at rigid requirements to adequacy and representativity of forecasts, inevitably lead, to the negative decision of a problem. This article continues the long-standing scientific discussion about earthquake prediction, which was resumed after the our publication [Koronovsky et al., 2019].

**Key words:** strong earthquakes, the short-term forecast, nonlinear geosystem, chaotic dynamics, the mechanism of seismicity, unpredictability.

**Введение.** По мнению многих исследователей, сильные землетрясения в принципе прогнозируемые. В то же время ненадежность и неточность прогнозов, особенно краткосрочных, общеизвестны. В мировом сейсмологическом сообществе долгие годы продолжается дискуссия, одной из отправных точек которой была публикация К.Дж. Геллера с соавторами [Geller et al., 1997]. Путь к преодолению неудач видят в разработке более адекватных представлений о природе сейсмичности на основе совершенствования мониторинга процессов в литосфере. Иная позиция, в рамках нелинейно-динамического подхода к изучению гекатасстроф, была заявлена в [Захаров, 2011, 2013; Наймарк, 1997, 1998а, 2000] и развита в [Захаров, 2014; Короновский, Наймарк, 2009, 2012; Наймарк, Захаров, 2012]. В научной дискуссии (сентябрь-октябрь, 2019; ИФЗ РАН) проблема непрогнозируемости рассматривалась в свете двух конкурирующих гипотез: традиционной «разрывной» и развивающейся сейчас «дегазационной». Некоторые выводы

первой из них учтены в обсуждавшейся тогда публикации [Короновский и др., 2019]; вторая была отражена в монографии [Гуфельд, 2019] и в выступлениях ее автора.

Здесь сначала проводится анализ адекватности упомянутых эмпирических гипотез подготовки сейсмических событий, включая результаты тектонофизического моделирования, с критическими оценками предлагавшихся прогнозных рекомендаций. Затем мы переходим к обобщению характеристик статистических распределений структурных элементов геосреды и сейсмических событий (по размерам и магнитуде соответственно). Но акцент на независимости этого материала от гипотетических построений радикально меняет фокус проблемы: на первый план выходят фундаментальные факторы непрогнозируемости. В итоге становятся очевидны принципиальные и неустранимые препятствия на пути решения проблемы прогноза. Оценки убедительности и практической значимости таких выводов невозможны без учета спе-

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра динамической геологии, профессор, докт. геол.-минер. н.: e-mail: koronovsky@rambler

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра динамической геологии, профессор, докт. геол.-минер. н.: e-mail:zakharov@geol.msu.ru

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра динамической геологии, канд. геол.-минер. н.: e-mail:fnaim@ya.ru

цифики и современного состояния краткосрочного прогнозирования, а также требований, предъявляемых к прогнозам.

**Краткосрочный прогноз и требования к нему.** Краткосрочный прогноз задает конкретные условия принятия неотложных мер для минимизации людских потерь и материального ущерба от конкретной прогнозируемой катастрофы [Короновский и др., 2019]. Его адекватность и практическая применимость обеспечиваются жесткими допусками по полноте, точности и надежности основных параметров ожидаемого события. Так, место определяется координатами эпицентра, радиусом ( $R=30$  км) круговой эпицентralьной зоны с допустимой погрешностью  $\pm 30$  км. Следует указать также границы и размеры более обширного сектора прогнозной ответственности (СПО). Энергия, выделяемая при землетрясениях, характеризуется магнитудой (M) с допустимой погрешностью от  $\pm 1$  до  $\pm 0,1$  от меньших значений магнитуды к большим. Пороговая магнитуда сильных землетрясений составляет  $5,5 \pm 0,5$ . Время определяется датой ожидаемого землетрясения с допустимой погрешностью  $\pm 3$  сут и упреждением (опережением) прогноза 0,5–3 сут до ожидаемого события.

Результативность прогнозирования характеризуется: а) подтвержденностью заявленных прогнозов, обычно немногих, при этом множество непредсказанных землетрясений не учитывается; б) эффективностью, или надежностью, прогнозирования: отношением числа успешно предсказанных землетрясений к числу зарегистрированных за время исследований в диапазоне магнитуды от  $5,5 \pm 0,5$  и выше в границах заданного СПО. При этом достаточная эффективность должна составлять не менее 85–90%, в то время как достигаемая эффективность для реальных прогнозов — обычно несколько процентов. Аномально высокая эффективность, достигаемая редко и локально, непредставительна для оценки глобальной применимости апробируемых методик, поскольку, как правило, не может быть повторена. Подчеркнем: приведенные количественные ограничения по размерам СПО и погрешностям по времени и магнитуде можно обсуждать, но их жесткая определенность — необходимое условие практической применимости прогноза.

**Состояние проблемы.** Обзор современного состояния с краткосрочным прогнозом дан нами в предыдущих работах [Короновский, Наймарк, 2009, 2013; Короновский и др., 2019], здесь приведем краткое резюме. К настоящему времени доля корректно краткосрочно прогнозированных сильных землетрясений среди зарегистрированных не более нескольких процентов. Отличия аномальных структур и состояний от фоновых, а также форшоков от «соответствующих главных» землетрясений зачастую неотчетливы и проблематичны. Соотношения прогнозных оценок ожидаемых

землетрясений по аномалиям-предвестникам с характеристиками конкретных реальных событий неоднозначны, попытки осреднений неэффективны и в краткосрочном прогнозировании практически бесполезны. Подавляющее большинство сейсмических катастроф остается неожиданными, несмотря на совершенствование аппаратуры и методов наблюдений, регистрации, обработки, анализа данных и интерпретации получаемых результатов.

Все без исключений сообщения о якобы достигнутой высокой эффективности краткосрочного прогнозирования — случаи непрепентативного, локального, кратковременного успеха или/и результаты прогнозирования с точностью, не удовлетворяющей требованиям.

**Актуальные концепции подготовки землетрясений: предвестники и перспективы.** 1. «Разрывная» модель. В традиционных представлениях землетрясение — финальная катастрофическая стадия локальной перестройки иерархически организованной разломно-блоковой структуры геосреды и соответствующих физических полей. Важный компонент модели — возникающие в узлах сети разрывов разномасштабные аномалии, концентрации тектонических напряжений, которые рассматриваются как гипотетические предвестники резких сдвигов («срывов») и, как следствие, землетрясений определенной энергии, ожидаемых в определенных местах и в определенное время.

В условиях стесненности деформаций и перемещений препятствовать сдвиганиям агрегаций и отдельных плит, блоков и их фрагментов по разломам могут даже плавные искривления смесятелей, но чаще — дислокации на пересечениях и субпоперечных сочленениях разрывов. Так, сдвиг по активному разрыву делит пересекаемый пассивный разлом на два поперечно взаимораздвинутых отрезка, блокируя продольные подвижки по ним. При активизации пересеченного разлома смещения вдоль него разрушают блокирующий поперечный уступ («зацеп»), после чего пересекавший разлом сам оказывается пересеченным и блокированным. Аналогично крупный разлом, субпоперечно подсекаемый активными меньшими нарушениями, осложняется зацепами, тормозящими смещение по нему. Со временем такая зазубренность может сглаживаться, затем обновляться. Концентраторами напряжений служат также острые концевые замыкания трещин и активных разломов.

В межплитных и межблочных зонах дробления препятствовать подвижкам могут угловые выступы неравномерно выдвинутых и/или повернутых блоков. Множественные разрывы в мелких и средних блоках, разрастаясь, раскалывают более крупные блоки, что порождает более или менее значительные землетрясения. Наконец в некотором крупном массиве препятствие, блокирующее сдвигания по крупному разрыву, оказывается сорванным («главный» толчок) с выделением боль-

шого количества энергии в виде сейсмических волн и с разрушениями на дневной поверхности. Похожие ситуации неоднократно воспроизведены при лабораторном тектонофизическом моделировании.

На такой основе зародились представления о том, что главному толчку должны предшествовать определенные структурные перестройки, в том числе «форшоки» (предваряющие главное событие более слабые землетрясения) и соответствующие геолого-геофизические, геодезические и другие аномалии, заметно нарушающие относительно стабильное («фоновое») состояние геосреды. Ождалось, что они, будучи выявленными в ходе должным образом реализуемого мониторинга, окажутся надежными предвестниками сейсмических катастроф. Многие из таких предвестников обнаруживают, по [Любушин, 2014], сходство с физическими и химическими закономерностями поведения геоматериалов в опытах, моделирующих подготовку очага сейсмокатастрофы. К настоящему времени предложено множество предвестников — прямых (литосферных), косвенных (метеорологических, биологических, космических), элементарных и комбинированных.

Построенная на этих предпосылках стратегия краткосрочного сейсмопрогнозирования применяется более полувека. Но ни один из предвестников — ни по отдельности, ни в сочетании с другими — не оправдал ожиданий: реальные землетрясения существенно отличались от прогнозов по некоторым или по всем трем показателям или не происходили. Успешные, отвечающие современным требованиям прогнозы составляют не более нескольких процентов от числа зарегистрированных сильных землетрясений.

Хотя поиски надежных предвестников все еще продолжаются, крепнет убежденность в том, что неадекватны не только конкретные предвестники, но и исходная геофизическая модель сейсмического процесса. Подкрепляется это аргументами, которые сами не свободны от неясностей. Так, по [Гуфельд, 2019], в поверхностном слое земной коры зацепления выступов на границах геоблоков, предполагаемые (по аналогии с результатами лабораторного моделирования контактных взаимодействий шероховатых поверхностей) в условиях стесненности, невозможны. Мнение о том, что разрывная модель базируется в основном или даже исключительно на результатах лабораторного экспериментирования — преувеличение. Непосредственно наблюдаемые геологами признаки множества реальных разномасштабных, разноориентированных, разновременных подвижек вполне очевидны; возникающие вследствие подвижек зацепы соответствующих масштабов, а в моменты их срывов — частые слабые, реже средние землетрясения — вполне обычны.

Неоднозначность соотношений предвестников с прогнозами, а прогнозов с событиями привела

И.Л. Гуфельда к выводу: предлагаемые предвестники землетрясений не являются таковыми, не могут и не должны ими быть (о возможности иной трактовки упомянутой неоднозначности будет сказано далее).

Возможно ли сильное землетрясение без предвестника? На поверхности и в приповерхностных слоях сильное землетрясение всегда выражено смещением блоков по крупному разрыву. В иерархически структурированной среде оно возникает в результате последовательности нарушений: от рассеянных мелких к группирующимся средним, стягивающимся к крупному магистральному разрыву в объеме соответствующего ранга. Именно такая картина воспроизводится при традиционном тектонофизическом моделировании. Утверждение, что при этом в эксперименте используются «монолитные» образцы пород, ошибочно. В ходе эксперимента всегда выясняется, что в образце существовали разномасштабные структурно ослабленные зоны, изначально незаметные, но под нагрузкой выявляющиеся циклично-последовательно, «реверс-каскадно», в виде нарушений от мелких к крупным в каждом цикле по мере увеличения нагрузки (подробнее в [Наймарк, 1998б, в; 2003]). Подвижкам по каждому из таких нарушений с возникновением зацепов отвечает сейсмическое событие соответствующего ранга. По степени и характеру аномальности таких предполагаемых предвестников, казалось бы, можно в принципе предсказать параметры ожидаемого главного толчка.

По И.Л. Гуфельду, в режиме слабой сейсмичности и деформации обнаружены гармоники с периодами от часов–суток до многих лет, а фокальные механизмы очагов указывают на значительную неоднородность, случайность локальных полей напряжений. Их быстрые разномасштабные и несинхронные изменения в условиях квазистационарных градиентов литостатического давления и температуры не могут быть связаны с медленными тектоническими движениями. Это, по И.Л. Гуфельду, может означать, что поверхностный слой реагирует на подготовку землетрясений не непосредственно, не как предвестник конкретных событий, а косвенно, фиксируя активизацию иных глубинных процессов, вызывающих вариации напряженного состояния так, что измерения в одной точке отражают ситуацию на значительной территории. Однако нередко в таких случаях, игнорируя фактор глубинности, ретроспективно подбирают конкретному землетрясению «подходящее» локальное возмущение-предвестник какого-либо параметра, удаленное от эпицентра на расстояние до 1000 км, а во времени — от суток до многих лет. При этом некоторые сильнейшие события оказываются пропущены, а другие ожидались, но не происходили. Анализ сейсмического режима (затишья, кольцевая сейсмичность, миграция

очагов слабых землетрясений и др.) показывает значительную неопределенность прогноза сейсмоопасности по времени и месту.

Если данные мониторинга не обнаруживают устойчивой связи с цикличностью сейсмического процесса, то они, по мнению И.Л. Гуфельда, могут не предвещать землетрясения, а отражать действие процессов, косвенно обусловленных подготовкой сейсмических актов, например, вариациями скорости вращения Земли. Наблюдаемые возмущения различных параметров в поверхностном слое, отражая региональный процесс, не обязательно представляют собой предвестники конкретных землетрясений. Вследствие этого, по И.Л. Гуфельду, разработка принципов и методов краткосрочного прогнозирования сейсмоопасности на основе традиционной, существенно эмпирической разрывной модели бесперспективна. Но возможность обнаружения признаков сейсмической опасности все же не исключена. Надежды возлагаются на новую концепцию, которой, однако, предстоит еще справиться с собственными проблемами.

2. «Дегазационная» модель. По [Гуфельд, 2019], глубже 5–6 км, в условиях медленных тектонических движений и предельных напряжений (без локальных концентраций) сильные землетрясения в принципе невозможны. Но они происходят, причем всегда неожиданно. Возможно ли прогнозирование? Предполагается, что да, если знать природу событий, характер межблочных взаимодействий, а также параметры геофизического режима, позволяющие выделить фоновое и предкатастрофическое состояния среды, а также определить локализацию эпицентральной зоны.

Согласно этой концепции взаимодействие восходящих потоков водорода с твердой фазой геосреды непрерывно изменяет объем ее структурных элементов и напряженное состояние. Размеры «всплывающих» деформационных волн контролируют энергию землетрясений. Медленное течение породных масс сменяется, после кратковременных консолидаций блоков с раздробленной межблоковой средой, быстрыми крупномасштабными подвижками. В поверхностном слое локальные возмущения различных параметров неоднозначно сочетаются с конкретными землетрясениями.

В фоновом режиме при квазипостоянных градиентах давления и температуры в литосфере основной фактор непрерывных вариаций внутриблочной сейсмичности — упругие волны отдаленной сейсмичности, периодические вариации объема структурных элементов, влияющие на скорость газового потока, что в свою очередь влияет на поле напряжений. Нарушения аккомодации граничных структур асинхронны в смежных зонах.

Переход к предкатастрофическому состоянию выражен локализацией сейсмичности («сейсмический узел»). Это непрерывные, иногда быстрые структурные перестройки (без связи с медленными

тектоническими движениями), всплытия разнонаправленных деформационных волн, быстрые перескоки сейсмического узла, длительность существования которого (период опасности) в конкретной зоне варьирует от нескольких часов до нескольких суток. В зоне субдукции синхронизация колебательных движений указывает на вероятную эпицентральную зону предстоящего сильного землетрясения. Переход к рассинхронизации длится от нескольких часов до суток. Зона контакта плит маркируется гипоцентрами. Внутри погружающейся океанической плиты магнитуда сейсмического фона не более 6,0–7,0.

При этом время и магнитуда вероятного события не прогнозируются, их предвестников нет. Фокальные механизмы показывают неоднородность внутриблочных полей напряжений; сейсмический процесс недетерминирован. Непрерывная внутриплитная сейсмичность различного уровня не разрушает целостность океанической плиты, механические зацепления там нереальны [Гуфельд, 2019].

С традиционных позиций концентрация напряжения на зацепах по границам движущихся блоков должна быть триггером для сильных землетрясений. Блокировки движений в некоторых местах должны нарушать поля временной консолидации. На такой основе возникли идеи о сейсмических брешах и о цикличности в них сильных землетрясений, что, по И.Л. Гуфельду, вызывает вопросы.

Почему при относительной стабильности внешних и внутренних *P-T* условий длительность цикла сильно варьирует? Если в зоне бывшего очага не было сильного землетрясения около 70 лет, означает ли это завершение цикла? Какова стадия цикла в данный момент? Каковы признаки форшока как предвестника возможного сильного землетрясения, действительно ли, как утверждал И.Л. Нерсесов, форшоки «не имеют визитной карточки» [Гуфельд, 2019, с. 43]? Действительно ли сильные землетрясения случайны? Что отражает периодичность сейсмоактивности в десятки и сотни лет? Оценка зависимости колебательного режима от состояния соседних зон требует одновременного мониторинга разномасштабных движений всех частей мегаразломно-блоковой структуры.

На геосреду одновременно и непрерывно действуют различные фоновые природные силы. При этом остается неизвестным, какой фактор действует на какие процессы или состояние среды, какие процессы произошли в среде после этого и отражает ли контрольный мониторинг эти процессы. Сильные коровые землетрясения сейчас нельзя предсказать. То, что слабая сейсмичность как реакция среды на внешнее воздействие вызывает разрядку тектонических напряжений — заблуждение. Даже при сильнейших землетрясениях

снимается малая часть фоновой упругой энергии, обусловленной литостатической нагрузкой выше границы коры [Гуфельд, 2019].

**Предварительные выводы: на пути к новому пониманию проблемы.** Разрывная концепция краткосрочного прогнозирования по предвестникам испытывалась на адекватность достаточно долго. К настоящему времени скромные возможности эмпирического прогнозирования на ее основе, очевидно, близки к исчерпанию. Прикладные исследования сведены к поискам новых, потенциально более эффективных (но в итоге разочаровывающих) предвестников и к афишированию редких локальных успехов. Теории традиционных версий рассмотренной концепции существенного развития не получили.

Но на основе современного нелинейно-динамического подхода теоретический потенциал разрывной модели, как оказалось, может парадоксальным образом проявиться в объяснении и обосновании принципиальной невозможности получения качественных прогнозов. Ранее был проанализирован нелинейный процесс разрывообразования в иерархически структурированной (фрактальной) грубодискретной среде в диапазоне микро-мегаразрывов; диапазон «глубина—поверхность» не рассматривался [Наймарк, 1998в, 2001, 2003]. В таком контексте оценены известные проблемы, реальные возможности и степень адекватности тектонофизического моделирования в связи с краткосрочным прогнозированием сильных землетрясений [Наймарк, 1997, 2009]. На примерах применения конкретных методов показано [Короновский, Наймарк, 2013], как возникают и проявляются неустойчивость, бифуркационность нелинейного процесса и фрактальность среды, как и почему это приводит к непредсказуемости или нереконструируемости изучаемого процесса. Показана неубедительность объяснений неудач прогноза почти исключительно недостаточной изученностью, обоснован вывод о бесперспективности дальнейших подобных попыток.

Учитывая нелинейность, сильную неравновесность геодинамических систем, грубодискретную фрактальность геосреды, бифуркационность процессов деформирования и разрушения, следует ожидать существенную хаотичность сейсмического режима. Надежному и точному прогнозированию препятствует то, что не может быть даже одной пары идентичных предвестников, чтобы успешный прогноз по одному из них повторился бы и по второму — малейшие различия предвестников оказываются существенны для прогнозирования, обрекая повторный, аналогичный прогноз на неудачу (подробнее об этом см. ниже).

В активно развивающейся дегазационной концепции ключевую проблему краткосрочного сейсмопрогнозирования, по И.Л. Гуфельду, составляет недетерминированность сейсмического процесса:

даже диагностировав наступление периода опасности, едва ли можно оценить вероятность и магнитуду ожидаемого события. Рекомендации по выделению и использованию предвестников на основе результатов лабораторного физического моделирования оказались несостоятельны. Представления о фрактальности геосреды и о сейсмическом процессе как динамическом хаосе оцениваются И.Л. Гуфельдом как интересные, но не раскрывающие того, что происходит в среде, почему она ведет себя так, а не иначе; поэтому обсуждения качества будущих прогнозов преждевременны. Главное, по И.Л. Гуфельду, — изучая в реальной геосреде реальное пространственное распределение реальной сейсмичности, научиться надежно распознавать переход от фонового режима к предкритическому, а также выделять эпицентральную зону ожидаемого события.

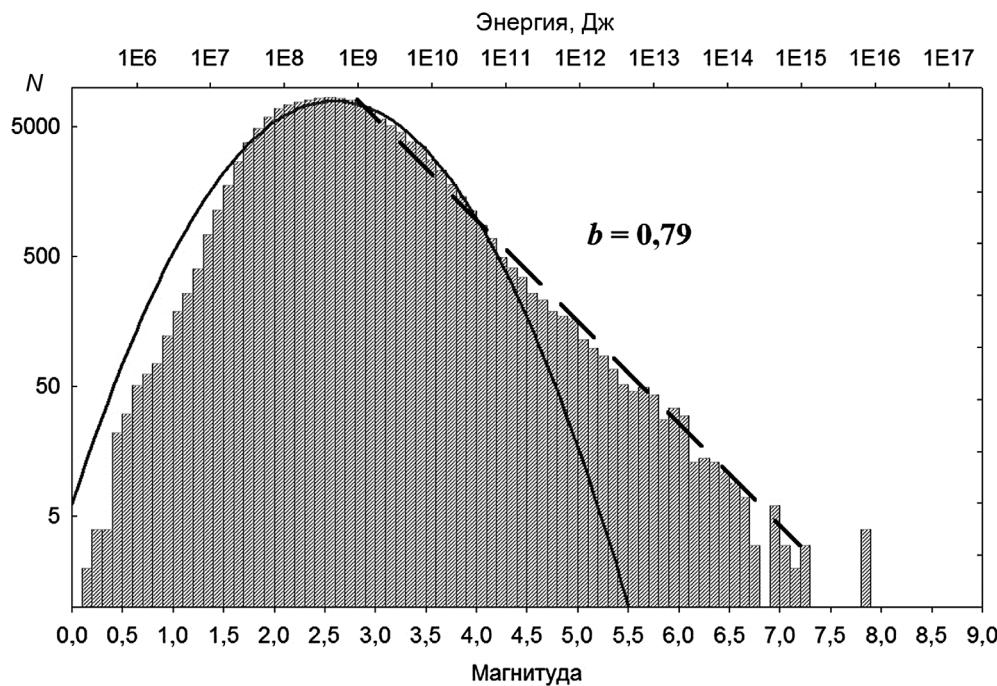
Приблизит ли реализация такой программы к достижению надежного и точного краткосрочного прогнозирования рассмотрим ниже.

**Фундаментальные факторы непрогнозируемости.** Возможность позитивного или негативного решения обсуждаемой проблемы определяется характеристиками сейсмического процесса как линейного или нелинейного, обладающего свойствами самоподобия или нет, чувствительного или нет к начальным условиям, детерминированного или стохастического, регулярного или хаотического. Та или иная из этих характеристик принимается не на основе тех или иных гипотез о природе процесса, а по результатам анализа статистических распределений и временных рядов уже произошедших землетрясений и существующих структур. Это предопределяет реалистичность и объективность получаемых заключений.

В дегазационной концепции сейсмический процесс определяется как недетерминированный. Что конкретно это должно означать в свете вышеперечисленных альтернатив? Ответы на этот и нижеследующие подобные вопросы дают результаты фрактального и динамического анализа геодинамических систем [Захаров, 2014], там же см. обзор литературы по этой теме.

Для линейных динамических систем характерно детерминированное поведение, при котором задание некоторого начального состояния системы определяет единственное решение для любого момента как в будущем (прогноз), так и в прошлом (ретрогноз). При этом вариации начальных условий и/или параметров системы, конечно, влияют на результат (точность прогноза), но влияние это также носит линейный характер, что дает возможность осуществлять детерминированный прогноз с приемлемой точностью даже при неточном задании исходных данных и параметров системы.

При стохастическом воздействии множества взаимно независимых факторов неоднозначное задание случайно варьирующего начального состоя-



Распределение числа землетрясений по магнитуде (энергии) для Японии по каталогу JMA за 1973–2007 гг., график повторяемости (штриховая линия) и оценка параметра  $b$  в законе Гутенберга–Рихтера. Здесь же сплошной линией показано нормальное распределение с теми же средними и дисперсией

ния и параметров, нарушая возможность детерминированного прогноза, тем не менее статистически детерминирует вероятностное, среднее решение для любого достаточно длительного отрезка времени в прошлом или будущем. Это выражается нормальным Гауссовым (или связанным с ним) статистическим распределением разномасштабных событий или структурных элементов. При этом среднее значение, совпадая с модой и медианой распределения (или приближаясь к ним), еще и является *характерным*, показательным для рассматриваемого набора данных, поэтому оно может использоваться в качестве характеристики этого набора, а «хвосты» распределения убывают так быстро, что ими можно пренебречь. В этом случае малые неточности в задании начального состояния несильно меняют прогнозируемую вероятность численно преобладающих средних событий (например, землетрясений, если бы их статистика носила такой характер), в то же время «большие» события (сильные землетрясения), вероятность которых значительно отклоняется от среднего значения, можно считать пренебрежимо редкими.

В отличие от предыдущего, нелинейным динамическим системам свойственна сильная зависимость их поведения от малейших вариаций начального состояния и/или параметров. Следствие этого — экспоненциальное разбегание исходно близких траекторий динамики. Кроме того, при достижении некоторых критических значений управляющего параметра происходят неоднократные потери устойчивости с перескоками (бифуркациями) в другой теоретически равновозможный, но качественно отличающийся режим. Из-за неабсолютно точно заданных начальных условий координаты точки бифуркации оказываются непрогнозируемыми, как и «выбор»

варианта бифуркационного перескока, при любой практической достижимой детальности и точности изучения. Система проявляет внешние свойства хаотического поведения, хотя в ней нет элемента случайности. Такое свойство называется *детерминированный хаос*. Поведение таких систем нерегулярно, но отличается от полностью случайного истинного (стochasticеского) хаоса. В результате для таких систем характерны непредсказуемость и необратимость, т.е. очень сильная ограниченность или даже невозможность как прогноза, так и ретрогноза..

Детерминированный хаос порождает степенные законы распределений, которые являются «флагом» детерминировано-хаотических систем, а значения их параметров позволяют выявлять свойства этих систем. Степенные распределения имеют свойства, существенно отличающиеся от нормального: среднее значение не совпадает ни с модой, ни с медианой. В наборах данных, имеющих степенное распределение, например размеров разрывных нарушений, энергии землетрясений (см., например, [Захаров, 2014], и ссылки в этой работе), ограниченных сверху, среднее практически определяется наибольшим членом для сколь угодно больших выборок [Писаренко, Родкин, 2007], Пример степенного распределения землетрясений по энергии и отличие его от нормального представлен на рисунке. Добавление одной большой величины смещает среднее значение вправо, замедляя падение «хвоста» графика распределения. «Большие» объекты (или события) встречаются чаще, поэтому ими пренебречь уже нельзя, как в случае нормального распределения.

Фундаментальное основание для появления степенных законов — *критические* (на грани стабильности) состояния, когда небольшое воз-

действие может перевести систему в хаотический режим. Существуют системы, которые поддерживают нахождение в критическом состоянии за счет самоорганизации, в этом случае говорят о *самоорганизованной критичности* (СОК).

В исследованиях структуры и динамики нелинейных процессов в литосфере, в том числе катастрофических, таких, как землетрясения, статистические распределения по степенному закону типичны, что указывает на их самоподобие (фрактальность). Приведем кратко результаты, описанные в [Захаров, 2014].

Степенное распределение геоблоков по размерам в широком диапазоне масштаба — от зерен до плит — указывает на самоподобие блоковой делимости Земли (как блоков, так и разделяющих их разрывных нарушений) как иерархии с возрастанием размеров в геометрической прогрессии с показателем 2–5 (в среднем  $3,5 \pm 0,9$ ), независимо ни от свойств, ни от способа образования объектов.

Единый степенной закон для распределения плит и блоков указывает на их самоподобную иерархию от самых крупных до самых мелких; при этом собственная иерархия выявляется и у межблочных зон. Внутриплитные напряжения — следствие взаимодействия плит и глобальной динамики. При превышении пределов прочности среда разрушается по упруго-хрупкому или по вязко-пластическому механизму с появлением разномасштабных разрывов и блоков с фрактальными свойствами.

На основании анализа характеристик самоподобия сейсмического процесса, выражающихся в параметрах степенных законов (закон Гутенberга–Рихтера, закон Омори, закон фрактальных распределений очагов землетрясений и разломов) и динамических характеристиках временных рядов сейсмичности и рядов смещений пунктов GPS (после удаления трендов), установлена согласованность иерархических свойств (фрактальная размерность эпицентров землетрясений и активных разломов, параметра  $b$  в законе Гутенberга–Рихтера) сейсмотектонической системы. Это указывает на то, что сейсмотектоническая система, их породившая, — не стохастическая, а в некоторой степени детерминированная, и при этом противоречит представлениям о периодичности (полном детерминизме) сильных землетрясений. При этом в совокупностях со степенными распределениями структурных элементов и сейсмических событий нет каких-либо выделенных характерных размеров.

Таким образом, характеристика сейсмического процесса как стохастического (случайного) не соответствует фактическим данным. Детерминированная динамика нестохастической системы воспринимается как хаотическая и оказывается практически непредсказуемой. Единственное надежное и точное прогнозное решение получалось бы только при абстрактно мыслимом, но прак-

тически невозможном «абсолютно точном» задании начального состояния. Точнее, возможный диапазон неточностей при задании начального состояния и/или параметров для «удачного» прогноза существует, так же, как и горизонт прогноза, но они тоже не определены — именно вследствие детерминировано-хаотического характера системы и возможной близости системы к точкам бифуркации, положение которых тоже точно неизвестно.

Для нелинейного взаимодействия флюидных потоков и тектонического деформирования характерна сильная зависимость от параметров системы (например,  $PT$ -условий), когда возможны лавинность и катастрофы под триггерным воздействием.

Необходимые в прогнозировании понятия «фоновая» и «критическая сейсмичность», «форшоки» и «основные» события предполагают наличие некоторых выделенных уровней. Но при самоподобии сейсмического процесса на событие некоторой магнитуды приходится определенное число более слабых событий в широком диапазоне магнитуды и без каких-либо особых выделенных уровней. При однородном степенном законе корректная классификация по величине, размеру, силе, энергии невозможна.

Именно детерминировано-хаотическими свойствами сейсмотектонической системы объясняются ситуации, когда некоторые однотипные, сходные по интенсивности и размерам аномалии могут оказываться предвестниками событий разной энергии, произошедших спустя разное время и на весьма разном удалении от прогнозного эпицентра. Здесь неожиданная для наблюдателя «беспричинность» неоднозначности соотношений — кажущаяся. Уточним метафору И.Л. Нерсесова: на «визитках» разных форшоков соответствующие разные прогнозы записаны точно, но так тонко и мелко (практически бесконечно), что мы не можем их различить.

На основании фрактального и динамического анализа сейсмотектонических систем на разных пространственно-временных масштабах (тысячи километров и десятки лет при анализе сейсмичности и разломов, сотни–тысячи километров и годы при анализе рядов выделения сейсмической энергии, сотни километров и месяцы для афтершоковых процессов) установлено согласованное самоподобие сейсмотектонического процесса во времени, в пространстве и по энергии, что выражается в степенных законах, его характеризующих. Сейсмотектоническая система относится к классу детерминировано-хаотических систем с самоорганизованной критичностью и хаотическим поведением, для которых ограниченность прогноза состояний и динамики носит принципиальный характер [Захаров, 2014].

Именно в этом, а не в недостаточности наблюдательных данных, заключается главная причина ненадежности сейсмического прогнозирования

[Короновский, Наймарк, 2009, 2012; Наймарк, Захаров, 2012]. Сам механизм подготовки сейсмического события таков, что порождает непредсказуемую хаотическую динамику.

**Заключение.** Необходимые научные предпосылки для адекватного решения рассматриваемой проблемы появились давно: 1901 г. — А.М. Ляпунов — теория устойчивости динамических систем, разбегание исходно близких траекторий, показатели Ляпунова; 1945 г. — Б. Гутенберг, Ч. Рихтер — закон повторяемости землетрясений; 1961 г. — Э. Лоренц — ляпуновские разбегания в прогнозах погоды, странный аттрактор, динамический хаос, «эффект бабочки»; 1975 г. — Б. Мандельброт — фрактальная геометрия природы; 1987–1989 гг. — П. Бак — самоорганизованная критичность (СОК) и сейсмичность как ее проявление. Дискуссии о возможности и путях достижения полноценных краткосрочных прогнозов сильных землетрясений начались более полувека назад и, вероятно, еще будут продолжаться. Но мы убеждены, что эта проблема уже подошла к своему решению: надежный и точный прогноз сильных землетрясений невозможен.

История проблемы включает весьма драматичный момент: фиаско прогнозной стратегии, основанной на двух фундаментальных, но не оправдавшихся гипотезах. Предвестники как естественные и по определению якобы надежные сигналы о предстоящих бедствиях демонстрируют индивидуальную и совместную изменчивость соотношений с реальными сейсмическими событиями. Естественнонаучные гипотезы механизмов сейсмичности как эвристические ориентиры (по определению), якобы прямо нацеленные на позитивное решение проблемы, предлагают лишь весьма общие, взаимно противоречащие предположения, не сущущие результатов, которые удовлетворяют требованиям практики к краткосрочным прогнозам.

Причины такой дискредитации, независимые ни от опыта и квалификации исследователей, ни от дефектов методик, ни от недостаточности технического оснащения или финансирования исследований, неустранимы и носят принципиальный характер. Однозначный ответ на вопрос о возможности краткосрочного прогнозирования сильных землетрясений получен не благодаря, а «в обход» геофизических гипотез, т.е. не на традиционной основе предположений о механизмах и предвестниках, а путем современного фрактального и динамического анализа структур и процессов в литосфере по конкретным данным о характере статистических распределений реальных элементов геосреды и фактических событий. Из сказанного выше следует, что разработанность теоретико-методических основ такого анализа позволяла в принципе начать его широкое применение значительно раньше. В поисках конкретных ответов на главные вопросы: реализовано ли устойчивое качественное краткосрочное

прогнозирование сильных землетрясений, а если нет, то возможно ли это в будущем, приоритетно именно фрактальное и динамическое анализирование структур и состояний геосистем. Объяснять в категориях геологии, геофизики, геохимии, как и почему «все происходит так, а не иначе» — дело естественнонаучных гипотез.

При этом никакие уже существующие или возможные будущие гипотезы о механизмах подготовки землетрясений не опровергнут независимо от них полученные выводы о нелинейности, самоподобии сейсмического процесса и о фрактальности геосреды. А это именно те факторы, которые предопределяют непредсказуемость отдельных событий в геодинамическом хаосе.

В предвидении возможных последующих дискуссий приведем основные положения нашей позиции относительно обсуждаемой проблемы.

1. Предупреждения о краткосрочной сейсмической опасности должны быть достаточно точным и надежными, иначе они не будут отвечать своему предназначению. Жесткие допуски по точности и надежности краткосрочного прогноза — важнейшее непременное условие и критерий его адекватности и практической применимости.

2. Сейсмический процесс нелинеен, чрезвычайно «чувствителен» к малейшим неточностям в характеристиках любого предвестника и условиям его появления, что заведомо исключает возможность повышения эффективности прогнозирования при любой реальной детальности изучения. Невозможно зафиксировать некоторый предвестник в качестве эталона для того, чтобы — по аналогии — точно предсказать землетрясение определенной энергии в определенном месте и в определенное время. Успешные краткосрочные прогнозы единичны и существенно случайны.

3. В фрактальной геосреде выделение форшоков и главных событий, фоновых и аномальных структур и состояний заведомо всегда проблематично, независимо от каких-либо гипотетических механизмов сейсмичности.

4. Устойчивое полноценное краткосрочное прогнозирование требует задания начальных условий не менее чем с «абсолютной» точностью, что невозможно. Такой прогноз в принципе нереален.

5. Хорошие прогнозные методики должны давать хорошие прогнозы. К настоящему времени все без исключения примеры успешного краткосрочного прогнозирования землетрясений — случаи нерепрезентативного, локального кратковременного успеха или/и результаты прогнозирования с точностью, не удовлетворяющей требованиям практики. При этом игнорируются теоретические обоснования принципиальной невозможности полного, надежного и точного краткосрочного прогнозирования.

**Благодарности.** Авторы благодарят рецензентов М.В. Родкина и Н.А. Сергееву за тщательный анализ рукописи и критические замечания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гуфельд И.Л.* Сейсмическая опасность: предотвратить или предупредить. М.: Onebook.ru, 2019. 98 с.
- Захаров В.С.* Анализ характеристик самоподобия сейсмичности и систем активных разломов Евразии // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2011. № 6. С. 10–17.
- Захаров В.С.* Динамические характеристики временных рядов GPS и их связь с сейсмотектоническими особенностями региона // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2013. № 3. С. 29–37.
- Захаров В.С.* Самоподобие структур и процессов в литосфере по результатам фрактального и динамического анализа: Автoref. докт. дисс. М., 2014. 35 с.
- Короновский Н.В., Захаров В.С., Наймарк А.А.* Краткосрочный прогноз землетрясений: реальность, научная перспектива или проект-фантом? // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2019. № 3. С. 3–12.
- Короновский Н.В., Наймарк А.А.* Прогноз землетрясений — реальная научная перспектива или вызов науке? // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2009. № 1. С. 12–22.
- Короновский Н.В., Наймарк А.А.* Непредсказуемость землетрясений как фундаментальное следствие нелинейности геодинамических систем // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2012. № 6. С. 3–10.
- Короновский Н.В., Наймарк А.А.* Методы динамической геологии на критическом рубеже применимости // Вестн. КРАУНЦ. Науки о Земле. 2013. Т. 1, № 21. С. 152–162.
- Любушин А.А.* Прогностические свойства случайных флуктуаций геофизических характеристик // Междисципл. науч. и прикладной журн. «Биосфера». 2014. Т. 6, № 4. С. 319–338.
- Наймарк А.А.* Фрактальность геологической среды и проблема прогнозируемости сейсмогенного макроскальвания // Изв. вузов. Геология и разведка. 1997. № 2. С. 23–31.
- Наймарк А.А.* Эволюция геодинамических систем: хаос или порядок? // Изв. вузов. Геология и разведка. 1998а. № 1. С. 11–17.
- Наймарк А.А.* Реверс-каскадная модель процесса разрывообразования и структурные парагенезы // Изв. вузов. Геология и разведка. 1998б. № 3. С. 3–9.
- Наймарк А.А.* Физический механизм и проблема прогнозируемости сейсмогенного макроскальвания в структурированной среде (теоретические аспекты) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 1998в. № 4. С. 20–26.
- Наймарк А.А.* Нелинейная динамика: опровержение постулата прогнозируемости? (к новой парадигме геологии) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2000. № 6. С. 10–17.
- Наймарк А.А.* К теории сейсмогенного макроскальвания // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2001. № 4. С. 3–8.
- Наймарк А.А.* Сценарий возникновения тектонодинамического детерминистского хаоса // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2003. № 5. С. 22–31.
- Наймарк А.А.* Грубодискретная фрактальность геологической среды и проблемы тектонофизического моделирования // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2009. № 5. С. 3–11.
- Наймарк А.А., Захаров В.С.* О соотношениях направленности, цикличности и нелинейности в геологических процессах // Вестн. КРАУНЦ. Науки о Земле. 2012. Т. 1, № 19. С. 181–190.
- Николис Г., Пригожин И.* Познание сложного. М.: Мир, 1990. 144 с.
- Писаренко В.Ф., Родкин М.В.* Распределения с тяжелыми хвостами: приложения к анализу катастроф. М.: ГЕОС, 2007. 242 с.
- Geller R.J., Jakson D.D., Kagan Y.Y., Mulgraj F.* Earthquakes cannot be predicted // Science. 1997. Vol. 275. P. 1616–1617.

Поступила в редакцию 27.01.2021

Поступила с доработки 28.01.2021

Принята к публикации 29.01.2021

УДК 551.583.7: 551.763.3

Р.Р. Габдуллин<sup>1</sup>, А.Ю. Пузик<sup>2</sup>, С.И. Меренкова<sup>3</sup>, И.Р. Мигранов<sup>4</sup>,  
Н.В. Бадулина<sup>5</sup>, М.Д. Казуров<sup>6</sup>

## ЛИТОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТУРОН-САНТОНСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЭПИКОНТИНЕНТАЛЬНОГО БАССЕЙНА РУССКОЙ ПЛИТЫ В РАЙОНЕ ВОРОНЕЖСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1

ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,  
614990, Пермский край, Пермь, ул. Генкеля, 4

Институт океанологии имени П.П. Ширшова РАН, 117997, Москва, Нахимовский проспект, 36

Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1  
Perm State National Research University, 614990, Perm, Genkel st., 4  
Shirshov Institute of Oceanology RAS, 117997, Moscow, Nahimovskiy av., 36

Впервые приведены результаты геохимического исследования и их палеогеографическая, палеоклиматическая интерпретация для циклично построенного разреза верхнемеловых отложений у г. Старый Оскол в Белгородской области.

**Ключевые слова:** меловой период, цикличность, геохимия, климатическая система, Старый Оскол.

The results of geochemical research of the cyclic section of the Upper Cretaceous deposits near Staryi Oskol town at Belgorod province and paleogeographical and paleoclimatic interpretation of these data were given for the first time.

**Key words:** Cretaceous, cyclicity, geochemistry, climatic system, Staryi Oskol.

**Введение.** В разрезе карьера Стойленского горно-обогатительного комбината (СГОК) Курской магнитной аномалии в г. Старый Оскол (Белгородская область) вскрыты фанерозойские отложения чехла Восточно-Европейской платформы. Верхнемеловая часть разреза включает терригенные образования сеномана и карбонатные образования турона–нижнего сантонса.

Ранее [Габдуллин, 2002; Габдуллин, Иванов, 2002] этот разрез был изучен комплексом методов, определены ключевые факторы, генерировавшие цикличность в турон-раннесантонское время — циклы биопродуктивности, связанные с вариациями климата, в свою очередь вызванными циклами эксцентриситета 2-го (продолжительностью около 400 тыс. лет) и 4-го (продолжительностью около 2030 тыс. лет) порядка. Это находит подтверждение в распределении числа и хнотаксонов, площади

(объема) биотурбации, содержания органического углерода ( $C_{орг.}$ ), карбоната кальция ( $CaCO_3$ ), разрушающего поля остаточной намагниченности насыщения, а также естественной остаточной намагниченности и остаточной намагниченности насыщения.

Приводятся данные об изменении температуры, глубины, солености и типа климата для всего интервала верхнемеловой части разреза. Построены кривые изменения этих параметров. Такие данные для этого разреза ранее не публиковались, и они интересны с позиции реконструкции климатической и палеогеографической истории развития эпиконтинентальных морей, покрывавших Русскую плиту в районе Воронежской антеклизы.

**Материалы и методы исследования.** Геологический разрез был изучен комплексом методов. Обзор результатов этих исследований и их интер-

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра региональной геологии и истории Земли, доцент; e-mail: mosgorsun@rambler.ru

<sup>2</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, Естественнонаучный институт, лаборатория биогеохимии техногенных ландшафтов, мл. науч. с.; кафедра минералогии и петрографии, ст. преп.; сектор наноминералогии, инженер; e-mail: alex.puzik@mail.ru

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра региональной геологии и истории Земли, аспирант; Институт океанологии имени П.П. Ширшова РАН, лаборатория палеоэкологии и биостратиграфии, мл. науч. с.; e-mail: koshelevasof@mail.ru

<sup>4</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра региональной геологии и истории Земли, студент; e-mail: iskandermig@mail.ru

<sup>5</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра динамической геологии, ст. науч. с.; e-mail: nvbadulina@mail.ru

<sup>6</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра региональной геологии и истории Земли, аспирант; e-mail: max.kazurov@yandex.ru

претации был опубликован ранее в [Габдуллин, 2002; Габдуллин, Иванов, 2002].

Акцент в нашей работе сделан на результатах геохимических исследований изучаемого разреза по образцам горных пород, ранее отобранных Р.Р. Габдуллиным, и их палеогеографической и палеоклиматической интерпретации.

Полный геохимический анализ элементов 47 образцов туронских, коньякских и сантонских отложений из циклически построенного разреза выполнен на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре последовательного типа действия S8 «Tiger» фирмы «BRUKER» (аналитик А.Ю. Пузик).

По полученным результатам были подсчитаны соотношения и значения содержания некоторых химических элементов, указывающих на изменение условий осадконакопления (глубина бассейна, гидродинамика, климат и др.), что позволило уточнить сформулированные ранее представления о режиме седиментации. Кратко охарактеризуем эти параметры, ранее подробно описанные в ряде работ [Бадулина и др., 2016; Меренкова и др., 2020; Габдуллин и др., 2021 и др.].

Для анализа вариаций значений палеотемпературы использованы следующие значения концентрации элементов и их отношения: V, Ca, Ni, Ca/Sr, титановый модуль (TM), Mn, Si/Al, Ca/Mg, Sr/Ba, Zn/Nb, (Ce, Nd, La, Ba)/Yb (Y, Zr). Рост концентрации Ca, Sr, Mg может указывать на аридный тип климата, а увеличение содержания Sc, Ni, Zn, Y, W, U, Cu, V и редкоземельных элементов (РЗЭ) — на гумидные условия седиментации [Енгалычев, Панова, 2011; Климат..., 2004].

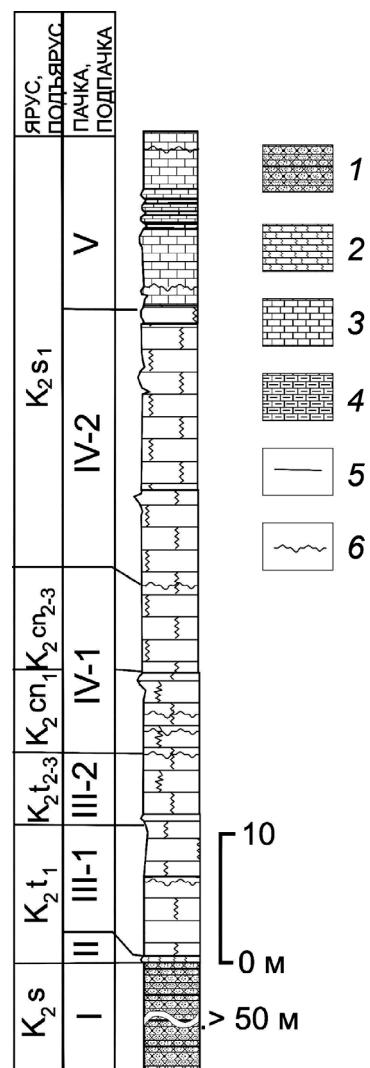
К показателям изменения глубины бассейна относятся отношения Fe/Mn, Ti/Mn, титановый модуль (TM), натриевый модуль (НМ), калиевый модуль (КМ), а также элементы Zn, Pb, Al, Mn, Cu, Sr, Ba, показывающие смещение фаций [Бадулина и др., 2016; Меренкова и др., 2020; Габдуллин и др., 2021].

Для анализа изменения солености использованы значения отношений Sr/Ba и Ca/Sr. Их увеличение свидетельствует о повышении солености раствора. Концентрация В, Ba, S, Cr, Cu, Ga, Ni и V в морских осадках выше, чем в пресноводных, а содержание Zn и Cu в морских осадках ниже, чем в пресноводных [Бадулина и др., 2016; Меренкова и др., 2020; Габдуллин и др., 2021].

**Определение палеотемпературы по индексу выветривания** [там же]. Индексы выветривания обычно показывают степень истощения пород подвижными элементами относительно неподвижных в процессе химического выветривания. Индекс CIA был впервые предложен в работе [Nesbitt, Young, 1982] и широко используется как показатель интенсивности химического выветривания

$$CIA = 100 \cdot Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O),$$

Рис. 1. Разрез верхнемеловых отложений карьера Стойленского ГОКа г. Старый Оскол Белгородской области: 1 — песчаники; 2 — писчий мел; 3 — известняки; 4 — глинистые известняки (мергели); 5 — согласные стратиграфические границы; 6 — несогласные стратиграфические границы



где CaO\* — некарбонатный CaO, все переменные представляют молярные количества оксидов основных элементов.

$$T = 0,56 \cdot CIA - 25,7 \quad (r^2 = 0,50),$$

где  $T$  — температура,  $^{\circ}\text{C}$

Подробнее об этом методе написано в [Меренкова и др., 2020; Габдуллин и др., 2021].

**Литолого-палеонтологическая характеристика разреза.** Разрез (рис. 1) расположен в северо-западном борту карьера Стойленского ГОКа КМА в г. Старый Оскол (Белгородская область). Разрез описан и изучен в ряде работ [Габдуллин, 2002; Габдуллин, Иванов, 2002].

**Сеноманский ярус. Нижний и средний (?) подъярусы.** Пачка I. Пески зеленовато-сероватые, бурые, среднезернистые, глауконитовые. Песчаники бурые, ожелезненные, плотные. Пачка содержит 2 или 3 горизонта фосфоритовых конкреций. Макрофоссилии представлены двустворчатыми моллюсками, в том числе устрицами, образующими банки; обилием остатков акуловых, химеровых и костистых рыб, рострами белемнитов, редкими аммонитами. Встречаются окаменевшие стволы деревьев рода *Cupressinoxyylon* и копролиты боль-

ших морских рептилий. Мощность пачки до 50 м [Габдуллин, 2002].

В разрезе сеноманских отложений доминирует пачка ритмичного переслаивания песчаников серых, серо-зеленых с бурыми ожелезненными плотными песчаниками (7–8 м). Макрофауна: зубы химер *Ischyodus «bifurcatus»* Case и акул *Protosquales* sp.; раковины *Neitheia* sp.; ростры *Praeactinocamax primus* Arkh. Микрофауна представлена сеноман-маастрихтскими формами известкового нанопланктона *Manivitella redimiculata* (Stover), *Prediscosphaera cretacea* (Arb.) и сеноман-туронскими *Broisonia matalosa* (Stover), и др. Эти отложения подстилаются линзообразными прослойями глин, глинистых песков с фосфоритами (0–2,5 м), которые залегают выше сеноман-туронской границы. Ниже этого уровня залегает пачка песков и песчаников верхнего альба, из которых происходит найденный одним из авторов *Mortoniceras inflatum*. Таким образом, граница верхнего альба и нижнего сеномана проходит по подошве линзообразных песков с фосфоритами [Габдуллин, 2002].

В пачке прослеживается цикличность (четыре циклита типа плотный песчаник (0,2–0,3 м) — песок, песчаник (0,5–0,7 м).

**Туронский ярус. Нижний подъярус, пачки II и III.** Пачка II (мощность 0,7–1 м), «сурка». Песчанистый мел с равномерно рассеянными фосфоритовыми желвачками и горизонтами обломков призматического слоя иноцерам. В основании пачки присутствует «фосфоритовая плита» (ее мощность 0,2 м) — сильно сконденсированный прослой сцементированных фосфоритовых желваков различных форм и степени окатанности, черного и коричневого цвета с глауконитом. Туронский возраст «сурки» в этом разрезе подтверждается находками кальцисфер *Broisonia matalosa* (Stover), *Br. parca* (Strad.), *Zygodiscus chelmiensis* (Gor.), *Prediscosphaera spinosa* (Bramlette et Martini), совместно существовавших в туроне. Макрофоссилии представлены раковинами устриц, кубками губок рода *Ventriculites*, окатанными зубами и позвонками акул. Цикличность не установлена [Габдуллин, 2002].

**Пачка III.** Писчий мел белый, светло-серый, желтовато-сероватый. Пачка содержит многочисленные макрофоссилии: белемниты, иноцерамы, брахиоподы, морские ежи, зубы акул, чешуя рыб, копролиты и ихnofоссилии. В нижней части (подпачка III-1), отвечающей нижнему турону, отмечены два бентонитовых прослоя и панцирия (Воронежская антеклиза) [Габдуллин, 2002].

**Подпачка III-1.** Писчий мел (13 м) с двумя прослойями бентонита и тремя поверхностями размыва. Второй прослой маркирует границу с основанием верхнего турона. Нижний турон — зона *Gavelinella nana*. Возможно выделение одного циклита мел-глина и одного циклита мел-мер-

гель, или трех циклитов типа мел-«хард граунд» [Габдуллин, 2002].

**Средний и верхний подъярусы. Подпачка III-2.** Чистый писчий мел без бентонитовых прослоев, мощность 6,5–7 м, с *Inoceramus lamarcki* Park., что подтверждает присутствие отложений среднего турона. По микрофауне эта толща соответствует зоне *Gavelinella moniliformis* (средний и верхний турон). Выделены три поверхности типа «твердое дно» (панцирия). Цикличность представлена переслаиванием пластов плотного и рыхлого мела. Мощность слоев плотного мела всегда в 2–3 раза меньше мощности пластов рыхлого мела и составляет (0,4–0,5 м) [Габдуллин, 2002].

**Пачка III** содержит богатый комплекс фауны: двустворки *Dianchora spinosa* (Sow.), устрицы «*Ostrea*» sp., пектениды, морские ежи-цидариоиды, акулы *Cretoxyrhina* sp. Встречены следы жизнедеятельности *Teichichnus* и *Planolites*. Отложения нижнего турона содержат два пластовых циклита, а среднего и верхнего турона — один циклит [Габдуллин, 2002].

**Коньякский ярус.** Писчий мел пачки IV соответствует в разрезе нижнему и верхнему коньяку (подпачка IV-1), а также нижнему сантону (подпачка IV-2). Деление этой пачки на подпачки основано не столько на литологических, сколько на биостратиграфических критериях [Габдуллин, 2002].

**Подпачка IV-1.** Писчий мел, микроскопически — известняк тонкозернистый. В разрезе представлены отложения нижнего и верхнего подъяруса. Нижнеконьякские отложения (зона *Gavelinella kelleri*) выполнены писчим мелом (6,5 м) с одной поверхностью размыва. Эрозионный контакт и вышележащий горизонт обломков призматического слоя иноцерам маркируют несогласную границу нижнего и верхнего коньяка. Верхний коньяк (зона *Gavelinella thalmanni*) представлен писчим мелом (9 м). Отсюда происходят находки *Volviceramus involutus* Sow. [Габдуллин, 2002].

Встречен следующий комплекс макрофауны: спатангойдные ежи *Micraster rogalae* Nowak, цидариоидные ежи, устрицы рода *Ostrea*. В коньякских отложениях СГОКа установлены следы жизнедеятельности *Thallassinoides*, *Teichichnus* и *Planolites* [Габдуллин, 2002].

Цикличность установлена только в породах верхнего коньяка: один циклит типа плотный мел (1 м) — рыхлый мел (5,5 м) [Габдуллин, 2002].

**Сантонский ярус Нижний подъярус.** Карбонатные породы представлены в нижней части писчим мелом (подпачка IV-2), а в верхней — мергелями и известняками (пачка I). Они согласно залегают на подстилающих их породах коньяка, это отложения нижнего сантонна (зона *Gavelinella infrasantonica*). Отмечены находки *Sphenoceramus cardisoides* (Goldf.), что также подтверждает присутствие отложений нижнего сантонна [Габдуллин, 2002].

**Подпачка IV-2.** Писчий мел микроскопически представляет собой тонкозернистый известняк. В основании подпачки наблюдали 5 горизонтов обломков призматического слоя иноцерам. Мощность прослоев до 10 см, интервал составляет 30–50 см. В кровле подпачки за несколько дециметров до границы с пачкой V отмечена поверхность размыва. Мощность подпачки 21 м [Габдуллин, 2002].

**Пачка V** ритмичного переслаивания белых тонкозернистых известняков и мергелей мощностью 10 м. В верхней части пачки наблюдается поверхность перерыва. Установлены ихнотипы *Thallassinoides*, *Teichichnus*, *Chondrites*, *Zoophycos* и *Planolites* [Габдуллин, 2002].

В отложениях нижнего сантонца присутствует цикличность двух типов. Подпачка IV-2 содержит два циклита. Пачка переслаивания мелоподобных мергелей и известняков содержит четыре циклита: мелоподобный мергель (0,3–0,5 м)–известняк (0,6–0,75 м). Цикличность хорошо подчеркнута профилем выветривания [Габдуллин, 2002].

#### Результаты исследований и их обсуждение.

**Геохимическая характеристика разреза.** Геохимические данные позволили рассчитать значения концентрации (ppm) 29 элементов и соединений, а также 6 их отношений (модулей), необходимых для уточнения условий седиментации и генезиса цикличности карбонатной части разреза начиная с пачки II. Описание этой методики представлено в ряде работ [Енгалычев, Панова, 2011; Климат..., 2004; Скляров, 2001]. Полученные нами данные в контексте их палеогеографической интерпретации противоречивы, что требует их сравнения с результатами других исследований.

Кратко и выборочно охарактеризуем концентрацию элементов, соединений и их отношения.

**Вариации значений палеоглубины** (рис. 2) видны на кривых концентрации Zn, Sr и титанового модуля (TM). Кривые содержания Zn и TM показывают среднюю корреляцию. Вместе с тем они демонстрируют слабую корреляцию с содержанием Sr. Распределение Ti/Mn и Fe/Mn показывает хорошую корреляцию этих отношений между собой и с распределением содержания Zn. Эпохи относительного обмеления и углубления бассейна фиксируются на графиках всех параметров.

По распределению этих параметров можно выделить четыре эвстатических цикла: первый — в туронское, второй — в коньякское, третий и четвертый — в сантонское время. Циклы начинаются с трансгрессивной эпохи (углубление, трансгрессивная система трактов), затем следует эпоха стабилизации глубины (первая половина тракта высокого стояния), а после нее — регрессивная эпоха (вторая половина тракта высокого стояния).

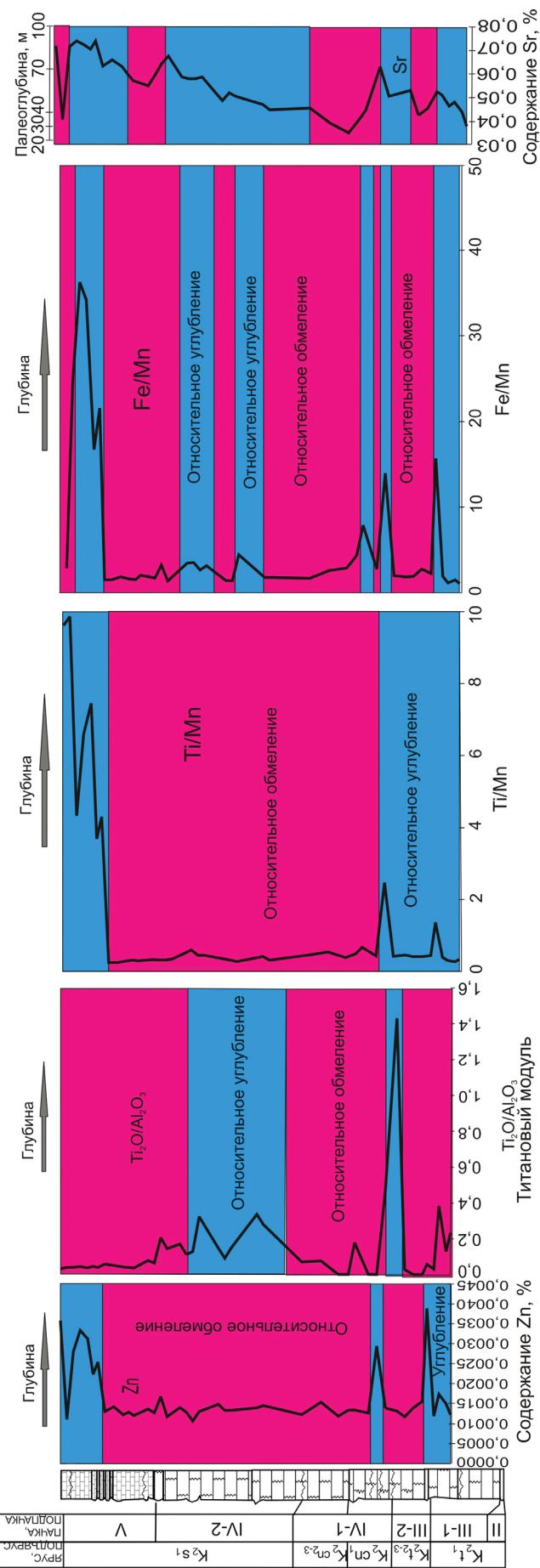


Рис. 2. Соотношение кривых палеобатиметрии для турон-раннесантонского времени для Воронежской антеклизы, полученных по геохимическим данным

Установлена корреляция между уменьшением палеоглубины (в условиях регрессии) и повышением ряда параметров, определенных ранее [Габдуллин, 2002; Габдуллин, Иванов, 2002]: концентрации  $C_{\text{орг.}}$  и распределения ихнофоссилий (числа ихнотаксонов, максимального диаметра норок и площади (объема) биотурбации по разрезу). В частности, содержание Zn хорошо коррелирует с распределением ихнофоссилий за исключением нижней части пачки V (начало раннего сантонса), в отличие от концентрации Sr. Вариации ТМ хорошо коррелируют с содержанием  $C_{\text{орг.}}$  и распределением ихнофоссилий, вариации содержания Sr наилучшим образом — с распределением ископаемых организмов. Плохую корреляцию Sr с распределением ихнофоссилий по разрезу можно объяснить вариациями газового режима в придонных водах и/или солености и глубины. Трансформация кривой содержания Sr в палеобатиметрическую кривую со шкалой глубин выполнена с учетом данных палеоэкологии ископаемых организмов — индикаторов сложной системы (палеосреды).

В туронское время палеоглубина бассейна оценивается в диапазоне 40–100 м, около 40–50 м в раннем туроне и по мере развития трансгрессии до 100 м во второй половине турона. Этому интервалу разреза соответствует один эвстатический цикл. Он был относительно мелководным. В составе палеоценоза доминировали планктон с карбонатным скелетом, бентосные формы животных (пелециподы, брахиоподы) над нектонными (белемниты, акуловые (*Cretoxyrhina* sp.) и костистые рыбы). Присутствие губок *Ventriculites* указывает на сравнительно большую глубину: несколько сотен метров—несколько километров. Находки цидароидных ежей обычно характеризуют глубину 75–100 м. Многочисленные устрицы, в том числе рода *Ostrea*, обычно обитают не глубже 40–100 м. Ежи-цидароиды питаются морскими губками, соответственно, эти организмы сосуществовали вместе на глубине более 80–100 м (сублитораль, пелагиаль). Наиболее мелководные представители этого сообщества: пектениды (10–50 м) и устрицы — пикнодонты (30–40 м) [Габдуллин, 2002].

Для коньякского времени палеоглубина бассейна также оценивается в диапазоне 40–100 м. Этому интервалу разреза соответствует один эвстатический цикл. Около 40–50 м в раннем коньяке и по мере развития трансгрессии до 100 м во второй половине коньякского века. В составе палеоценоза присутствует планктон с карбонатным скелетом, а также ракообразные (следы *Thallassinoides*), иноцерамы и морские ежи. Находок нектонных форм макрофауны нет. Комплекс фораминифер представлен аномалинами [Габдуллин, 2002].

В раннесантонское время диапазон палеоглубины не превышал 100 м, а к концу раннего сантонса уменьшился. Этому диапазону разреза отвечают два эвстатических цикла. Палеоценоз включает

планктон с карбонатным скелетом, бентосные формы — иноцерамы, нектонные формы — белемниты и костные рыбы. Среди микрофоссилий встречаются раковины фораминифер *Trochammina borealis* Keller, обычно обитающие в пределах среднего шельфа (60–100 м, сублитораль). К концу раннего сантонса глубина бассейна уменьшилась. На это указывает смена фации писчего мела на известняк-мергельную фацию [Габдуллин, 2002].

**Вариации значений палеотемпературы** установлены по содержанию элементов V, Cu, Ni, Mn и отношению Si/Al (рис. 3), которые по-разному коррелируют между собой.

За кривую вариации палеотемпературы была выбрана кривая содержания Cu, как наиболее хорошо коррелирующая с распределением ихнофоссилий. В частности, эпохи относительного потепления по концентрации Cu хорошо увязываются с увеличением числа ихнотаксонов, диаметром норок и площадью (объемом) биотурбации и одновременно с понижением содержания  $C_{\text{орг.}}$ .

Перейти от «качественного» графика к кривой с количественными значениями стало возможно по результатам определения значений палеотемпературы по индексу выветривания (таблица), рассчитанных для нижнесантонских отложений. Полученный диапазон палеотемпературы земной поверхности в 18–21 °C на палеоподнятиях (в областях денудации) можно аппроксимировать с температурой водной поверхности и верхних неглубоких слоев водной толщи, так как с глубиной (до 100 м) температура снижается. Это косвенно подтверждается присутствием в ископаемом сообществе турона теплолюбивых амфионт, острой и пектенид, что позволяет сделать вывод о теплодоступности бассейна (рис. 3), поэтому для шкалы палеотемпературы был выбран диапазон значений 18–21 °C.

Диапазон 18–21 °C «теплее» значений, ранее полученных методами изотопной палеотермометрии по нектонным формам (белемнитам) [Тейс, Найдин, 1973] для сравнительно более глубоководных частей эпиконтинентальных бассейнов Русской плиты во второй половине турона (14–15 °C) или второй половине коньяка (13–15 °C) [Габдуллин, 2002].

Можно выделить шесть климатических циклов, начинающихся с фазы похолодания. Первый — в раннетуронское время (подпачка III-1), второй — в позднетуронское—раннеконьякское время (подпачка III-2 и нижняя половина подпачки IV-1). Третий цикл охватывает время со среднего коньяка по начало раннего сантонса (верх подпачки IV-1 и низ подпачки IV-2). Четвертый, пятый и шестой циклы характеризуют интервал разреза, отвечающий самому верху подпачки IV-2 и пачке V. Таким образом, времена относительного потепления тяготеют к границам пачек (хотя могут быть и внутри них), это конец раннего турона

(18–21 °C), поздний турон–ранний коньак (18–19 °C) и три фазы потепления в раннем сантоне (18,5–21 °C). Время относительного похолода-ния — конец раннего турона и средний турон (17,5–18,5 °C), средний коньак–ранний сантон (17,5–18 °C), а также еще три эпизода похолодания в раннем сантоне (17,5–18 °C).

**Величины палеотемпературы, рассчитанные по индексу выветривания**

Номер п/п	Номер лабораторного образца	Образец	CIA	$T, ^\circ\text{C}$
1	X10818	Оскол 62	80	19
2	X10819	Оскол 63	80	19
3	X10820	Оскол 64	81	20
4	X10821	Оскол 65	81	20
5	X10822	Оскол 66	80	19
6	X10823	Оскол 67	83	21
7	X10824	Оскол 68	81	20
8	X10825	Оскол 71	79	19
9	X10826	Оскол 72	79	19
10	X10827	Оскол 73	79	19
11	X10828	Оскол 74	79	19
12	X10829	Оскол 76	78	18

Примечание. В изучаемых отложениях для расчета CIA и палеотемпературы использованы образцы с наибольшим количеством терригенной примеси. В качестве критерия принято содержание  $\text{SiO}_2 \geq 5\%$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1\%$ .

Кривая содержания Cu, принятая за палеотемпературную кривую (кривая «А») и скорректированная с учетом значений палеотемпературы обитания ископаемых организмов, подобна кривой значений палеотемпературы, рассчитанных по индексам выветривания («кривая «Б»), рис. 3). Учитывая значения палеотемпературы по индексам выветривания (которые выше приблизительно на 1 °C), проведена коррекция положения палеотемпературной кривой — график сдвинут в сторону более высоких значений (рис. 4) тоже приблизительно на 1 °C (кривая «В»), т.е. для шести климатических циклов были скорректированы значения палеотемпературы. Относительно более теплые эпохи — конец раннего турона (19–22 °C), поздний турон–ранний коньак (19–20 °C) и три фазы потепления в раннем сантоне (19–21 °C). К относительно более холодным эпохам относятся конец раннего турона и средний турон (18,5–19,5 °C), средний коньак–ранний сантон (18,5–19 °C) и еще три эпизода похолодания в раннем сантоне (18,5–19 °C).

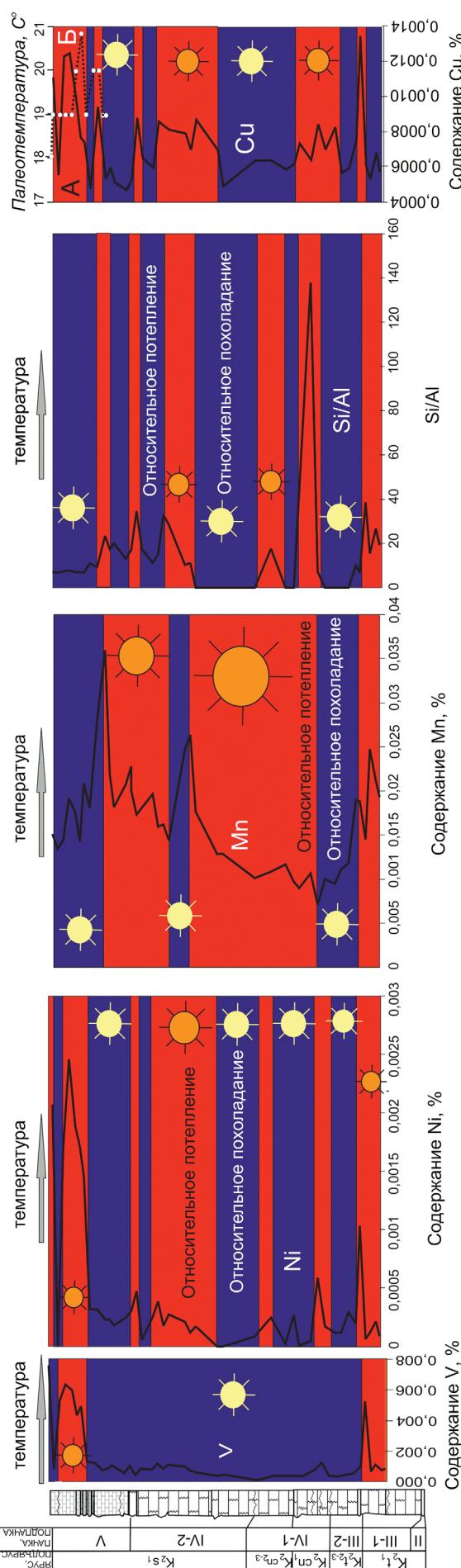


Рис. 3. Вариации палеотемпературы для турон–раннесантонского времени для Воронежской антеклизы, полученные по геохимическим данным: А — палеотемпературная кривая (по содержанию Cu); Б — палеотемпературная кривая для раннесантонского времени (рассчитанная по индексам выветривания)

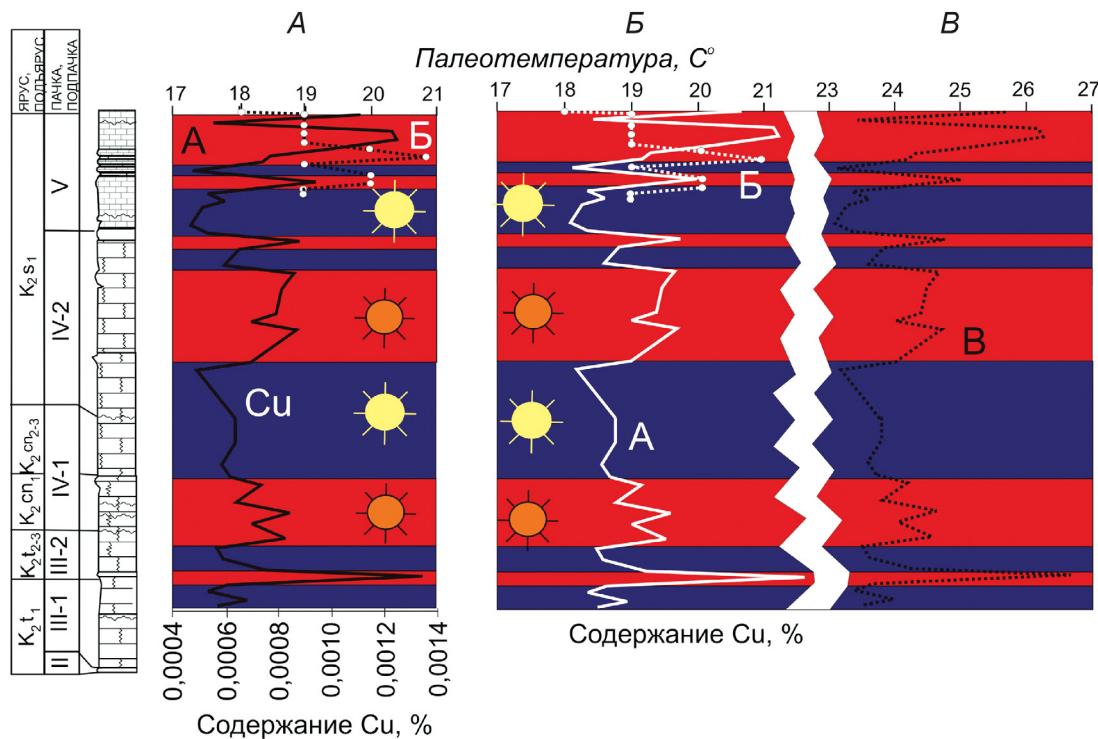


Рис. 4. Палеотемпературные кривые для турон-раннесантонского времени: *А* — скорректированная палеотемпературная кривая для суши (аналог среднегодовой температуры (по содержанию Cu)) с учетом значений палеотемператур по устрицам; *Б* — то же самое, скорректированное с учетом значений палеотемператур, полученных по индексам выветривания; *В* (*В*) — предполагаемая палеотемпературная кривая для поверхностных вод морского бассейна; *А* — скорректированная палеотемпературная кривая (по содержанию Cu); *Б* — палеотемпературная кривая для раннесантонского времени (рассчитанная по индексам выветривания)

Предложена предполагаемая кривая палеотемпературы поверхностных вод (рис. 4, кривая «В»). В условиях позднемеловой талассократии и высокого уровня стояния океана температура морских вод оценивается выше температуры суши приблизительно на 5 °С (при сопоставлении среднегодовой температуры (MAT), среднегодовой температуры воздуха (MAAT) [Burgener, Hyland, Huntington et al., 2019] с температурой поверхностных вод (SST) [O'Brian et al., 2017], например, для кампанской формации Кайпарович (США)). Эти значения не противоречат величинам палеотемпературы Мирового океана для бассейнов умеренных палеоширот в турон-раннесантонское время — 20–25 °С, причем отмечено понижение глобальной температуры в указанном интервале времени [O'Brian et al., 2017].

Вариации влажности климата прослеживаются на кривых Sr, Mg, V, KM, HM и TM (рис. 5). Графики модулей (KM, HM и TM) слабо коррелируют между собой (отдельные их интервалы вообще не коррелируют). Кривые вариаций содержания V, Sr и KM демонстрируют наилучшую корреляцию между собой. В качестве параметра для оценки влажности климата был выбран KM, который обнаруживает прямую корреляцию с распределением ихнотаксонов (площадью биотурбированных пород, максимальным диаметром норок, числом ихнотаксонов), содержанием  $C_{\text{орг}}$  и разрушающим полем остаточной намагниченности насыщения,

определенными ранее [Габдуллин, 2002]. В эпохи гумидизации климата в турон-коньякское время повышалось содержание  $C_{\text{орг.}}$  и разрушающее поле остаточной намагниченности насыщения, появилось больше ихнофоссилий, а в эпохи аридизации — уменьшалось.

В итоге можно выделить два интервала относительно гумидного климата (турон—ранний коньк и вторая половина раннего сантон — время формирования пачки V) и интервал аридного климата (средний коньк—начало раннего сантон, время формирования второй половины подпачки IV-1 и подпачки IV-2).

**Вариации значений палеосолености** прослеживаются на кривой отношения Sr/Ba, которую можно построить только для фрагментов рассматриваемого разреза. Для конца раннего сантонова отмечено локальное понижение солености (отношение Sr/Ba), коррелирующее с уменьшением глубины бассейна. Присутствие иглокожих (помимо ракообразных и пелеципод) в турон-коньякское время и иноцерам и головоногих моллюсков в раннесантонское время свидетельствует о нормальной солености эпиконтинентального морского бассейна, покрывавшего район Воронежской антеклизы.

**Заключение.** Проанализированы вариации температуры, глубины и солености эпиконтинентального бассейна, а также влажности климата в позднемеловое (турон-раннесантонское) время

на примере разреза Воронежской антеклизы — карьера Стойленского ГОКа в г. Старый Оскол (Белгородская область) (рис. 6).

Выделено четыре эвстатических цикла: первый — в туронское, второй — в коньякское, третий и четвертый — в сантонское время. Циклы начинаются с трансгрессивной эпохи (углубление, трансгрессивная система трактов), затем следует эпоха стабилизации глубины (первая половина тракта высокого стояния), а после нее — регрессивная эпоха (вторая половина тракта высокого стояния).

Для туронского времени палеоглубина бассейна оценивается в диапазоне 40–100 м, около 40–50 м в раннем туроне и по мере развития трансгрессии — до 100 м во второй половине турона. Для коньякского времени палеоглубина бассейна также оценивается в диапазоне 40–100 м. Этому интервалу разреза соответствует один эвстатический цикл, палеоглубина составляла около 40–50 м в раннем коньяке и по мере развития трансгрессии увеличилась до 100 м во второй половине коньякского века. В раннесантонское время диапазон палеоглубины не превышал 100 м, а к концу раннего сантонна еще уменьшился. Этому диапазону разреза отвечают два эвстатических цикла.

Выделено шесть климатических циклов, начинающихся с фазы похолодания. Относительно более теплые эпохи — конец раннего турона (19–22 °C), поздний турон–ранний коньяк (19–20 °C) и три фазы потепления в раннем сантоне (19–22 °C). К относительно более холодным эпохам относятся конец раннего турона и средний турон (18,5–19,5 °C), средний коньяк–ранний сантон (18,5–19 °C) и еще три эпизода похолодания в раннем сантоне (18,5–19 °C).

Выделено два интервала относительно гумидного климата (турон–ранний коньяк и вторая половина раннего сантонна — время формирования пачки V) и интервал аридного климата (средний коньяк—начало раннего сантонна, время формирования второй половины подпачки IV-1 и подпачки IV-2).

На протяжении турон–раннесантонского времени эпиконтинентальный морской бассейн, покрывавший район Воронежской антеклизы, характеризовался нормальной соленостью, о чем свидетельствуют находки иглокожих, ракообразных и пелепицопод, живших в турон–коньякское время, а также иноцерам и головоногих моллюсков, обитавших тут в раннесантонское время. Для конца раннего сантонна отмечено и локальное понижение солености (отношение Sr/Ba), связанное с уменьшением глубины бассейна.

**Финансирование.** Исследование выполнено при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы «Математические методы

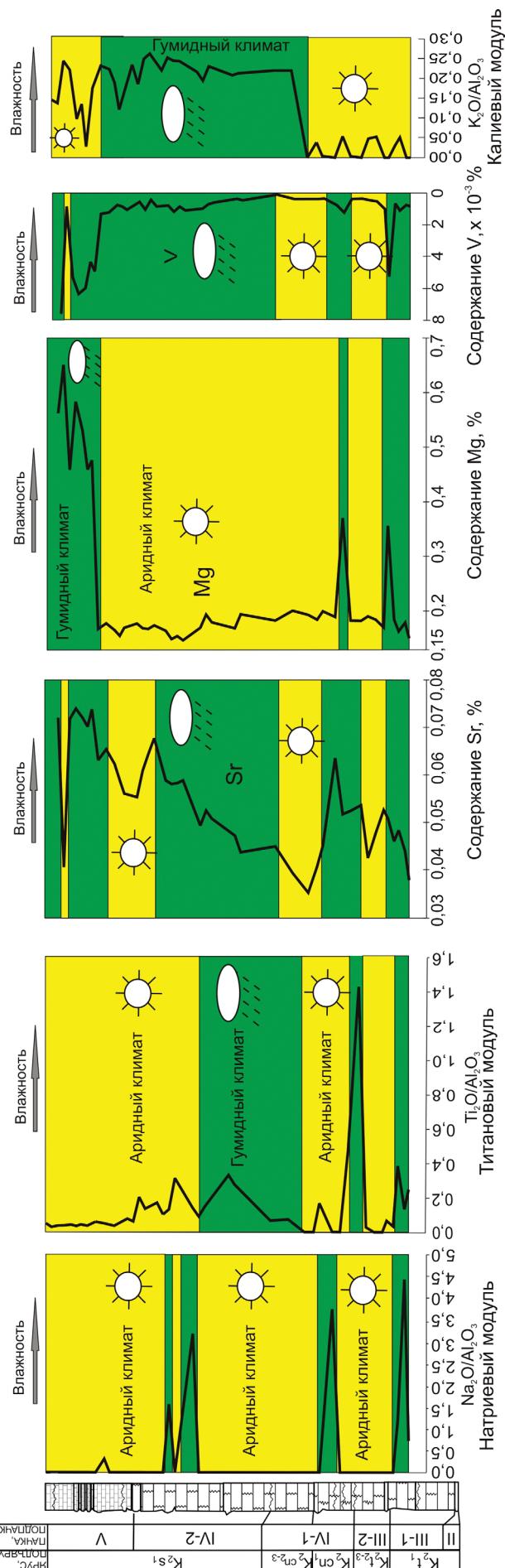


Рис. 5. Изменение типа климата (аридный/гумидный) на исследуемой территории для турон-раннесантонского времени

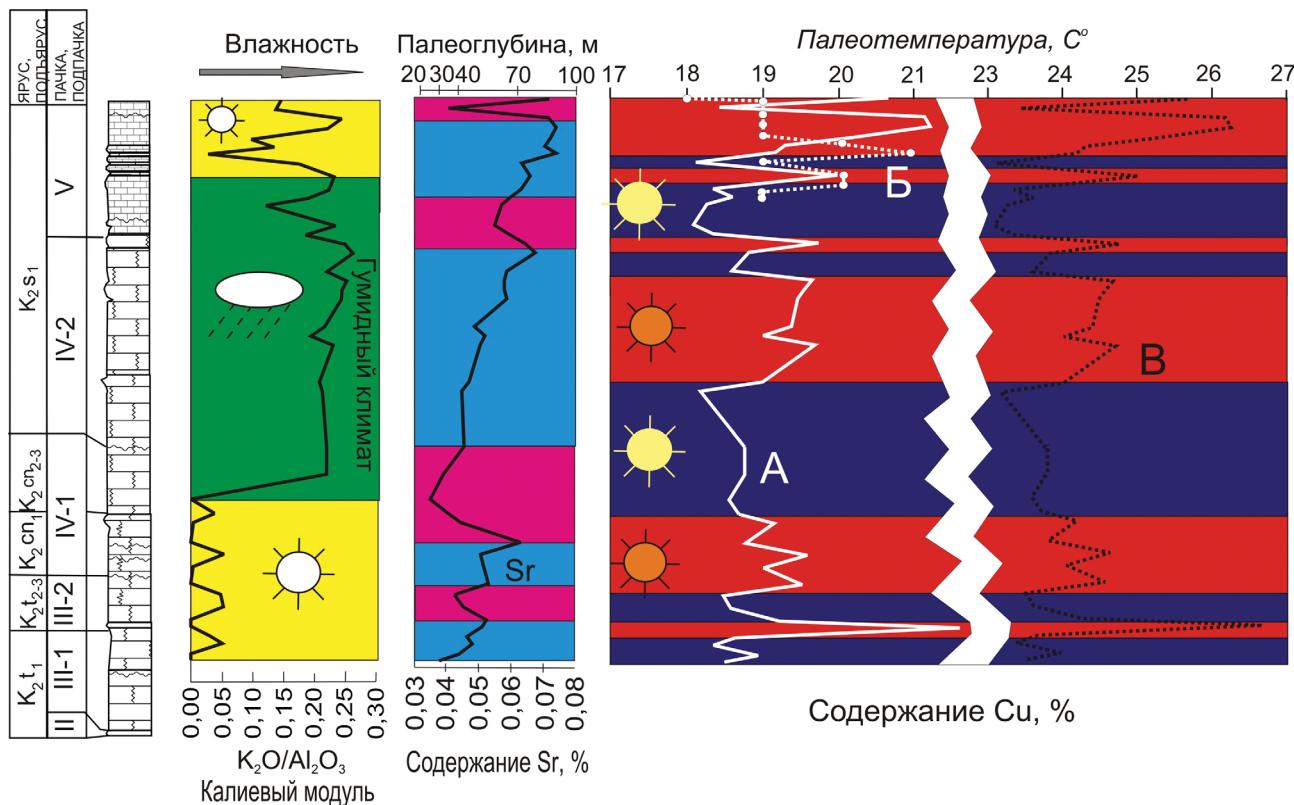


Рис. 6. Вариации палеотемпературы для турон-раннесантонского времени для Воронежской антеклизы, полученные по геохимическим данным: А — скорректированная палеотемпературная кривая для суши (аналог среднегодовой температуры) с учетом значений, полученных по индексам выветривания; скорректированная палеотемпературная кривая (по содержанию Cu), Б — палеотемпературная кривая для раннесантонского времени (рассчитанная по индексам выветривания), В — предполагаемая палеотемпературная кривая для поверхностных вод морского бассейна

анализа сложных систем» (МГУ имени М.В. Ломоносова), Программы деятельности научно-образовательного центра мирового уровня «Рациональ-

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бадулина Н.В., Яковшина Е.В., Габдуллин Р.Р. и др. Литолого-геохимическая характеристика и условия формирования верхнемеловых разрезов Северного Пе-ритетиса // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 2016. Вып. 4–5. С. 136–147.

Габдуллин Р.Р. Ритмичность верхнемеловых отложений Русской плиты, Северо-Западного Кавказа и Юго-Западного Крыма. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2002. 304 с.

Габдуллин Р.Р., Иванов А.В. Ритмичность карбонатного осадконакопления в позднемеловом бассейне юга Воронежской антеклизы (на примере разреза карьера Стойленского горно-обогатительного комбината) // Тр. НИИ Геологии СГУ. Новая сер. 2002. Т. 10. С. 41–55.

Габдуллин Р.Р., Пузик А.Ю., Меренкова С.И. и др. Литолого-геохимическая характеристика и палеоклиматические условия формирования верхнемеловых отложений эпиконтинентального бассейна Русской плиты в районе Ульяновско-Саратовского прогиба // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2021. № 2. С. 20–33.

Енгальчев С.Ю., Панова Е.Г. Геохимия и генезис песчаников восточной части Главного девонского поля на северо-западе Русской плиты // Литосфера. 2001. № 5. С. 16–29.

ное недропользование» на 2019–2024 годы, при поддержке Минобрнауки России (распоряжение Правительства РФ от 30 апреля 2019 г. № 537).

Климат в эпохи крупных биосферных перестроек / Гл. редакторы М.А. Семихатов, Н.М. Чумаков. М.: Наука, 2004. 299 с. (Тр. ГИН РАН; Вып. 550).

Меренкова С.И., Серегина И.Ф., Габдуллин Р.Р. и др. Реконструкция палеосолености и батиметрии Енисейского пролива в восточной части океана Паратетис в сарматское время по геохимическим данным // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2020. № 3. С. 37–46.

Тейс Р.В., Найдин Д.П. Палеотермометрия и изотопный состав кислорода органогенных карбонатов. М.: Наука, 1973. 254 с.

Burgener L., Hyland E., Huntington K.W. et al. Revisiting the equitable climate problem during the Late Cretaceous greenhouse using paleosoil carbonate clumped isotope temperatures from the Campanian of the Western Interior Basin, USA // Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol. 2019. Vol. 516. P. 244–267.

O'Brian C.L., Robinson S.A., Pancost R.D. et al. Cretaceous sea-surface temperature evolution: Constraints from  $\text{TEX}_{86}$  and planktonic foraminiferal oxygen isotopes // Earth Sci. Rev. 2017. Vol. 172. P. 224–247.

Поступила в редакцию 08.12.2020

Поступила с доработки 28.01.2021

Принята к публикации 29.01.2021

УДК 550.372: 552.578.3

**А.О. Хотылев<sup>1</sup>, Е.В. Козлова<sup>2</sup>, В.С. Белохин<sup>3</sup>, А.А. Майоров<sup>4</sup>, Т.Г. Исакова<sup>5</sup>,  
Н.В. Пронина<sup>6</sup>, Г.А. Калмыков<sup>7</sup>, О.В. Хотылев<sup>8</sup>**

## БИТУМЫ КАК ПРИЧИНА ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЗОН НИЗКОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ В ПОРОДАХ ФУНДАМЕНТА ЗАПАДНО-СИБИРСКОЙ ПЛИТЫ

*ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1  
Сколковский институт науки и технологий, 121205, Москва, Большой Бульвар, 30., стр. 1  
Фонд «Национальное интеллектуальное развитие», 119192, Москва, Ломоносовский проспект, 27, корп. 1*  
*Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1  
Skolkovo Institute of Science and Technology, 121205, Moscow, Bolshoy Boulevard, 30, bld. 1  
Foundation «National Intellectual Development», 119192, Moscow, Lomonosovsky prospect, 27, p. 1*

Представлены результаты исследований вещественного состава и физических свойств пород доюрского комплекса Западно-Сибирской плиты. Показано наличие в породах битумов группы антраксолитов и керитов. Мы предполагаем, что битумы образуют палеозалежь позднепалеозойского возраста, преобразованную в условиях апокатагенеза. Пропитка сильно преобразованным органическим веществом приводит к резкому уменьшению удельного электрического сопротивления до значений 1–30 Ом·м, что необходимо учитывать при интерпретации зон низкого сопротивления на каротажных данных.

**Ключевые слова:** удельное электрическое сопротивление, битумы, фундамент, пиролиз Rock-Eval, низкоомные коллекторы, Западная Сибирь.

This article presents the results of studies of the material constitution and physical properties of rocks of foundation of the West Siberian Plate. It is shown that anthraxolite and kerite groups are present in bitumen rocks. We assume that the bitumens create a Late Paleozoic paleo-deposit, transformed under the conditions of apocatagenesis. Impregnation with highly transformed organic matter leads to a significant decrease in electrical resistivity to values of 1–30 Ohm metre, which must be taken into consideration when interpreting low-resistivity zones on log data.

**Key words:** electrical resistivity, bitumen, pre-Jurassic foundation, Rock-Eval pyrolysis, low resistance collectors, Western Siberia.

**Введение.** Необходимость установления причин низкого удельного электрического сопротивления пород возникла при изучении керна метасадочных пород из нескольких скважин одного из месторождений Красноленинского свода в центральной части Западной Сибири, расположенных в 120 км к северо-западу от г. Ханты-Мансийск, на территории Октябрьского и Ханты-Мансийского районов Ханты-Мансийского административного округа — Югры.

При интерпретации кривых геофизических исследований скважин (ГИС), низкоомные интер-

валы были интерпретированы как водонасыщенные трещиноватые или брекчированные участки. Однако подобная интерпретация не подтвердилась исследованиями каменного материала. Керн представлен массивными и слаботрещиноватыми метаморфическими породами, характеризующимися невысокой пористостью и проницаемостью. Очевидно, стоило ожидать, что удельное электрическое сопротивление (УЭС) будет контролироваться в этом случае составом пород. Таким образом, была сформирована цель наших исследований: установление причины низкого удельного электри-

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра региональной геологии и истории Земли, ассистент, канд. геол.-минер. н.; e-mail: akhotylev@gmail.com

<sup>2</sup> Сколковский институт науки и технологий, центр добычи углеводородов, вед. науч. с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: e.kozlova@skoltech.ru

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геофизики горючих ископаемых, науч. с., канд. физ.-мат. н.; e-mail: lordbvc@mail.ru

<sup>4</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра региональной геологии и истории Земли, магистрант; e-mail: alex.yora@gmail.com

<sup>5</sup> Фонд «Национальное интеллектуальное развитие», эксперт; e-mail: t.isakova@oilmsu.ru

<sup>6</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геофизики горючих ископаемых, доцент, канд. геол.-минер. н.; e-mail: nvrgroncl@geol.msu.ru

<sup>7</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геофизики горючих ископаемых, профессор, доктор геол.-минер. н.; e-mail: gera64@mail.ru

<sup>8</sup> Фонд «Национальное интеллектуальное развитие», вед. геолог, канд. геол.-минер. н.; e-mail: hot63@mail.ru

ческого сопротивления пород в восточной части Красноленинского свода.

На сегодняшний день прямой источник информации о строении нефтегазоносных бассейнов — данные изучения кернового материала, полученного в результате бурения. Но часто керн не отбирается или отбирается только фрагментарно, поэтому существенное значение приобретают данные геофизических исследований скважин. По данным геофизического каротажа проводится корреляция пластов, определяются геологические границы, оцениваются водо- и нефтенасыщенность пород, перспективность тех или иных горизонтов с точки зрения нефтедобычи.

Удельное электрическое сопротивление (УЭС) — один из важных геофизических параметров, в осадочных породах сопротивление в комплексе с другими методами (ГК, НК, СП и др.) используется для выделения литотипов, например, карбонатизированных песчаников, глин, плотных известняков или доломитов. Помимо этого, УЭС отражает флюидонасыщение (углеводородами или водными растворами) межзерновых коллекторов, в которых поровый объем заполнен флюидом. Разделение по типу флюида проводится за счет существенно более высокого удельного электрического сопротивления (или низкой проводимости) углеводородов (УВ) по сравнению с минерализованными пластовыми водами. Зоны низкого сопротивления в базовом случае рассматриваются как водонасыщенные пласти, а высокоомные интервалы — как потенциальные нефтенасыщенные зоны. Однако еще в конце 1980-х гг. была выявлена проблема низкоомных межзерновых коллекторов, когда по данным геофизических исследований скважин юрские нефтенасыщенные коллекторы в Западной Сибири принимали за неперспективные водонасыщенные [Мельник, 2018; Гусев, 2016; Ежова, 2006].

На примерах осадочных толщ неоднократно показано, что сопротивление горных пород зависит от ряда факторов. К наиболее распространенным и важным из них относятся:

- количество, характер распределения, состав глинистых минералов;
- особенности диагенетических и катагенетических преобразований пород, наличие низкоомных минералов;
- характер и степень трещиноватости пород;
- тип флюидного заполнения пор и трещин;
- размер пор и их конфигурация;
- структура и текстура пород;
- ориентировка текстур (чаще всего слоистости) пород по отношению к скважине или направлению замера;
- минерализация пластовых вод.

Низкоомные неглинистые фазы, понижающие УЭС, представлены оксидами титана, сульфидами (пирит, пирротин, халькопирит), гидроксидами железосодержащих минералов, крастификацион-

ными хлоритами. Но влияние этих фаз значительно зависит от количества: для пирита нижний предел устанавливается в 5–7% (по разным источникам), при содержании, ниже которого он не оказывает значимого влияния на УЭС. Детально влияние перечисленных выше факторов рассмотрено в работах [Мельник, 2018; Мельник, Ерофеев, 2014; Гусев, 2016; Семенов и др., 2006; Ежова, 2006] и в ссылках в них.

В породах фундамента нефтенасыщение встречается реже, поэтому природа зон низкого сопротивления пород изучена хуже. В метаморфических и метаморфизованных породах поровый коллектор обычно отсутствует, а методы сопротивления отражают преимущественно электрические свойства самих пород и зависят в большей степени от минерального состава и структурно-текстурных особенностей отложений.

Трещинный коллектор, который обычно встречается в породах фундамента, имеет пористость  $<1\%$  и по-разному может выражаться в данных УЭС — это зависит не только от типа флюидонасыщения, но и от свойств и состава вмещающих плотных и нетрещиноватых пород. В этом конкретном случае однозначного решения задачи о типе флюида в трещиноватых коллекторах не существует.

В базовом случае низкоомные зоны в фундаменте рассматриваются как интервалы тектонического брекчирования или участки трещинного коллектора, заполненного минерализованной водой. Первоначально наша гипотеза состояла в том, что появление низкоомных интервалов в изученных скважинах связано с трещиноватостью и водонасыщением, а доля и особенности состава и распределения глинистых минералов (которых обычно в породах фундамента немного) играют меньшую роль.

**Район исследования.** Исследованная площадь расположена в центральной части Красноленинского свода (поднятия) Западно-Сибирской молодой плиты, имеющей сложное и неоднородное строение. В строении Западно-Сибирской плиты выделяют три структурных этажа [Западная Сибирь, 2000; Сурков, Жеро, 1981]:

- складчатый фундамент, включающий в себя осадочные, метаморфические и магматические образования рифейско-палеозойского возраста;
- промежуточный, рифтогенный этаж, сложенный базальтами и риолитами поздней перми и раннего триаса, сменяющимися вверх по разрезу терригенными толщами среднего и верхнего триаса. Стратиграфический объем этого комплекса на территории Западно-Сибирской плиты различен;
- плитный чехол, представленный мезозойско-кайнозойскими, практически недислоцированными осадочными толщами.

Нижние два структурных этажа — доюрское основание, или доюрский комплекс плиты, нижний этаж отдельно — фундамент, второй (проме-

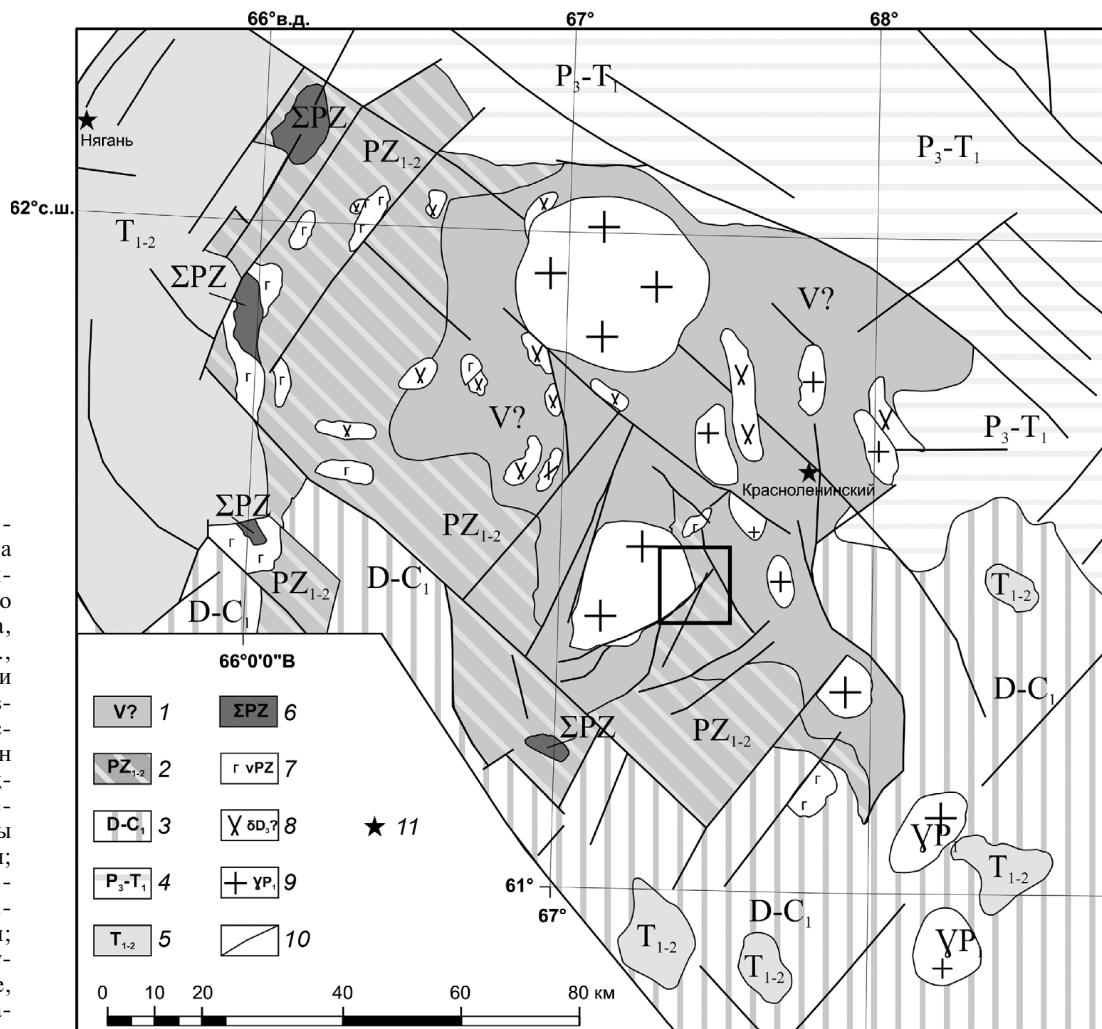


Рис. 1. Геологическая карта-схема строения фундамента Красноленинского свода по [Шадрина, 2018; Иванов и др., 2016], с авторскими дополнениями и изменениями. Район исследований показан квадратом: 1 — вендские (?) нижнепалеозойские кварциты и слюдяные сланцы; 2 — нижне-среднепалеозойские метатерригенные толщи; 3 — девон-каменноугольные терригенные, карбонатные и вулканогенные комплексы; 4 — верхнепермская—нижнетриасовая вулканогенная рогожниковская толща; 5 — нижне-среднетриасовые вулканиты туринской серии; 6 — тела палеозойских ультрабазитов; 7 — тела палеозойских габбро и долеритов; 8 — тела позднедевонских (?) диоритов; 9 — массивы гранитов и гранодиоритов нижнепермского комплекса; 10 — разрывные нарушения; 11 — населенные пункты

жуточный) этаж — переходный комплекс между складчатым фундаментом и недеформированными толщами осадочного чехла.

В северо-восточной части фундамента Красноленинского свода развиты поднедокембрийские метаморфические толщи [Шадрина, 2018], представленные кварцитами и биотит-мусковит-кварцевыми сланцами (рис. 1). Южную и западную части слагают слабометаморфизованные терригенно-осадочные мионитизированные толщи, представленные метапесчаниками, метаалевролитами и в меньшей степени серицит-гидрослюдистыми сланцами. Западнее, в районе Ем-Еговской вершины, по нашим данным, в этих терригенно-осадочных толщах фиксируются пачки вулканитов контрастного состава. Южнее, в Южно-Елизаровском прогибе также описаны терригенно-вулканогенные образования. Возраст всех этих терригенно-осадочных и терригенно-вулканогенных толщ по немногочисленным фаунистическим находкам принимается как девонско-каменноугольный [Тугарева и др., 2018; Бочкарев, Брехунцов, 2015; Чувашов, 2009]. Перечисленные осадочные

и метаморфические толщи интрудированы несколькими крупными гранит-гранодиоритовыми массивами раннепермского возраста [Иванов и др., 2018; Федоров и др., 2006], а на Ем-Еговской вершине — мелкими интрузиями, предположительно, позднедевонского возраста [Хотылев и др., 2021]. С северо-запада и северо-востока Красноленинский свод ограничен Южно-Бобриковским мегапрогибом, а также Елизаровским прогибом и Рогожниковским валом соответственно, в которых развиты триасовые и пермско-триасовые вулканогенные комплексы [Шадрина, Кондаков, 2014; Бочкарев и др., 2013].

**Материалы и методы исследований.** Так как основной нашей задачей было установление, каким из параметров породы контролируется УЭС, то, чтобы показать связь УЭС горной породы с ее составом и структурно-текстурными особенностями, использованы данные о минеральном составе пород, фильтрационно-емкостных свойствах, а также информация о количестве и состоянии органического вещества (ОВ), которое было обнаружено в этих породах.

Для определения минерального состава пород изучены шлифы и проведен рентгенофазовый анализ (РФА, 63 обр.). На цилиндрических образцах замерено электрическое сопротивление нескольких типов: УЭС образцов, на 100% насыщенных водой с минерализацией 17 г/л (109 обр.); определено УЭС при остаточном водонасыщении (89 обр.); сопротивление образцов, высущенных при 80 °C на протяжении 14 сут. (29 обр.). Для оценки пористости и проницаемости использованы значения коэффициентов пористости ( $K_n$ , 114 обр.) и проницаемости с поправкой Клинкенберга ( $K_{np}$ , 85 обр.), полученные газоволюметрическим методом. Количество органического вещества подсчитано по данным пиролиза Rock-Eval, для корреляций использован параметр TOC (total organic carbon), отражающий количество органического углерода ( $C_{opr}$ ) в породе в вес.% (37 обр.).

Наиболее полный комплекс исследований выполнен на образцах из двух скважин (скв. А и В) — РФА, УЭС, пиролиз, изучение шлифов, определение пористости и проницаемости. Кроме того, были использованы данные об УЭС, минеральном составе и фильтрационно-емкостных свойствах ряда образцов из скважин, расположенных в этом же районе.

Минеральный состав пород был определен рентгенофазовым методом на приборе ДРОН-3М на кафедре нефтегазовой седиментологии и морской геологии МГУ имени М.В. Ломоносова (аналитик В.Л. Косоруков)

Измерение пористости ( $K_n$ ) и проницаемости ( $K_{np}$ ) образцов проводилось газоволюметрическим методом на аппаратуре АР-608 в лабораторных условиях (давление обжима 500 PCI), в качестве рабочего флюида использовался азот.

Измерение удельного электрического сопротивления образцов проводилось согласно ГОСТ

25494-82 на аппаратуре «ПетроОм» (Экогеоспром, Россия). Образцы зажимали кернодержателем при одинаковом для всех образцов давлении. При измерении УЭС на сухих образцах не применялись вспомогательные прокладки между образцом и электродами. При измерении полностью или частично насыщенных образцов использовали прокладки из фильтровальной бумаги, смоченные минерализованной водой (минерализация соответствовала минерализации насыщения образцов — 17 г/л).

Создание остаточной водонасыщенности осуществлялось методом полупроницаемой мембранны на установке группового капилляриметра. Этот подход, в отличие от метода центрифугирования, позволяет сохранить образцы.

Общая схема работы с образцами содержала следующие этапы:

- 1) выбуривание, торцевание, промывка и сушка (при 102 °C до постоянного веса);
- 2) измерение пористости и проницаемости по газу;
- 3) насыщение образца минерализованной водой (минерализация 17 г/л);
- 4) измерение УЭС насыщенного образца;
- 5) создание остаточного насыщения образца методом полупроницаемой мембранны;
- 6) оценка коэффициента остаточного водонасыщения весовым методом;
- 7) измерение УЭС на образцах при остаточном насыщении;
- 8) сушка образцов в течение 14 сут при 80 °C;
- 9) измерение УЭС сухих образцов.

Весь цикл описанных измерений проводился в лаборатории кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых МГУ имени М.В. Ломоносова. Результаты определения УЭС и фильтрационно-емкостных свойств для наиболее представительных образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения УЭС и фильтрационно-емкостных свойств для пород Красноленинского свода по нашим данным

Параметр	Значение	Метаалевролиты, скв. 1А, 2В	Метапесчаники, скв. 1А, 2В	Гранодиориты	Серицит-кварцевые сланцы	Сланцы серицит-гидрослюдисто-кварцевые
Количество, <i>n</i>		14	7	29	11	19
$УЭС_{100\%}$ , $Ом\cdotм$	ср	25	302	282	397	263
	мин	0,2	67	55	202	76
	макс	60	849	967	862	560
$УЭС_{об}$ , $Ом\cdotм$	ср	34	842	4029	2121	3927
	мин	0,0005	100	111	352	377
	макс	85	1713	19000	3940	18675
$K_n$	ср	2,557	0,454	1,92	1,03	1,25
	мин	0,62	0,02	0,657	0,302	0,314
	макс	8,136	1,748	5,302	2,249	3,067
$K_{np}$ , $мД$	ср	0,048	0,054	—	0,086	0,024
	мин	0,001	0,001	—	0,001	0,001
	макс	0,551	0,106	—	0,611	0,261

Примечания.  $УЭС_{100\%}$  — сопротивление при 100%-ной водонасыщенности,  $УЭС_{об}$  — сопротивление при остаточной водонасыщенности,  $K_n$  — коэффициент пористости,  $K_{np}$  — коэффициент проницаемости.

Характеристика органического вещества в изученных породах получена методом пиролиза Рок-Эвал на приборах Rock-Eval-6 («Vincitechnology», Франция) и рабочей станции HAWK («Wildcattechnology», США) по стандартным температурным программам *bulk rock* и *reservoir* [Козлова и др., 2015; Lafargue et al., 1994; Лопатин, Емец, 1987]. Количество органического углерода (TOC) определяли в породе по количеству термодесорбированных УВ ( $S_0$  — газообразные,  $S_1$  — легкие нефтяные,  $S_{2a}$  — тяжелые нефтяные,  $S_{2b}$  — асфальтены и продукты крекинга керогена [Баталин, Вафина, 2013]) и выделению  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  при нагревании и сжигании ( $S_3$  и  $S_4$ ). Для разделения легкой и тяжелой нефтяных частей использовались температурные диапазоны программы РЕЗЕРВУАР. Для разделения асфальтенов и продуктов крекинга керогена для нескольких образцов проведена экстракция хлороформом в аппарате Сокслета, а также повторный пиролиз (табл. 2). Определение элементного состава органического вещества (CHN) выполнено на приборе ЛЕКО (элементный анализатор CHNS 260, производитель LECO, США). Исследования проводились в Центре добычи углеводородов Сколковского института науки и технологий, результаты исследований приведены в табл. 3.

Для уточнения состава органического вещества на прозрачно-полированном шлифе была проведена рамановская спектроскопия. Спектры комбинационного рассеяния получены на автоматическом рамановском спектрометре XPlora («HoribaScientific», Япония), совмещенном с конфокальным микроскопом (геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, лаборатория локальных методов исследования вещества, аналитик В.Д. Щербаков), при возбуждающем излучении с длиной волны 532 нм и мощностью  $\sim 12$  мВт. Регистрация проведена в диапазоне 100–3900  $\text{cm}^{-1}$ , при параметрах, дающих спектральное разрешение около 1  $\text{cm}^{-1}$ .

**Результаты исследований и их обсуждение.** Нами изучены породы доюрского комплекса, вскрытые скважинами А и В в центральной части Каменной вершины, которые, предположительно, относятся к терригенно-осадочным породам девонско-каменноугольного возраста. Как указано выше, для образцов из этих пород измерены УЭС, фильтрационно-емкостные свойства, определен минеральный состав и проведены пиролитические исследования.

**Литологическая характеристика пород.** В скважине А вскрыты в верхней части (интервал 2278,0–2289,5 м) светло-коричневые, бежевые метапесчаники мелко-тонкозернистые, рассланцованые, с просечками кальцита, доломита и птигматитовыми прожилками черного кварца. В метапесчаниках присутствуют пачки темно-серых до черных кварц-серицитовых углеводистых сланцев мощностью до 30 см.

В нижней части (интервал 2385–2395 м) метапесчаники представлены только единичными пачками мощностью до 20 см, а преобладают плотные темно-серые тонкослоистые тектонизированные метаалевролиты (рис. 2, *a*, *б*). Породы пронизаны многочисленными жилами кварца, разлинованы, с плойчатыми текстурами, угол падения сланцеватости меняется от 50 до 90° (горизонтальная) к оси керна.

Породы фундамента со структурным несогласием перекрыты юрскими грубообломочными конгломератами с песчаным матриксом и карбонатным цементом. Ниже контакта развиты процессы выветривания: выветрение, трещиноватость, дезинтеграция пород фундамента, развитие оксидов железа, образование каверн с кварцем.

Метапесчаники тонко- и мелкозернистые, плохо окатанные, преимущественно кварцевые со слюдисто-кварцевым тонкозернистым цементом. Текстура неслоистая, часто брекчевая, тектонизированная. Обломки представлены угловатыми зернами кварца с волнистым и блоковым погасанием (0,1–0,3 мм, 15–20%), с единичными обломками плагиоклазов близкого размера и фрагментами микрокварцитов. Обломочный компонент содержится в матриксе, сложенном тонкими обломками кварца (0,08–0,02 мм, 30–40% породы), листочками серицита и гидрослюды (0,04–0,08 мм, 10–15%), единичными листочками мусковита (до 0,16 мм). В породе развиты неровные, линзовидные, заливистые, с раздувами прожилки гранулированного кварца и мелкокристаллического кальцита мощностью 0,1–1 мм в количестве до 5–8% (рис. 2, *в*, *г*). Отмечены ромбические порфиробласти пирита размером до 1–1,2 мм. ОВ тонкое пылевидное или в виде мелких просечек (не более 0,1%).

Метаалевролиты фактически представляют собой тонкоплосчатые лепидо-гранобластовые тонко-микрокристаллические серицит-кварцевые сланцы, пропитанные черным изотропным ОВ. Текстура пород линзовидная, плойчатая, микроскладчатая, осложнена отдельными изолированными выделениями кварца, которые создают порфиробластовую или даже почти редкоочковую структуру. Породы сложены листочками серицита размером  $<0,005$  мм (до 70–75%) и кристаллами гранобластового кварца (до 15%), который слагает линзовидные скопления размером 0,5–5 мм (рис. 2, *а*, *б*). Полосчатость породы обусловлена наличием линз светлого кварца и полосами, обогащенными черным ОВ. Мощность таких полос до 0,5 мм, они составляют до 40% породы, но видимых отличий в минеральном составе (кроме ОВ) в них нет.

ОВ представлено многочисленными просечками и прожилками линзовидной формы мощностью 0,01–0,05 мм, протяженностью 0,5–6 мм и более, ориентированными вдоль сланцеватости и по птиг-

Таблица 2

## Данные пиролитических исследований

№ образца	Глубина, м	Литология	$S_1 + S_{2a}$ масла и смолы, мг/г	$S_{2b}$ асфальтены и продукты крекинга керогена, мг/г	$S_3$ , мг $CO_2/g$ породы	$T_{max}$ , °C	TOC, %	$H_I$ , мг УВ/г TOC	$O_I$ , мг $CO_2/g$ TOC	PC, вес. %	$RC$ , вес. %	CC, %	NSO, мг/г	Битум, мг/г породы
13A	2278,06	метапесчаники тонкозернистые	0,11	0	0,08	—	0,1	90	80	0,01	0,09	0,7	1	1,11
1A	2280,07	метаалевролиты	1,17	0,57	0,16	—	0,33	258	48	0,16	0,17	8,69	2,46	3,63
14A	2280,27	метаалевролиты	1,79	0,88	0,05	415	0,4	250	12	0,23	0,17	7,53	2,77	4,56
15A	2285,63	метапесчаники	0,05	0,03	0,03	—	0,11	36	27	0,02	0,09	0,25	1,03	1,08
16A	2288,8	метапесчаники	0,03	0,02	0,05	—	0,21	10	24	0,01	0,2	0,32	2,24	2,27
17A	2289,01	метапесчаники грубозернистые	0,02	0,01	0,04	—	0,23	9	17	0	0,23	0,05	2,57	2,59
2A	2289,08	метапесчаники	0,03	0,01	0,07	—	0,04	50	175	0,02	0,02	0,93	0,24	0,26
18A	2294,7	метаалевролиты	0,05	0,02	0,04	—	0,06	67	67	0,01	0,05	0,33	0,58	0,63
19A	2297,23	метапесчаники	0,46	0,22	0,01	486	0,33	118	3	0,07	0,26	1,36	3,11	3,57
4A	2385,2	метаалевролиты	0,05	0	0,03	—	1,7	1	2	0,04	1,66	0,26	18,44	18,49
3A	2385,26	метаалевролиты углеродистые	0	0,01	0,04	487	0,31	3	13	0	0,31	0,07	3,45	3,45
5A	2385,8	метапесчаники среднезернистые	0	0,02	0,04	486	0,35	6	11	0,01	0,34	0,13	3,8	3,8
6A	2385,9	метаалевролиты	0,05	0	0,02	—	1,67	1	1	0,02	1,65	0,62	18,33	18,38
7A	2386,26	метаалевролиты	0,05	0	0,02	—	0,81	4	2	0,01	0,8	0,23	8,89	8,94
8A	2387,85	метаалевролиты	0	0	0,01	—	0,15	0	7	0,01	0,14	0,14	1,56	1,56
9A	2388,35	метаалевролиты углеродистые	0,03	0	0,02	—	0,77	1	3	0,01	0,76	0,08	8,44	8,47
10A	2389,7	метапесчаники	0	0,01	0	494	0,4	2	0	0,01	0,39	0,2	4,34	4,34
11A	2390,79	метаалевролиты	0,02	0	0	—	0,4	2	0	0,01	0,39	0,14	4,33	4,35
12A	2391,56	метаалевролиты	0,01	0	0	—	0,35	0	0	0,02	0,33	0,08	3,67	3,68
1B	2369,37	метаалевролиты углеродистые	0,03	0,02	0,18	—	0,15	13	120	0,01	0,14	3,46	1,57	1,61
2B	2372,73	метаалевролиты	0,04	0,02	0,06	—	0,6	5	10	0,01	0,59	0,13	6,58	6,62
3B	2372,75	метаалевролиты	0,31	0,16	0,25	—	0,88	28	28	0,05	0,83	5,68	9,38	9,69
4B	2373,11	метаалевролиты углеродистые	0,18	0,09	0,06	—	0,5	22	12	0,02	0,48	0,51	5,42	5,6
5B	2374,4	метаалевролиты углеродистые	1,09	0,54	0,07	454	4,71	18	1	0,14	4,57	0,05	51,32	52,41
6B	2374,73	метаалевролиты углеродистые	0,82	0,41	0,04	—	2,89	20	1	0,1	2,79	0,06	31,41	32,23
7B	2376,04	метаалевролиты углеродистые	1,59	0,78	0,13	—	1,73	103	8	0,2	1,53	0,12	17,78	19,37
8B	2376,48	метаалевролиты углеродистые	0,23	0,11	0,03	—	0,75	19	4	0,03	0,72	0,02	8,11	8,34
9B	2376,55	метаалевролиты	0,05	0,02	0,02	—	0,11	27	18	0,01	0,1	0,02	1,13	1,18
10B	2377,63	метаалевролиты	0,24	0,12	0,01	—	0,33	42	3	0,03	0,3	0,02	3,45	3,69
1B	2408,08	метаалевролиты углеродистые	0,31	0,15	0,1	—	1,76	13	6	0,04	1,72	0,15	19,26	19,57
12B	2408,73	метаалевролиты	0,22	0,11	0	—	1,73	10	0	0,04	1,69	0,24	18,89	19,11
13B	2409,72	метаалевролиты	0,18	0,09	0,02	446	1,51	10	1	0,02	1,49	0,17	16,64	16,83
14B	2409,93	метаалевролиты углеродистые	0,33	0,16	0,06	447	2,52	11	2	0,04	2,48	0,2	27,72	28,05

Примечания. TOC — органический углерод, PC — пиролизуемый углерод, RC — остаточный углерод, CC — минеральный углерод. Образцы 1A–13A — из скв. 1A, образцы 1B–14B — из скв. 2B.

Таблица 3

Значения фильтрационно-емкостных свойств и УЭС изученных пород

Номер образца	Скважина	Глубина, м	$K_{\pi}$	$K_{\text{пр}}$ , мД	УЭС <sub>100%</sub> , Ом·м	УЭС <sub>ов</sub> , Ом·м	УЭС <sub>сух</sub> , Ом·м
1A	1A	2280,07	8,136	0,067	59,8391	161,52	542033,3
2A	1A	2289,08	1,748	0,041	172,4877	611,5773	1696800
3A	1A	2385,26	0,357	0,008	0,91	9,8833	1,227823
4A	1A	2385,2	0,365	0,106	0,792	8,2402	10,605
5A	1A	2385,8	0,28	0	67,7004	100,8948	123,9607
6A	1A	2385,9	0,289	0,001	0,2915	2,2445	1,649667
7A	1A	2386,26	0,259	0	0,2083	2,5953	1,649667
8A	1A	2387,85	0,214	0,001	781,1484	2955,29	131973,3
9A	1A	2388,35	0,341	0,024	9,7357	12,3104	13,90433
10A	1A	2389,7	0,365	0	80,6672	235,8468	136,6867
11A	1A	2390,79	0,281	0,001	849,7288	1713,427	1508267
12A	1A	2391,56	0,367	0,064	106,1032	117,968	148,47
1B	2B	2369,37	3,141	0,005	46,1951	74,6576	471333,3
2B	2B	2372,73	6,357	0,015	31,7647	45,6978	1767500
3B	2B	2372,75	2,285	0,003	—	4,3074	8,8375
4B	2B	2373,11	3,364	0,015	—	12,0792	16,16673
5B	2B	2374,4	4,636	0,004	20,1	0,0004	0,542033
6B	2B	2374,73	0,62	0	45	0,1012	0,8484
7B	2B	2376,04	4,557	0,005	—	0,4356	1,178333
8B	2B	2376,48	3,031	0,001	—	6,3657	5,773833
9B	2B	2376,55	2,996	0,003	43,3048	68,3845	106050
10B	2B	2377,63	4,858	0,007	48,6233	85,0124	54203,33
11B	2B	2408,08	0,576	0,002	38	0,0005	7,871267
12B	2B	2408,73	0,678	0,002	—	0,4674	3,417167
13B	2B	2409,72	0,62	0,008	1,94	4,0874	5,255367

Примечания.  $K_{\pi}$  — коэффициент пористости,  $K_{\text{пр}}$  — коэффициент проницаемости, УЭС<sub>100%</sub> — сопротивление 100%-но водонасыщенных образцов, УЭС<sub>ов</sub> — сопротивление образцов при остаточной водонасыщенности, УЭС<sub>сух</sub> — сопротивление высушенных образцов.

матитовыми прожилками вкrest к сланцеватости, визуально оно составляет от 1–2 до 10–12%.

Породы, вскрытые скважиной В, во всем изученном интервале (2372–2412 м) представлены милонитизированными тонкозернистыми терригеническими образованиями: метапесчаниками, метаалевролитами и метааргиллитами. Преобладают метаалевролиты тонкозернистые гранолепидобластовые, неотчетливо полосчатые до сланцеватых.

Текстура сильно зависит от степени милонитизации и варьирует от однородной, очень неотчетливо полосчатой до сланцеватой, линзовидно-полосчатой. Широко развита плойчатость, иногда встречаются кварцевые прожилки малой мощности, деформированные в птигматитовые складки. Породы смяты в складки, что хорошо заметно в изменении угла сланцеватости к оси керна от 90° (горизонтальная) до 40°.

Породы фундамента со структурным несогласием перекрыты разнообломочными конгломератами и галечниками юрского возраста. Под контактом отмечено развитие коры выветривания, что выражено в выветрелении пород и интенсивной трещиноватости.

Породы фундамента однородны по составу, сложены агрегатом гранобластового кварца (размер кристаллов 0,008–0,05 мм) и листочков серицита и гидрослюд (0,008–0,04 мм) (рис. 2, д, е). Фиксируются выделения серовато-зеленого хлорита, который образует лепидобластовые гнезда размером не более 0,1–0,15 мм. Среди акцессорных минералов присутствует немногочисленный пирит, образующий ксеноморфные просечки вдоль сланцеватости длиной не более 0,5 мм. Доля минералов варьирует: кварц составляет от 20–22 до 50–55%, слюды от 10–15 до 50%, хлорит от 1–2 до 10–15%, пирит не более 1–3%. Эти колебания обусловливают изменения по разрезу от тонкозернистых кварцевых метапесчаников с серицитом до метаалевролитов и в единичных случаях почти бескварцевых серицит-гидрослюдистых сланцев (метааргиллиты).

Породы неравномерно насыщены черным изотропным ОВ, доля которого в шлифах оценивается от 0,1 до 35–40% (свыше 1/2 поля зрения непрозрачно). Интервалы, насыщенные ОВ, характеризуются наиболее интенсивным развитием сланцеватости и линзовидно-полосчатых текстур, из всего изученного интервала (13 м) на такие

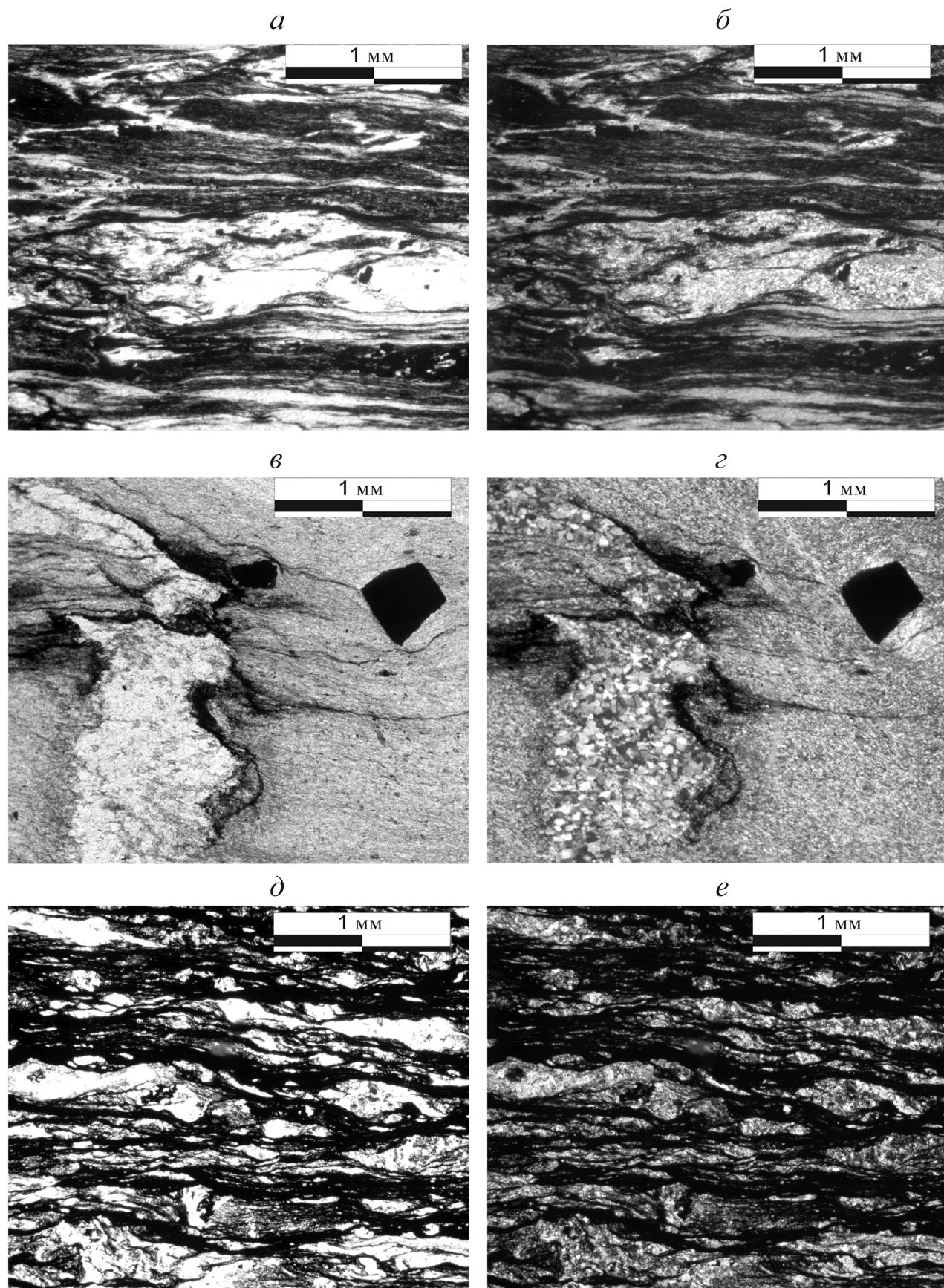


Рис. 2. Фото шлифов изученных пород: *а, б* — алевролиты песчанистые с линзами гранобластового кварца, пропитанные черным ОВ, образец 4А, скв. А; *в, г* — тонкозернистые серицит-кварцевые песчаники с птигматитовым прожилком гранобластового кварца и крупным ромбическим кристаллом пирита, образец 8А, скв. А; *д, е* — мильтонитизированные, линзовидно-полосчатые песчанистые серицит-кварцевые алевролиты, с просечками и прожилками черного ОВ, образец 5В, скв. В; *а, в, г* — без анализатора, *б, г, е* — с анализатором

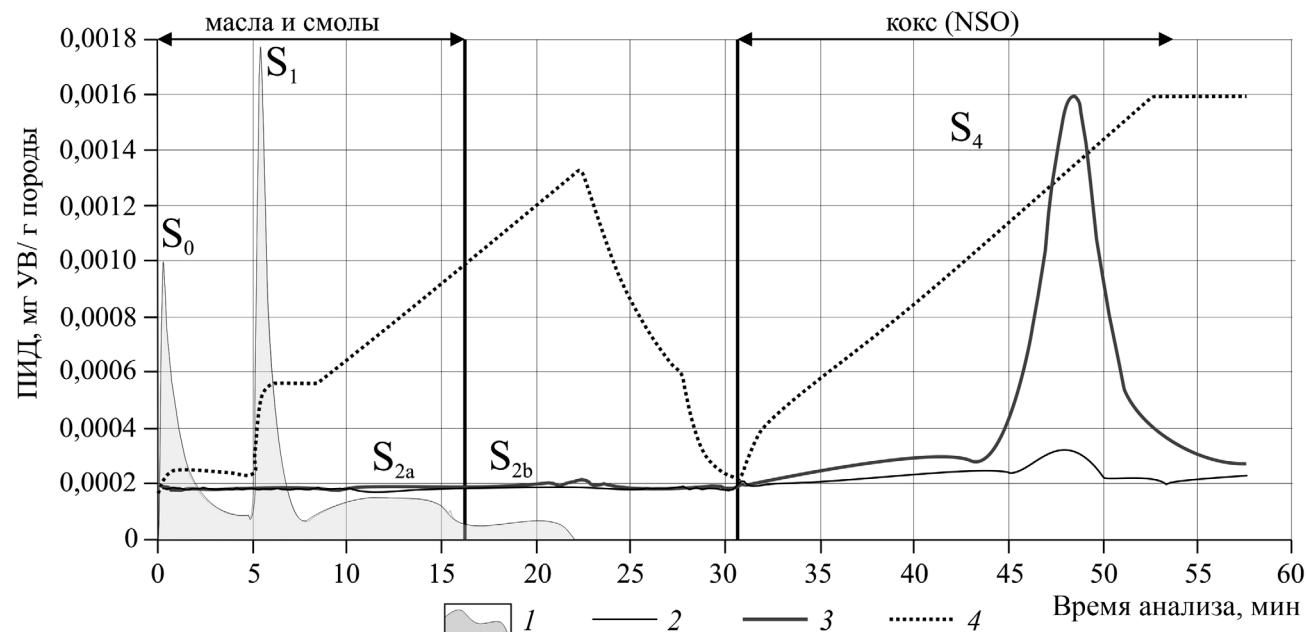


Рис. 3. Пример пирограммы образца из скв. А, глубина 2388,35 м, обр. 9А: 1 — ПИД (пламенно-ионизационный детектор); 2 — ИК  $\text{CO}_2$ ; 3 — ИК СО; 4 — температура печи

углеродистые, насыщенные ОВ разности приходится 50%.

Кроме того, были измерены физические свойства (УЭС,  $K_{\text{п}}$ ,  $K_{\text{пр}}$ ) следующих метаосадочных и магматических пород фундамента из нескольких скважин Красноленинского свода (табл. 1):

- серицит-кварцевые сланцы с мусковитом и биотитом, хлоритом и турмалином мелко-тонкокристаллические, лепидогранобластовые, тонкополосчатые (11 образцов);
- гранодиориты средне-мелкокристаллические, массивные (29 образцов);
- сланцы серицит-гидрослюдисто-кварцевые гранолепидобластовые, тонкокристаллические, тонкополосчатые, плойчатые (19 образцов).

Эти породы не содержат ОВ, поэтому пиролитические исследования на них не проводились.

**Физические свойства пород.** Сопротивление водонасыщенных образцов (100% насыщения) метапесчаников, серицит-кварцевых сланцев, серицит-гидрослюдисто-кварцевых сланцев Красноленинского свода близкое и колеблется от 260 до 850 Ом·м. Близкими значениями характеризуются и гранодиориты, УЭС<sub>100%</sub> которых составляет 280–967 Ом·м. Для кварцитов отмечены несколько большие значения УЭС<sub>100%</sub> — от 977 до 7077 Ом·м. Метаалевролиты характеризуются самыми низкими значениями сопротивления из всех изученных пород: от 25 до 60 Ом·м при 100% водонасыщении.

Однако метаалевролиты и метапесчаники из скважин А и В обладают существенно более низким удельным электрическим сопротивлением при остаточном водонасыщении, чем все прочие породы (табл. 1).

Породы доюрского комплекса характеризуются более низкими значениями пористости и

проницаемости по сравнению с породами осадочного чехла. У метаосадочных пород значения коэффициента пористости колеблются в интервале от 0,2 до 3–5 и в среднем составляют 1–2%. Метаалевролиты отличаются несколько большей пористостью со значениями  $K_{\text{п}}$  до 8,1%. Гранодиориты характеризуются близкими к метаосадочным образованиям значениями  $K_{\text{п}}$  и варьируют от 1,9 до 5,3%.

Проницаемость метаморфических пород весьма низкая, значения коэффициента проницаемости у всех изученных образцов не превышают 0,62 мД, в среднем составляют 0,05–0,1%.

**Состав органического вещества.** Для оценки состава ОВ проанализирована коллекция, состоящая из 34 образцов из двух скважин (табл. 2).

Для образцов из скважины А получены разные характеристики для песчанистых и алевритистых разностей. В песчаниках фиксируются наиболее низкие значения ТОС — до 0,4 вес.% (в среднем 0,26 вес.%), при этом из основной массы выделяется очень малое количество УВ (<0,1 мг УВ/г породы). Однако в карбонатизированных разностях песчаников количество  $S_1+S_2$  достигает 2,76 мг УВ/г породы. Столь значительное остаточное количество  $C_{\text{орг}}$  в песчаниках свидетельствует о сохранении в них миграционных УВ, а  $S_2$  относится преимущественно к тяжелым углеводородным соединениям, выкипающим при высокой температуре.

В темно-серых метаалевролитах гораздо больше органического углерода, его количество достигает 1,67 вес.%, но в основном за счет непиролизуемого, остаточного углерода, определяемого на стадии окисления пиролитического анализа (рис. 3). Из-за низкой концентрации УВ

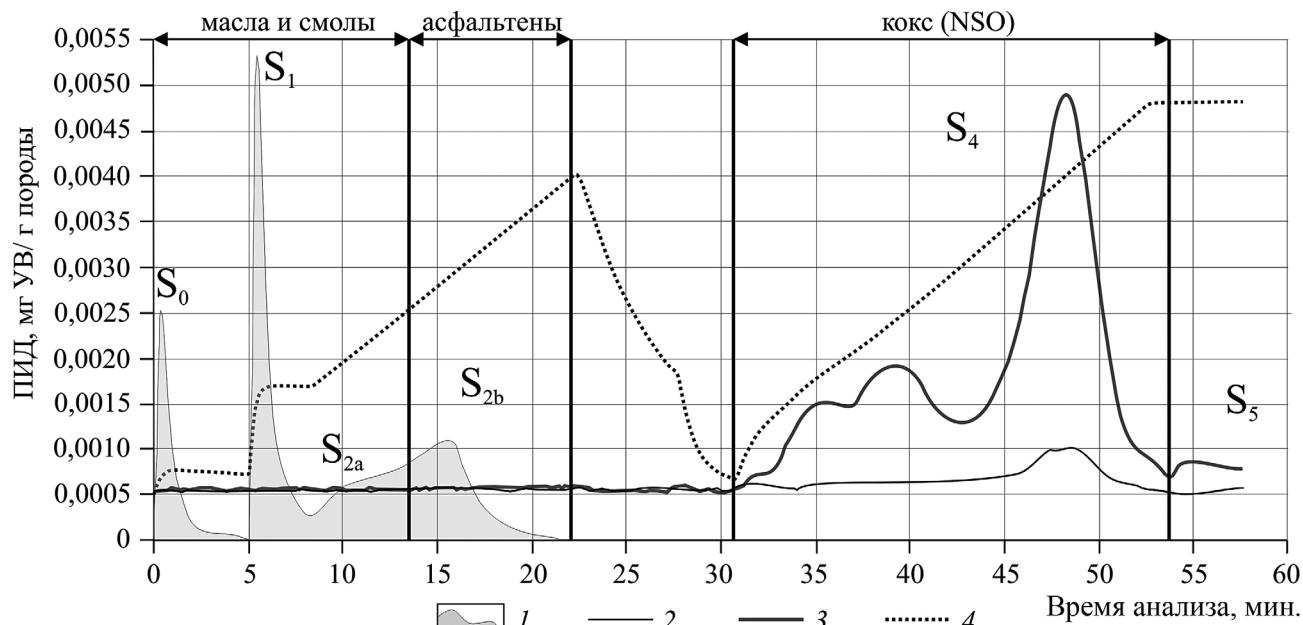


Рис. 4. Пример пирограммы образца из скв. В, глубина 2374,73 м, обр. 6В: 1 — ПИД (пламенно-ионизационный детектор); 2 — ИК  $\text{CO}_2$ ; 3 — ИК  $\text{CO}$ ; 4 — температура печи

не удается корректно определить температуру пика  $S_2$ , которая в этом случае будет определять температуру плавления тяжелой нефтяной фракции (предположительно асфальтенов). Но для сравнения с образцами из второй скважины в табл. 2 мы привели несколько значений, которые составляют диапазон 486–494 °C  $T_{\max}$ .

Среди образцов из скважины В пиролизом были исследованы только углеродистые метаалевролиты. Содержание ТОС здесь гораздо выше, варьирует от 0,11 до 4,71, в среднем составляет 1,44 вес.%. Соответственно, содержание ТОС увеличивается и количество пиролизуемых углеводородов достигает 2,37 мг УВ/г породы ( $S_1 + S_2$ ) (табл. 2). На пирограммах также видно, что среди

УВ преобладают масла, смолисто-асфальтеновые компоненты детектируются двойными пиками  $S_{2a}$  и  $S_{2b}$  (рис. 4) [Баталин, Вафина, 2013]. Основная же доля органического углерода приходится на непиролизуемый углерод (на пирограмме фиксируется большой пик  $S_4$  на стадии окисления).  $T_{\max}$  составляет 446–454 °C. После экстракции хлороформом в образце уменьшились пики  $S_1$  и  $S_2$ , однако максимум пика  $S_2$  остался на той же температуре. Судя по изменению пика  $S_2$  практически в 4 раза, в образце присутствовали и растворимые смолисто-асфальтеновые компоненты (рис. 5).

*Удельное электрическое сопротивление пород.* Изначально нами была выдвинута наиболее очевидная гипотеза, что УЭС будет контролиро-

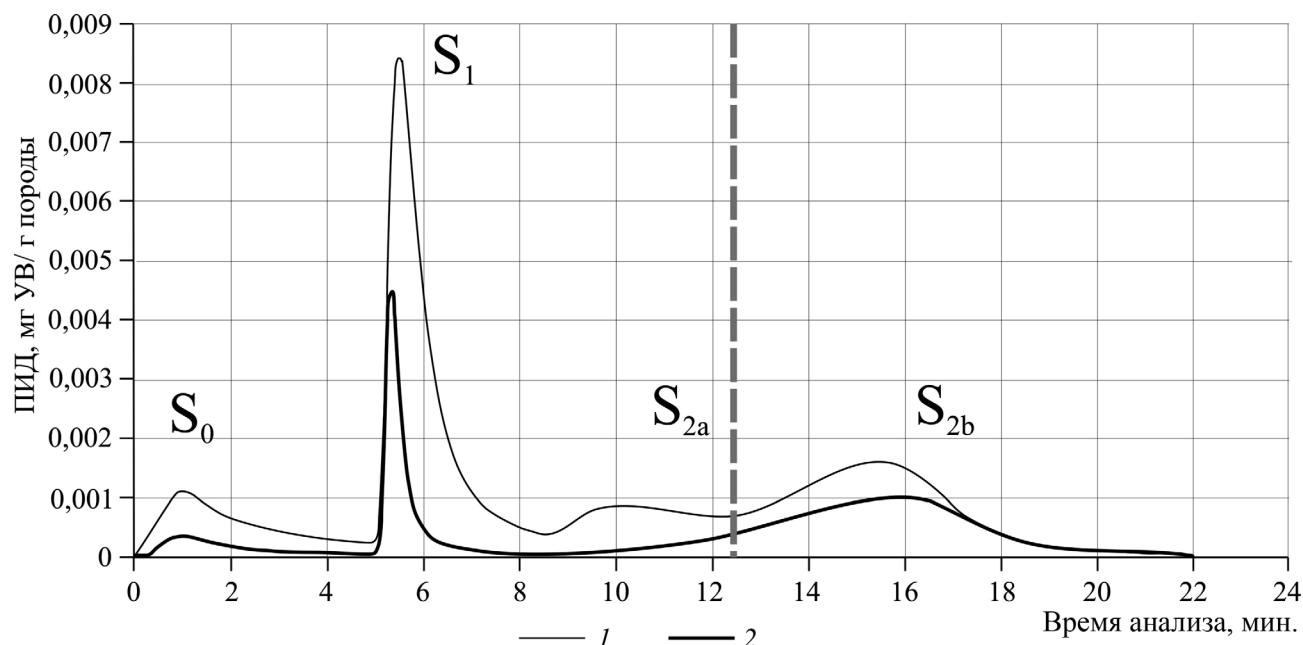


Рис. 5. Пирограмма образца 5В из скважины В до и после экстракции: 1 — до экстракции, 2 — после экстракции

ваться пористостью и проницаемостью пород за счет насыщения проводящим минерализованным флюидом. Действительно, для изученных пород обозначается отчетливая связь между сопротивлением и пористостью, особенно четкая для водонасыщенных пород: увеличение пористости от 0,2–0,3 до 10% приводит к снижению значений УЭС от  $10^3$  до 10 Ом·м (рис. 6, *a*). На том же графике видно, что у некоторых проб с высокой пористостью (5–10%) сопротивление после высушивания вырастает на 3–5 порядков — от 10–100 до  $10^5$ – $10^6$  Ом·м. Очевидно, что у этих образцов низкое сопротивление контролируется водонасыщением. Однако есть пробы с низкими значениями сопротивления (1–10 Ом·м) и пористости (не более 1%), сопротивление которых не изменяется при насыщении флюидом и предположительно зависит от иных факторов.

С проницаемостью ситуация менее закономерная. При начальной интерпретации низкоомных интервалов по ГИС как «интервалов брекчирования» мы ожидали, что породы будут сильнотрещиноватыми и предполагали наличие повышенной проницаемости. Но проницаемость изученных пород не превышает 0,6–0,8 мД, и ожидавшаяся отрицательная связь со значениями УЭС не обнаружена (рис. 6, *b*).

Поэтому нами было высказано предположение, что на УЭС влияет состав минеральной матрицы. Для выяснения связи минерального состава пород и сопротивления проанализированы данные о содержании кварца (высокоомный компонент), пирита (низкоомный) и суммы глинистых минералов (гидрослюды, хлориты, каолинит и смешанослойные минералы группы монтмориллонита, низкоомный компонент) — именно эти компоненты породообразующие и составляют каркас пород. По результатам рентгенофазового анализа (РФА) и изучения шлифов в породах также отмечены сидерит, кальцит, доломит, гипс, полевые шпаты, турмалин, мусковит. Но так как зафиксированы эти минералы только в отдельных образцах в незначительном количестве, то в дальнейших обсуждениях они не упоминаются.

Количество глинистых минералов в изученных породах фактически не влияет на электрическое сопротивление пород: зависимость значений сопротивления от количества глинистых минералов не обнаружена (рис. 6, *c*). Из всех глинистых минералов монтмориллониты обладают наибольшей сорбционной способностью и могут за счет этого значительно увеличивать проводимость пород. Минералы группы гидрослюд также способствуют увеличению проводимости пород [Мельник, 2018], но в исследуемых породах монтмориллониты не обнаружены вовсе, а определяемые РФА «гидрослюды» вполне могут быть ближе к серицитам, чем к полноценным гидрослюдам, что подтверждается их оптическими характеристиками в шлифах. В ре-

зультате в невыветрелых метаосадочных толщах фундамента эта группа минералов не привносит значительный вклад в увеличение проводимости горных пород.

Не обнаружена и связь между УЭС и содержанием пирита. В образцах, где количество пирита более 2–5%, УЭС всех типов остаются такими же, как и в образцах с количеством пирита ниже предела обнаружения — <0,5% (рис. 6, *d*). Мы считаем, что так как пирит в породе образует изолированные одна от другой линзовидные просечки (это хорошо видно в шлифах), то он не оказывает значительного влияния на проводимость. Эффект был бы заметен только в том случае, если бы просечки соприкасались между собой и формировали бы проводимые жилки и зоны.

Содержание кварца имеет слабую положительную связь с УЭС пород: при увеличении количества кварца с 10 до 70–80% сопротивление увеличивается на порядок (рис. 6, *e*). Это хорошо коррелирует с данными изучения шлифов: максимальные значения сопротивления у кварцевых песчаников и кварцевых алевролитов с невысокой долей серицит-гидрослюдистого матрикса и резким преобладанием аркозового компонента. Минимальные же значения УЭС у тонкозернистых алевролитов с большой долей серицит-гидрослюдистого матрикса и у метааргиллитов.

Гораздо более интересной оказалась ситуация с зависимостью УЭС от количества ОВ (рис. 6, *f*). Как хорошо заметно, при увеличении количества ТОС от 0,1–0,2 до 5% происходит уменьшение значений УЭС всех типов на 3 порядка и более. Несмотря на то что отчетливая связь между фильтрационно-емкостными свойствами и сопротивлением пород прослеживается (рис. 6), образцы с наиболее низким УЭС не самые пористые ( $K_p$  до 0,7%) и имеют крайне низкие значения проницаемости ( $K_{pr}$  < 0,01 мД), т.е. эти низкие значения сопротивления связаны именно с высоким содержанием ОВ, а не с фильтрационно-емкостными свойствами, количеством пирита, обилием глинистых минералов или иными параметрами.

Выявленная зависимость совершенно неожиданная, так как насыщение органическим веществом обычно приводит к увеличению сопротивления, за счет чего и выделяются нефте- и водонасыщенные интервалы (см. обзор в начале статьи). Например, для пород баженовской свиты известны четкие положительные зависимости между количеством ОВ и УЭС [Скворцов и др., 2018].

Выявленная связь подтверждается и данными изучения шлифов. Наиболее проводимыми оказываются метаалевролиты и тонкозернистые метапесчаники с сланцеватыми линзовидно-полосчатыми текстурами, наполненные черным непрозрачным органическим веществом (рис. 2, *a*, *b* и *d*, *e*). Мы считаем, что повышенную проводи-

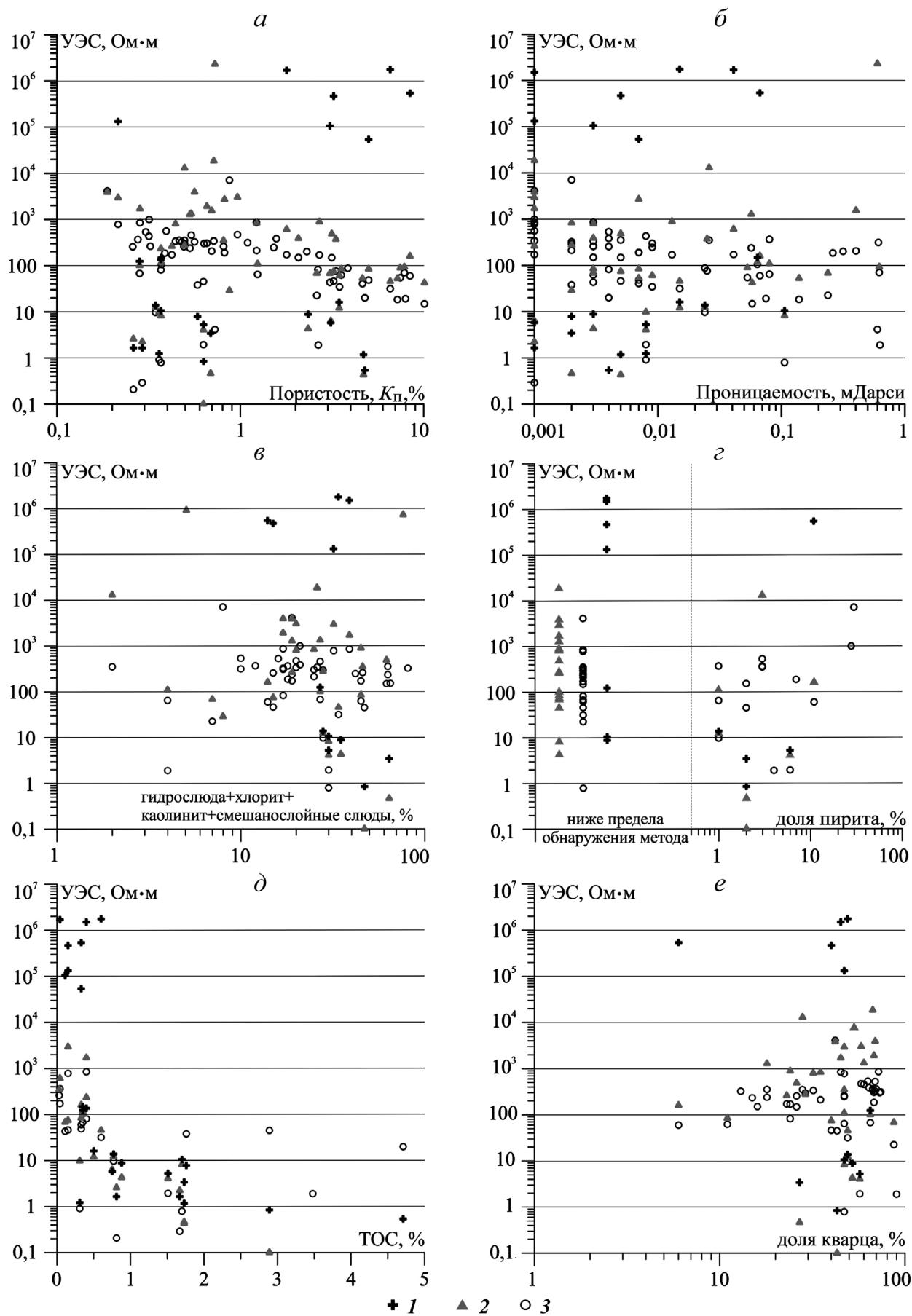


Рис. 6. Зависимость УЭС разного типа от фильтрационно-емкостных свойств пород, количества органического углерода (TOC), пирита, кварца и глинистых минералов (в масс. %): 1 — УЭС пород после высушивания; 2 — УЭС пород при остаточной водонасыщенности; 3 — УЭС пород при 100%-ном водонасыщении

мость создает органическая составляющая пород, представленная протяженными линзочками и просечками, часто сливающимися в единые слойки, обеспечивающие проводимость по всему объему породы. В принципе такой эффект мог бы создать и пирит, но его выделения короткие, разрозненные и не соединяются в единые проводящие системы.

Таким образом, установлено, что УЭС в изученных метаосадочных толщах регулируется пористостью (увеличение пористости — уменьшение сопротивления) за счет насыщения водным проводящим флюидом, а также количеством ОВ (увеличение доли ОВ — уменьшение сопротивления).

Объединение результатов литологических и пиролитических исследований позволяет утверждать, что ОВ исследованных пород представлено природным пиробитумом, полученным в процессе термических реакций, в результате которых вытесняются более легкие углеводороды и остается нерастворимый, богатый углеродом остаток. По пирограммам можно отметить очень высокие значения температуры сгорания кокса на стадии окисления (пик  $S_4$ ), близкие для образцов из обеих скважин. По температуре испарения среди углеводородов в низкотемпературной области можно выделить масла и тяжелые части нефти (предположительно смолы), а в высокотемпературной области — асфальтены (рис. 3, 4), что подтверждено дублированием анализа по программе РЕЗЕРВУАР и разделением пика  $S_2$  на  $S_{2a}$  и  $S_{2b}$ .

Образцы метаалевролитов из скважины А характеризуются практически полным отсутствием высокотемпературного пика  $S_2$  (рис. 2), что указывает на высокую степень преобразованности ОВ. Битум можно диагностировать как «антраксолит», подверженный сильной термической переработке [Филиппов, 2013; Меленевский и др., 2008]. Это подтверждается тем, что его не удалось растворить в хлороформе, а также атомными отношениями Н/С, равными 0,48 (С 3,95 вес.%; Н 0,16 вес.%; Н 0,07 вес.%) Рост уровня термической преобразованности органического вещества сопровождается увеличением значения температуры  $T_{\max}$ . Однако в этой же скважине, в верхней части доюрского фундамента, карбонатизированные песчаники оказываются насыщены углеводородами с достаточно высоким водородосодержанием. Видимо, в верхней части породы не так сильно преобразованы. Битум из отложений скважины В содержит растворимую часть и нерастворимый остаток и, по-видимому, не был подвержен столь сильной термической переработке, как образцы из скважины А (рис. 3, 4). В пиролизуемой части здесь фиксируется как углеводородная составляющая, так и гетероатомные соединения нефтяного ряда, представленные растворимыми асфальтенами. Этот битум уместнее назвать альбертитом (керитом) [Филиппов, 2013] с низким содержанием масляной фракции и частичной растворимостью в

хлороформе. Атомное отношение Н/С равно 0,95 (С 4,4 вес.%, Н 0,35 вес.%, Н 0,18 вес.%).

Пиролиз тяжелых компонентов природного битума (преимущественно асфальтенов) всегда сопровождается образованием кокса, и по количеству выделившихся УВ, СО и  $\text{CO}_2$  можно оценить количество битума в мг на г породы (табл. 2). Максимальное количество среди образцов исследованных пород — 52 мг битума/г породы — зафиксировано в скв. В.

Таким образом, в обеих скважинах по пиролитическим данным обнаруживаются битумы ряда антраксолитов и альбертитов (керитов), что свидетельствует о достаточно высокой преобразованности ОВ. Битумы частично растворимы в органических растворителях, но основная их часть представлена черным углеродистым веществом — твердым нефтяным коксом, претерпевшим значительную термическую переработку. Нерастворимый битум из метаалевролитов скважины А представлен антраксолитами, которые были преобразованы до стадии апокатагенеза и практически не содержат водород. Наименее преобразовано ОВ из отложений, вскрытых скв. В, — степень катагенеза этих битумов, представленных керитами, скорее всего, можно оценить на уровне  $\text{MK}_3$ — $\text{MK}_4$ .

Высокая степень преобразованности ОВ фиксируется и оптическими методами. В скрещенных николях ОВ не черное и изотропное, каким должно быть в неструктурированном состоянии, а тонкочешуйчатое с погасанием отдельных чешуй. Исчезновение оптической изотропности вещества связано с постепенным упорядочиванием структуры при прогреве, что и обеспечивает возникновение проводимости. Предельным случаем дальнейшего преобразования ОВ будет графит, у которого табличное значение УЭС составляет  $8 \cdot 10^{-6}$  Ом·м. Но даже преобразование до стадии антраксолитов приводит к значительному уменьшению значений УЭС: так, для шунгинского антраксолита оно равно  $2,18 \cdot 10^{-4}$  Ом·м [Шунгиты..., 1975].

Частично ОВ уже преобразовано в графит, что подтверждается данными рамановской спектроскопии. В разных зернах были получены воспроизводимые спектры с интенсивными линиями с центрами на  $1347$ ,  $1584$  и  $2697 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 7), которые соответствуют графиту [Reich, Thomsen, 2004].

Крекинг нефти, который мог привести к образованию подобных битумов, происходит в природных условиях при подъеме температуры как минимум до  $150$  °С, например, за счет прогрева интрузивного тела [Меленевский и др., 2008]. Мы предполагаем, что уменьшение степени преобразованности ОВ в породах скв. А снизу вверх можно объяснить термальным воздействием расположенного рядом крупного Каменного гранитного plutона.

Исследованные породы представляют собой чередование относительно более грубозернистых

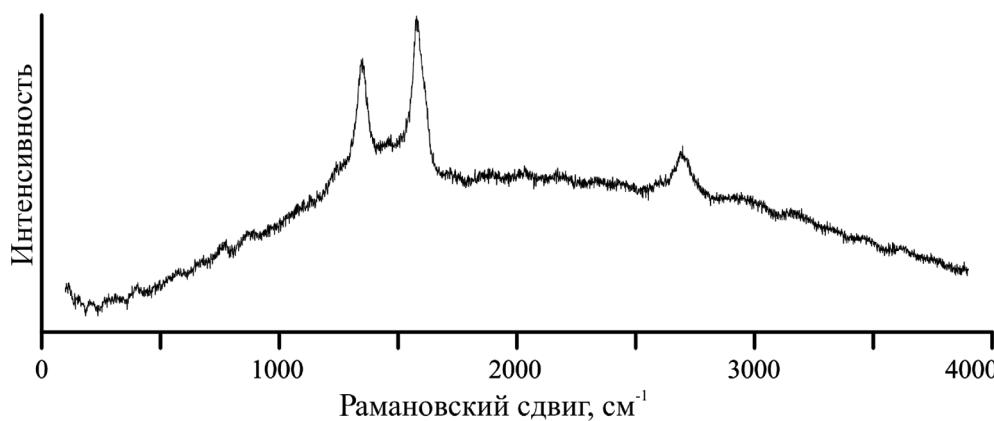


Рис. 7. Спектр рамановского сдвига для образца углеродистого метаалевролита из скв. А

метапесчаников и тонкозернистых метаалевролитов, неравномерно насыщенных углеродистым веществом. Изученные битумы — продукт преобразования первичного ОВ, содержавшегося в алевролитах и более тонкозернистых разностях, которые фактически были нефтематеринскими породами. Признак, указывающий на то, что органическое вещество в породах было первично-осадочным (а не представлено углеводородами, мигрировавшими извне), — приуроченность ОВ к тонкозернистым метаалевролитам и метааргиллитам. Если бы УВ насыщало коллектор, то оно с большей вероятностью сконцентрировалось бы в более грубозернистых метапесчаниках.

Таким образом, мы предполагаем, что изученный объект представляет собой метаморфизованную нефтяную систему, состоящую из переслаивающихся нефтематеринских и нефтесодержащих пород, с наибольшей концентрацией ОВ в тонкозернистых метаосадочных углеродистых толщах.

Наличие коры выветривания предюрского возраста указывает на то, что к моменту выхода на поверхность этих пород (триас или начало юры) залежь уже была сформирована и метаморфизована. Предполагая — по аналогии со схожими породами фундамента Ем-Еговской вершины — девонско-каменноугольный возраст для изученных пород, можно ограничить период формирования залежи каменноугольно-триасовым временем. Если верно предположение о преобразовании ОВ за счет kontaktового воздействия массива, то это означает ранепермское время метаморфизма, так как Каменный массив внедрился в асельско-сакмарское время [Иванов и др., 2018].

Поле развития подобных углеродистых толщ достаточно велико. По нашим данным, углеродистые серицит-кварцевые сланцы с прослойями песчаников и реже карбонатов встречаются в фундаменте Ем-Еговской вершины, восточного склона Каменной вершины, Водораздельного прогиба и Елизаровского склона.

**Выводы.** 1. Удельное электрическое сопротивление в изученных метаосадочных породах Красноленинского свода контролируется всего двумя параметрами. Первый из них — пористость пород,

влияние которой связано с заполнением порового пространства проводящими флюидами. Значимое влияние проницаемости, как основного параметра трещиноватости пород, не обнаружено: с ростом  $K_{\text{пр}}$  практически не происходит изменение уровня сопротивления.

2. Впервые зафиксирована отчетливая отрицательная связь УЭС с содержанием ОВ (корреляция по ТОС). По степени влияния на значения сопротивления пород этот фактор сопоставим с влиянием уровня пористости: увеличение доли ТОС в породах на 0,5% приводит к падению сопротивления в 1000 раз.

4. Антраксолиты в изученных образцах имеют очень высокую степень преобразованности (апокатагенез) и предположительно соответствуют «разупорядоченному» графиту по структуре, за счет чего и возникает столь высокая электрическая проводимость пород.

5. Полученные закономерности позволяют утверждать, что в описанном случае зоны низкого сопротивления горных пород фундамента возникают не за счет высокой пористости и водонасыщенности, а за счет наличия проводящих высокопреобразованных битумов. Это означает, что при интерпретации данных ГИС некорректно однозначно определять низкоомные интервалы в фундаменте как зоны дробления или повышенной трещиноватости, необходимо учитывать и состав пород, и вероятность такой битуминозной пропитки.

6. Изученный объект представляет собой метаморфизованную нефтяную систему в метаосадочных толщах, состоящих из переслаивания нефтематеринских и нефтесодержащих пород. Источником углеводородов, сейчас представленных битумами, было первичное ОВ из аргиллитов и алевролитов, в настоящее время выраженных метаалевролитами и метааргиллитами. Преобразование ОВ произошло, возможно, в результате kontaktового метаморфизма на границе с Каменным интрузивным массивом.

**Благодарности.** Авторы благодарны Д.А. Ксенофонтову, В.С. Щербакову, А.Ю. Бычкову (МГУ имени М.В. Ломоносова) за обсуждение проблем-

ных вопросов исследования и помочь при анализе результатов, а также И.А. Мельнику (ИШПР НИ ТПУ, Томск) за предоставление авторских статей по теме исследования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баталин О.Ю., Вафина Н.Г.** Формы захвата свободных углеводородов керогеном // Междунар. журн. прикладных и фундаментальных исследований. 2013. № 10. С. 418–425.
- Бочкарев В.С., Брехунцов А.М.** Схема тектоники Урало-Сибирского региона // Горные ведомости. 2015. № 10. С. 6–39.
- Бочкарев В.С., Брехунцов А.М., Чувашев Б.И.** и др. Новые определения абсолютного возраста цирконов U-Pb системы из риолитов туринской серии — индикатора смены режима развития Уралид // Горные ведомости. 2013. № 3. С. 6–28.
- Гусев С.И.** Анализ причин, приводящих к снижению удельного электрического сопротивления продуктивных коллекторов // Нефтепромысловое дело. 2016. № 5. С. 36–40.
- Ежова А.В.** Методика оценки нефтенасыщенности низкоомных коллекторов в юрских отложениях юго-востока Западно-Сибирской плиты // Изв. ТПУ. 2006. Т. 309, № 6. С. 23–26.
- Западная Сибирь // Геология и полезные ископаемые России. Т. 2. / Под ред. А.Э. Конторовича, В.С. Суркова. СПб.: ВСЕГЕИ, 2000. 477 с.
- Иванов К.С., Ерохин Ю.В., Пономарев В.С.** Возраст и состав гранитоидов из фундамента Красноленинского нефтегазоносного района (Западная Сибирь) // Изв. УГГУ. 2018. Вып. 2 (50). С. 7–14.
- Козлова Е.В., Фадеева Н.П., Калмыков Г.А.** и др. Технология исследования геохимических параметров органического вещества керогенонасыщенных отложений (на примере баженовской свиты, Западная Сибирь) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2015. № 5. С. 44–54.
- Лопатин Н.П., Емец Т.П.** Пиролиз в нефтегазовой геологии. М.: Наука, 1987. 143 с.
- Меленевский В.Н., Борисова Л.С., Тимошина И.Д.** Пиролитическая характеристика твердых битумов ряда керитов — антраксолиты // Геология нефти и газа. 2008. № 4. С. 40–45.
- Мельник И.А.** Причины образования нефтенасыщенных низкоомных коллекторов // Геология нефти и газа. 2018. № 6. С. 33–40.
- Мельник И.А., Ерофеев Л.Я.** Физико-geoхимическая модель низкоомного коллектора и ее практическое применение // Геологическое моделирование. 2014. № 3. С. 46–50.
- Семенов В.В., Мельник И.А., Питкевич В.Т.** и др. Исследование низкоомных коллекторов с использова-
- Финансирование.** Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова.
- нием данных кернового материала // Геофизика. 2006. № 2. С. 42–47.
- Скворцов М.Б., Дахнова М.В., Копилевич Е.А.** и др. Методологические подходы к оценке ресурсов нефти в отложениях баженовской свиты // ГЕОЕВРАЗИЯ-2018. Современные методы изучения и освоения недр Евразии. М., 2018. С. 120–124.
- Сурков В.С., Жеро О.Г.** Фундамент и развитие платформенного чехла Западно-Сибирской плиты. М.: Недра, 1981. 143 с.
- Тугарева А.В., Мороз М.Л., Чернова Г.А., Белова Е.В.** Гранитоидный магматизм в пределах Фроловской мегавпадины Западной Сибири // Изв. вузов. Нефть и газ. 2018. № 6. С. 33–40. DOI:10.31660/0445-0108-2018-6-33-44.
- Федоров Ю.Н., Иванов К.С., Ерохин Ю.В.** и др. Гранитоиды приуральского региона Западной Сибири // Горные ведомости. 2006. № 12. С. 32–49.
- Филиппов М.М.** Антраксолиты. СПб.: ФГУП «ВНИГРИ», 2013. 296 с.
- Хотылев А.О., Майоров А.А., Худолей А.К.** и др. Гранитоидные массивы Красноленинского свода в Западной Сибири: состав, строение, возраст и условия формирования // Геотектоника. 2021. № 2. С. 70–93. DOI: 10.31857/S0016853x21020053.
- Чувашов Б.И., Бочкарев В.С., Брехунцов А.М.** Морской девон на севере Западной Сибири // Докл. РАН. 2009. Т. 429, № 2. С. 234–237.
- Шадрина С.В.** Состав, строение, возраст пород доюрского основания северо-восточного обрамления Красноленинского свода // Геология нефти и газа. 2018. № 4. С. 27–33. DOI 10.31087-0016-7894-2018-4-27-33.
- Шадрина С.В., Кондаков А.П.** Новые данные о фундаменте северо-восточного обрамления Красноленинского свода // Геология и геолого-разведочные работы. 2014. № 11. С. 94–99.
- Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования / Ред. В.А. Соколов, Ю.А. Калинин. Петрозаводск, 1975. 240 с.
- Lafargue E., Espitalie J., Marquis F., Pillot D.** Rock-Eval 6 Application in Hydrocarbon Exploration, Production and in Soil Contamination Studies // Rev. de l'Institut Français du Pétrole. 1994. Vol. 53, N 4. P. 421–437.
- Reich S., Thomsen C.** Raman spectroscopy of graphite // Philosophical Transactions of the Royal Soc. of London. Ser. A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2004. Vol. 362 (1824). P. 2271–2288.

Поступила в редакцию 26.01.2021

Поступила с доработки 28.01.2021

Принята к публикации 29.01.2021

УДК 666.122.2

Б.Е. Жакипбаев<sup>1</sup>, Я.О. Алферьева<sup>2</sup>, Д.А. Ксенофонтов<sup>3</sup>, А.Р. Котельников<sup>4</sup>

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОПОКИ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА КРЕМНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕКЛА В ТУРКЕСТАНСКОМ РАЙОНЕ КАЗАХСТАНА

Международный университет *Silkway*, 160011, Казахстан, г. Шымкент, ул. Токаева, 27А  
 ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,  
 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1  
 ФГБУН Институт экспериментальной минералогии РАН,  
 142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4

*Silkway International University, 160011, Kazakhstan, Shymkent, Tokayev st., 27A*  
*Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1*  
*Institute of Experimental Mineralogy Russian Academy of Sciences,*  
*142432, Moscow Region, Chernogolovka, Academician Osipyan St., 4*

Выполнено три серии экспериментов, направленных на изучение возможности замены кварцевого песка на опоку в составе исходной шихты для производства стекла. Эксперименты проводились при атмосферном давлении и температуре 900–1200 °С. Показано, что полная замена кварцевого песка на опоку и использование представленных исходных составов на основе опоки в стекольной промышленности приведет к увеличению температуры в технологической схеме производства, росту энергозатрат и экономически невыгодна.

Перспективны схемы производства, в которых наряду с опокой в составе исходной шихты присутствует стеклобой. Показано, что исчезновение кристаллических фаз в этом случае в образцах с добавлением опоки происходит при более низкой температуре, чем в образцах без опоки.

**Ключевые слова:** производство стекла, опока.

Three series of experiments were carried out to study the possibility of replacing quartz sand in the initial charge for the production of glass with a silica clay. The experiments were carried out at atmospheric pressure and temperatures of 900–1200 °C. It is shown that the complete replacement of quartz sand with a silica clay and the use of the presented initial compositions based on silica clay in the glass industry will lead to an increase in the temperature in the technological scheme of production, an increase in energy consumption and is economically unprofitable.

Production schemes are promising, in which, along with the silica clay, the original charge contains cullet. It is shown that the disappearance of crystalline phases in this case in the samples with the addition of the silica clay occurs at a lower temperature than in the samples without the silica clay.

**Key words:** glass production, silica clay.

**Введение.** Комплексная оценка состояния природного минерально-сырьевого сырья с учетом геологических, экономико-экологических и прочих условий Туркестанской области Республики Казахстан в качестве первоочередной задачи выдвигает успешное развитие стеклоторной отрасли [Кулинич и др., 2000б].

Туркестанская область — развитый промышленный регион, располагает сырьевой базой аморфно-кремнеземистого опокового сырья, потенциал которого до настоящего времени мало используется. Имеется более 20 разведанных месторождений и

проявлений опоковых горных пород с прогнозными запасами 8,0 млн т [Кулинич и др., 2000а].

Необогащенные кварцевые пески большинства месторождений Казахстана не могут быть использованы при производстве тарного стекла из-за требований к качеству сырья. Ограниченнность минерально-сырьевой базы качественных кварцевых песков наряду с достаточными запасами аморфно-кремнеземсодержащих горных пород на территории Казахстана дает основания рассматривать их в качестве источника кремнезема в стекловарении в качестве основного компонента

<sup>1</sup> Международный университет *Silkway*, проректор по науке и инновациям, доктор PhD; e-mail: Bibol.ye.zhakipbayev@mail.ru.

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии и вулканологии, ст. науч. с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: YanaAlf@ya.ru

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра кристаллографии и кристаллохимии, ст. науч. с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: ksen53@gmail.com

<sup>4</sup> Институт экспериментальной минералогии РАН, лаборатория моделей рудных месторождений, гл. науч. с., докт. геол.-минер. н.; e-mail: kotelnik1950@yandex.ru

для синтеза стеклофазы [Мелконян, 2002; Павлушкин, 1983; Павлушкин и др., 1970].

Цель наших исследований — изучение возможности синтеза стеклофазы при температуре, не превышающей 1200 °С, на основе аморфно-кремнеземсодержащих опоковых горных пород.

**Материалы и методы исследований.** Для достижения поставленных задач проведено 3 серии экспериментов при атмосферном давлении и температуре 900, 1000, 1100, 1200 °С. В экспериментах использовано четыре исходных состава шихты (табл. 1). Состав 1 соответствует составу шихты, которая используется для производства тарного стекла на ТОО «ЕвроКристалл» (Шымкент, Казахстан). Главный кремнеземсодержащий компонент — кварцевый песок. Источником алюминия служит полевой шпат. В качестве источника кальция и магния применяют доломит. Натрий добавляют преимущественно в виде кальцинированной соды. В качестве осветителей и модификаторов используются селитра Na и сульфат Na. В составах 2, 3 и 4 источник Si в шихте — опока. В составе 2 весь кварцевый песок заменен эквивалентным массовым количеством опоки. Из составов 3 и 4 удален полевой шпат. В шихте состава 4 для увеличения количества кремнезема повышенено содержание опоки за счет уменьшения относительного количества остальных компонентов (табл. 1 и 2).

Сырьевые материалы раздроблены и тщательно перемешаны. Подготовленные компоненты взвешивали на электронных весах и использовали для приготовления шихты четырех исходных составов. Равномерность и степень измельчения шихты влияют на площадь поверхности взаимодействия зерен, интенсивность теплообмена с окружающей средой, скорость химического взаимодействия с другими реагентами и как следствие на экономику процесса [Горшков и др., 1988; Рабухин, Савельев. 2008; Айлер, 1982а, б; Эйттель, 1962; Рохлин, 1999].

При 900–1000 °С эксперименты проводили в муфельной печи СНОЛ на кафедре химии и основ химической технологии Южно-Казахстанского университета имени М. Ауэзова (Казахстан), при 1100–1200 °С — в муфельной печи в Институте экспериментальной минералогии РАН (г. Черноголовка, РФ). Для варки шихты использованы заранее приготовленные корундовые тигли. Подготовленную шихту с разным составом загружали в тигли, заполняя на 40–45% их объема.

**Серия опытов 1.** Тигли ставили в холодную неразогретую лабораторную печь и задавали необходимую температуру, соответствующую 900, 1000, 1100 и 1200 °С. Выход в режим происходил в зависимости от параметров в течение 1,5–4 час. При заданной температуре образцы выдерживали 60 мин. После этого полученные образцы подвергались отжигу — процессу медленного самопроизвольного охлаждения в печи в течение 18–20 час.

**Серия опытов 2.** Эта серия проведена только с исходными составами 1 и 2 при 1100 и 1200 °С. Отличительная особенность этих опытов — добавление стеклобоя к исходным составам. Стеклобой представляет собой аморфную метастабильную при комнатных условиях фазу, химический состав которой соответствует исходному составу 1. Эта фаза приобретает свойства жидкости при более низкой температуре, чем температура плавления кристаллических фаз системы, и обеспечивает рост скорости диффузии и улучшение теплообмена между компонентами шихты. Стеклобой добавляли в количестве 30% от общей массы навески. Тигли ставили в холодную печь, нагревали печь до нужной температуры, выдерживали в течение 60 мин и производили отжиг в течение 18–20 час.

**Серия опытов 3.** В этой серии тигли с исходными составами 1, 2, 3 и 4 ставили в разогретую до необходимой температуры печь, выдерживали в течение 60 мин и закаливали воздушным способом. Эксперименты проведены при 1100 и

Таблица 1

## Содержание сырьевых материалов в исходной шихте, масс.%

Номер исходного состава	Песок кварцевый	Опока	Полевой шпат	Доломит	Сода кальцинированная	Селитра Na	Сульфат Na
1	56,03	—	4,24	19,09	18,46	1,19	0,99
2	—	56,03	4,24	19,09	18,46	1,19	0,99
3	—	58,51	—	19,93	19,28	1,24	1,04
4	—	65,37	—	16,64	16,09	1,03	0,86

Таблица 2

## Химический состав исходной шихты в пересчете на 100 масс.%

Номер состава	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
1	71,46	1,76	0,07	—	7,35	4,56	14,15	—	0,66	—
2	56,17	7,44	2,08	0,25	8,23	5,55	14,65	0,64	2,26	2,73
3	55,72	6,66	2,18	0,26	8,68	5,85	14,72	0,68	2,38	2,88
4	59,92	7,03	2,35	0,28	7,23	4,99	12,00	0,73	2,37	3,10

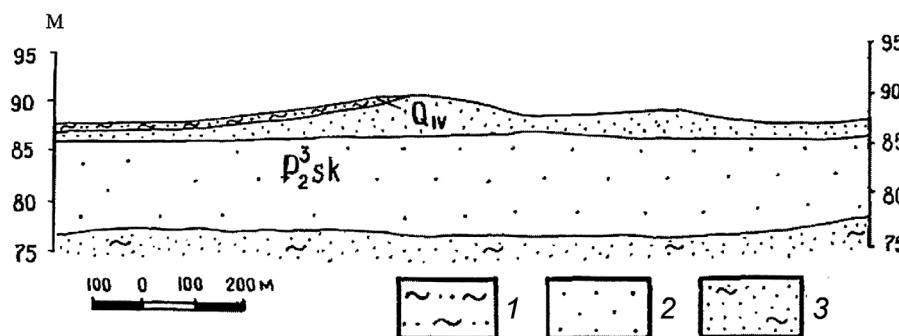


Рис. 1. Месторождение стекольных кварцевых песков Аральское (участок Сарышокы — восточная часть), по [Кулинич и др., 2000]: 1 — супеси четвертичные; 2, 3 — пески саксаульской свиты верхнего эоцена (2 — пески кварцевые (продуктивная толща), 3 — пески глинистые)

1200 °C. Охлаждение до комнатной температуры происходило приблизительно в течение 20 мин. Полученные образцы измельчали для дальнейшего исследования методом РДА.

Рентгенофазовый анализ образцов, полученных в первой серии экспериментов, выполнен в лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа кафедры кристаллографии и кристаллохимии МГУ имени М.В. Ломоносова. Рентгendifракционные данные образцов получены на порошковом дифрактометре STOE-STADI MP с изогнутым Ge(111) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое  $K_{\text{Al}}$ -излучение. Сбор данных проходил в режиме поэтапного перекрывания областей сканирования от 6,000 до 70,008° по 2q с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора, угол захвата которого составлял 5° по 2q с шириной канала 0,02°. Фазовый состав определяли с помощью программного комплекса WinX<sup>Pow</sup> (WinX<sup>Pow</sup> Software // STOE & CIE GmbH, 2002) и программы Match! (Match! Software // Crystal Impact GbR, 2016) и связанной с ними порошковой базы данных PDF-2 (ICDD-2013).

Рентгенофазовый анализ исследуемых опок и экспериментальных образцов второй серии опытов проводили в испытательном центре «САПА» в лаборатории физико-химических методов исследований ЮКУ имени М. Аузова на рентгеновском дифрактометре общего назначения «ДРОН-3» ( $\text{Cu}K_{\text{a}}$ -излучение), оснащенного самопищущим потенциометром для регистрации дифракционной картины. Определение фазового состава проводилось вручную по справочнику [Михеев, 1957].

**Характеристика сырьевых материалов, задействованных в эксперименте.** 1. *Кварцевые пески Аральского месторождения.* Аральское месторождение кварцевых песков (рис. 1), запасы которых составляют более 18 млн т, расположено в Аральском районе Кызылординской области, приурочено к Северо-Аральскому прогибу, продуктивная верхняя толща представлена кварцевыми песками саксаульской свиты верхнего эоцена, в нижней части разреза залегают глинистые пески. Средняя мощность кровли, которая сложена супесями и эоловыми песками четвертичного возраста, составляет 2,13 м, глубина залегания кровли 1–4,8 м.

Залежь горизонтальная, пластообразной формы и субмеридионального простирания, длина 1620 м, ширина 1400 м, мощность 3,4–8,7 м (средняя 5,79 м) [Кулинич и др., 2000а, б; Обзор..., 2011].

Песок в основном кварцевый, содержание обломков кремнистых пород со сростками халцедона — до 0,009%; присутствуют единичные зерна слюды. Модуль крупности песка 1,07; массовая доля тяжелых минералов 0,115. В результате технологических лабораторных исследований получены пески марок ВС-050-2, Б-100-2, пригодные для стекольной промышленности [Кулинич и др., 2000а, б; Обзор..., 2011].

Выполнен химический (табл. 3) и гранулометрический (табл. 4) анализ кварцевых песков Аральского месторождения, по данным которого видно, что исследуемые кварцевые пески имеют достаточно высокое содержание оксида кремния, а также небольшое количество вредных примесей оксида железа и оксида алюминия.

Таблица 3  
Химический состав сырьевых компонентов, масс.%

Сырье	Кварцевый песок	Опока	Полевой шпат	Доломит
$\text{SiO}_2$	97,35	74,3	51,64	0,41
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,37	2,905	0,30	—
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,48	8,245	19,83	0,19
$\text{TiO}_2$	0,07	0,35	—	—
$\text{CaO}$	0,26	1,245	1,32	33,00
$\text{MgO}$	0,50	1,4	0,00	16,17
$\text{Na}_2\text{O}$	0,09	0,81	9,03	—
$\text{K}_2\text{O}$	0,08	0,905	7,61	—
$\text{SO}_3$	0,08	2,255	0,46	—
$\text{H}_2\text{O}$	0,26	3,85	н.о.	н.о.
$\text{CO}_2$	н.о.	н.о.	н.о.	47,37
Сумма	99,53	96,27	90,20	97,13

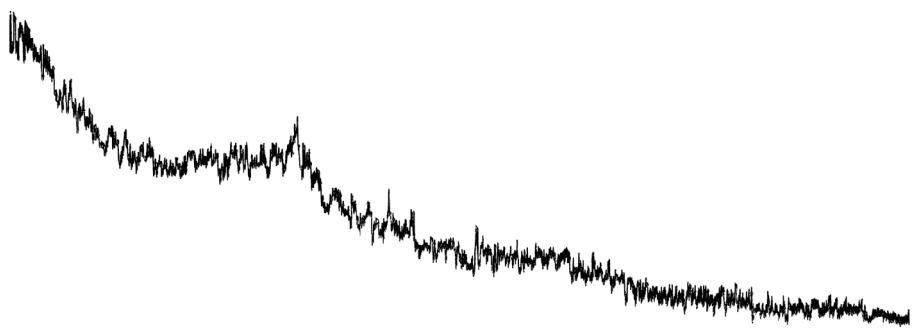
Примечания. Н.о. — содержание не определялось, прочерк — ниже предела обнаружения.

Таблица 4  
Гранулометрический состав песков Аральского месторождения

Фракция, мм	$\leq 0,8$	0,8–0,1	$> 0,1$
Содержание в песке, %	0,011	98,87	1,12

При варке стекла важно учитывать размеры зерен песка, особенно количественное соотношение

Рис. 2. Рентгенограмма опоки из Туркестан-Урангайского месторождения



зерен по размеру. В производстве тарного стекла рекомендуется применять кварцевые пески, в которых содержание фракций размером 0,1–0,5 мм составляет 85–90%.

Для ускорения процесса стеклообразования необходимы мелкие пески с равномерным гранулометрическим составом. Для ускорения процесса варки лучше применять песок с зернами остроугольной формы, так как в этом случае увеличивается реакционная поверхность по сравнению с зернами сферической формы.

2. *Опока Туркестан-Урангайского месторождения.* Наиболее перспективны для поисков аморфно-кремнеземистого сырья Туркестан-Урангайское месторождение, продуктивная мощность которого составляет 7–8 м, а прогнозные запасы составляют около 8,0 млн т [Кулинич и др., 2000а, б; Жакипбаев, Алферьева, 2020].

Зеленовато-серые плотные опоки относятся к группе криптокристаллических осадочно-химических горных пород и часто залегают совместно с опоковидными глинами. Вещественный состав опок свидетельствует о том, что это не чистые силикаты, а трехкомпонентные системы, постоянная составляющая которых наряду с аморфным кремнеземом представлена также глинистыми минералами, содержание которых у нормальных разностей колеблется обычно в пределах 20–40%. В качестве примесей в разном количестве присутствует песчано-алевритовый материал, а также аутигенные минералы — глинистые, глауконит, карбонаты, гидроксиды железа [Фролов, 1992; Логвиненко, 1967; Петтиджон, 1981; Кулинич и др., 2000а, б; Жакипбаев, Алферьева, 2020].

Основной фазовый состав опок представлен тремя минералами — опалом, кристобалитом и кварцем. Преобладает в опоках опаловый микросферолитовый материал, скементированный по типу соприкосновения, в котором содержание аморфного кремнезема составляет до 97%, в некоторых случаях содержится вторичный кварц до 5%.

Характерная особенность опок — наличие активной аморфной кремнекислоты и тонкодисперсной структуры с малой теплопроводностью.

По данным оптической микроскопии опока Туркестан-Урангайского месторождения пред-

ставляет собой кремниевую опал-кристобалитовую микропористую осадочную горную породу. Основная масса представлена глобулями и сложена мельчайшими сфероидальными минеральными агрегатами, которые сформированы из округлых фаз аморфного кремнезема, сердцевина которых состоит из  $\text{SiO}_2$ , а поверхность покрыта группами  $\text{SiOH}$ .

В зависимости от структурно-фазовых особенностей кремнезема широко варьируют свойства вещества, которые определяют область применения кремнийсодержащего сырья, в связи с чем очевидна важность не только количественной оценки содержания  $\text{SiO}_2$ , но и определение его структурной формы. В большинстве случаев количественную характеристику кремнистого компонента дают результаты рентгенографических исследований.

Как видно на рис. 2, ярко выраженные дифракционные максимумы в исследуемой опоке не наблюдаются, что в свою очередь еще раз подчеркивает их аморфное состояние.

3. *Полевошпатовое сырье.* Для введения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в производстве стеклотары используют многокомпонентные глиноземсодержащие материалы, в частности полевые шпаты. Небольшая добавка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  снижает термический коэффициент линейного расширения, повышает химическую устойчивость, улучшает механическую и термическую прочность стекла. Наибольший интерес для стекольного производства представляют калий-натриевые полевые шпаты.

Главное требование к полевому шпату при производстве бесцветной стеклотары — минимальное количество оксидов железа, которое определяется соотношением в полевом шпата  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,014$ . При производстве зеленой стеклотары содержание оксидов железа не ограничивается.

В табл. 3 представлен химический состав полевого шпата ОАО «ВГОК», используемого на стеклотарном заводе ТОО «ЕвроКристалл». В минеральном отношении материал на 95% состоит из щелочных полевых шпатов и кварца (до 5%).

4. *Доломит.* Необходимое количество щелочноземельных оксидов  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  в стеклотарном производстве обеспечивается за счет введения

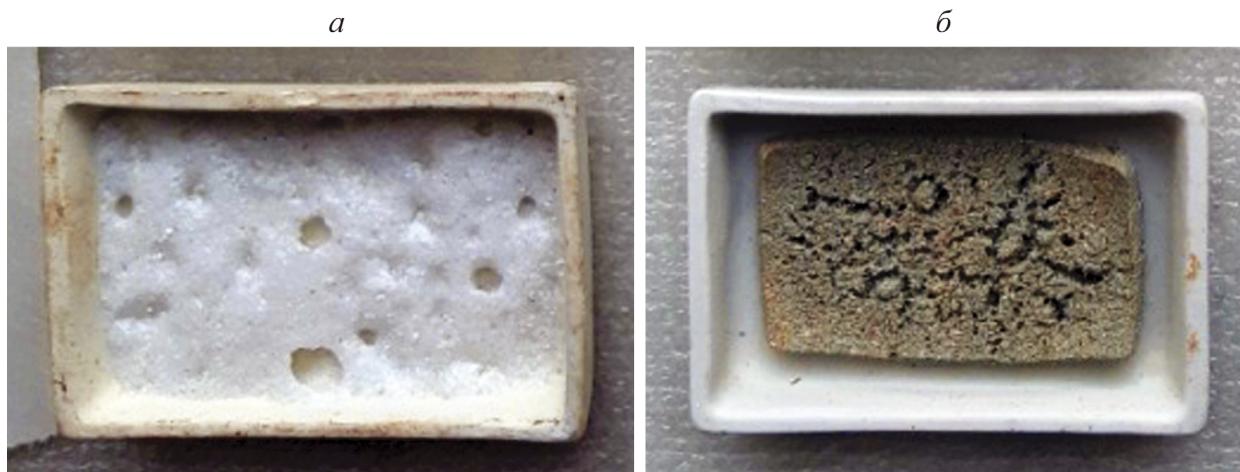


Рис. 3. Фото продуктов опытов первой серии экспериментов: *а* — образец на основе состава 1,  $T=1000$  °C; *б* — образец на основе состава 2,  $T=1000$  °C. Приблизительный размер полученных образцов составляет 2×4 см

доломита в состав стекольной шихты, где оксид магния повышает химическую устойчивость и механическую прочность стекла, понижает его способность к кристаллизации, увеличивает прозрачность, уменьшает коэффициент расширения, снижает рабочую температуру при формовке. Оксид кальция придает стеклу термическую стойкость и устойчивость против воздействия химических реагентов и выветривания, но одновременно повышает склонность стекла к кристаллизации [Полное..., 2011; Обзор..., 2009].

Доломит — природная соль кальция (54,35%) и магния (45,65%). В табл. 3 представлен химический состав доломита марки ДМ20-0,10. В производстве бесцветного тарного стекла необходимо использовать чистые однородные доломиты с постоянным химическим составом, содержащие минимальное количество примесей в виде оксидов железа. При производстве зеленой стеклотары содержание оксидов железа в доломите не лимитируется.

Казахстанские запасы доломита сосредоточены в трех месторождениях Акмолинской и Карагандинской областей, суммарные запасы оцениваются приблизительно в 200 млн т. В последние годы объем добычи доломита в странах СНГ находится на уровне ~11,0 млн т в год, где более 80% приходится на долю России. В Казахстане добывается около 700 тыс. т.

5. *Кальцинированная сода*. Для введения в стекло оксида натрия часто применяют кальцинированную соду ( $Na_2CO_3$ ). Среди щелочных плавней, применяемых в стекловарении, кальцинированная сода занимает первое место. За счет диссоциации  $Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O + CO_2$  потеря в весе соды при выдержке при температуре 1000 °C в течение 1–3 час составляет около 1%.

Кальцинированная сода производства ОАО «Башхим» содержит  $Na_2O$  (43,97 масс.%) и примесь  $SiO_2$  (0,36 масс.%).

6. *Сульфат натрия*. Основной материал для ввода в стекло оксида натрия — сульфат натрия.

С сульфатом натрия ( $Na_2SO_4$ ) можно вводить до 30% общего количества щелочных оксидов. Температура плавления сульфата натрия 884 °C. Разложение  $Na_2SO_4 \rightarrow Na_2O + SO_3$  происходит при температуре 1200–1220 °C. Сульфат натрия ОАО «Химический завод имени Л.Я. Карпова» имеет следующий химический состав (%):  $Na_2O$  43,16;  $Al_2O_3$  0,38;  $CaO$  0,19.

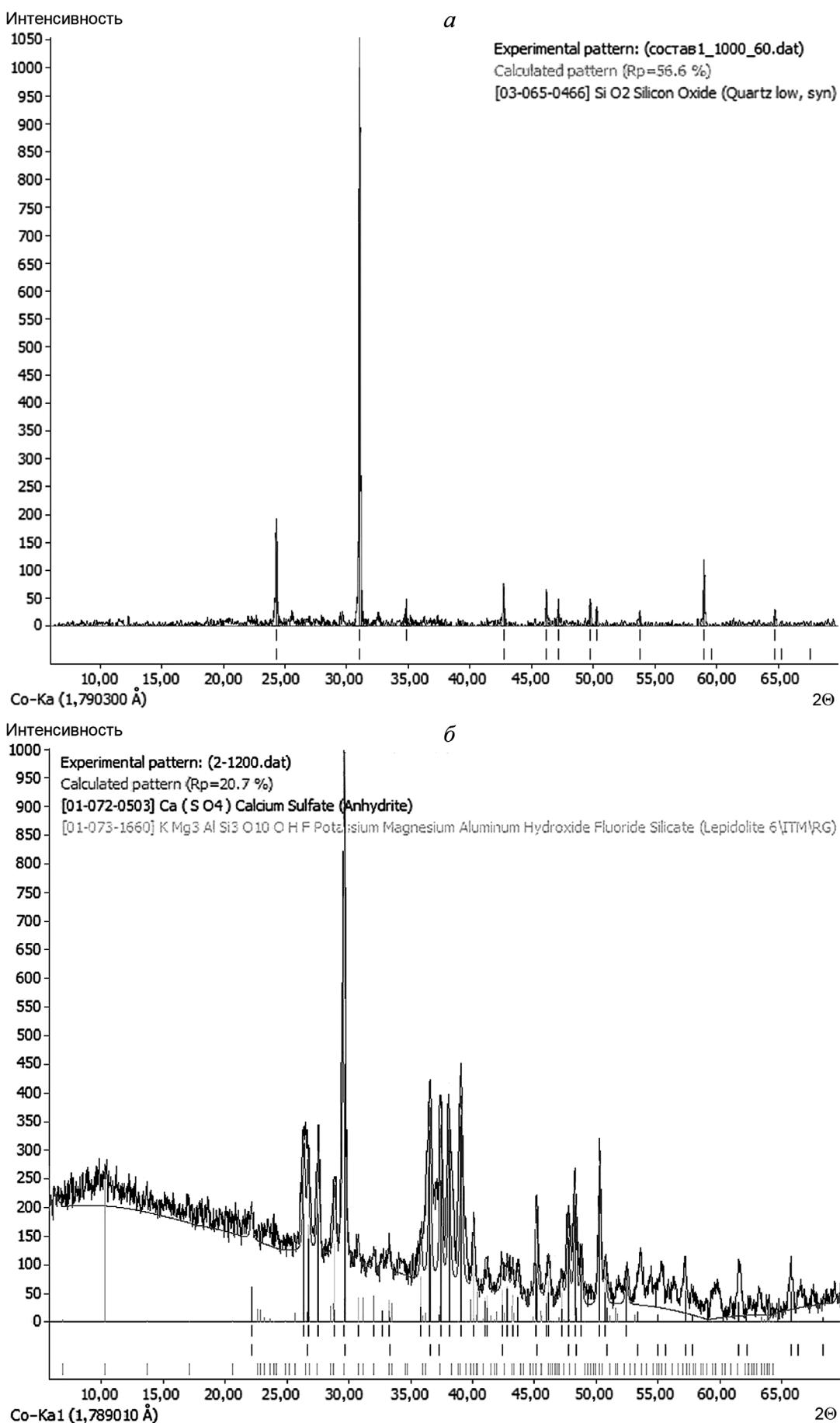
**Результаты исследований и их обсуждение. Серия опытов 1.** В результате термообработки шихты исходного состава 1 при всех изученных параметрах сформировались плотные образцы белого цвета. При  $T=900$  °C произошло спекание шихты с уменьшением объема. При 1000–1200 °C шихта расплавилась с образованием прозрачной или полупрозрачной шероховатой массы с большим количеством пор (рис. 3, *а*).

Составы 2–4 при изученных параметрах сформировали непрозрачные образцы темно-серого или серо-коричневого цвета. Во всем изученном диапазоне температуры произошло спекание образцов с заметным уменьшением их объема. После охлаждения образцы покрылись трещинами и стали рыхлыми (рис. 3, *б*). Макроскопически присутствие стекла в этих образцах не диагностируется.

По данным рентгенодифракционного анализа образцы контрольного состава 1 при 900 °C состоят из аморфной фазы, мусковита и кварца. При увеличении температуры из образцов исчезает мусковит. При 1000, 1100 и 1200 °C в образцах этого состава присутствуют только аморфная фаза и кварц (рис. 4, *а*).

В образцах состава 2 во всем диапазоне температуры обнаружены аморфная фаза, слюда и ангидрит. В образцах состава 3 и 4 при всех изученных параметрах присутствуют ангидрит и аморфная фаза. Спектры этих образцов также содержат пики мелких трудно диагностируемых кристаллических фаз (рис. 4, *б*).

Полученные образцы на основе опоки непрозрачные и почти не содержат стекла. Со-

Рис. 4. Примеры рентгено-дифракционных диаграмм: *a* — образец состава 1, *T*=1000 °C; *δ* — образец состава 2, *T*=1200 °C

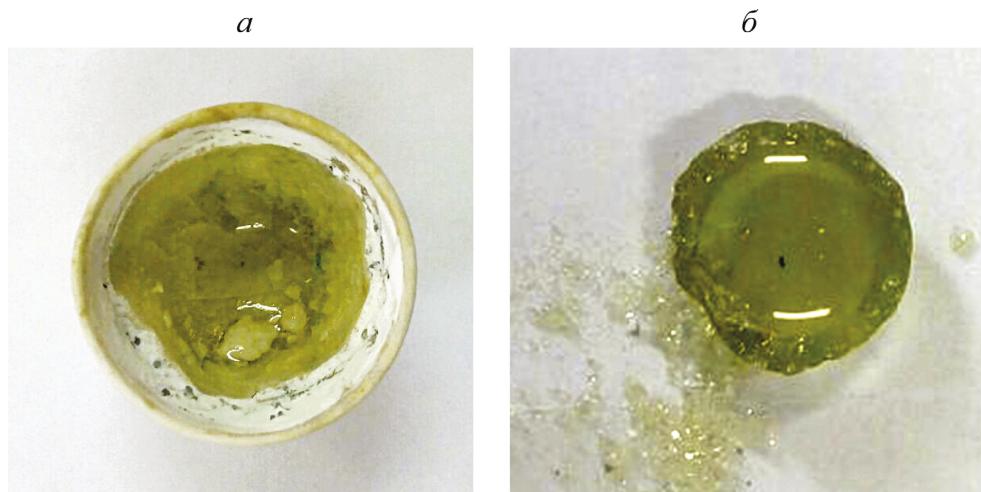


Рис. 5. Фото образцов, получены во второй серии опытов на основе состава 2 с добавлением стеклобоя: *а* —  $T=1100$  °C, *б* —  $T=1200$  °C. Приблизительный диаметр поверхности образцов 2,5 см

поставление данных показывает, что процесс стеклообразования в контрольных образцах на основе кварцевого песка идет интенсивнее и начинается при более низкой температуре. Поэтому использование представленных исходных составов на основе опоки в стекольной промышленности для производства стеклотары или других изделий приведет к увеличению температуры в технологической схеме производства и росту энергозатрат.

*Серия опытов 2.* В результате термообработки шихты исходного состава 2 с добавлением стеклобоя при 1100 °C получено, что в ней образуется жидкая фаза и наблюдается остеклование поверхностных слоев (рис. 5, *а*). Интенсивное растворение зерен стеклообразующих компонентов в жидкой фазе происходит при 1200 °C (рис. 5, *б*). Из-за растворения аморфно-кремнеземистого

компонентента шихты расплав приобретает зеленый оттенок.

При 1200 °C происходит растворение тугоплавких кремнеземсодержащих частиц, образование стекольного расплава и полное завершение процесса стеклообразования. При этой температуре образцы хорошо проварены, в них отсутствуют крупные пузыри, но имеются мелкие газовые включения. Полученные стекла на основе опок имеют характерную зеленую окраску с насыщенным изумрудным цветом, обусловленную присутствием в породе от 3–4% оксидов железа.

На рис. 6 представлены рентгенофазовые диаграммы образцов, полученных во второй серии экспериментов из шихты на основе опоки (состав 2) при 1100 и 1200 °C и шихты на основе кварцевого песка (состав 1) при 1200 °C. Образцы, полу-

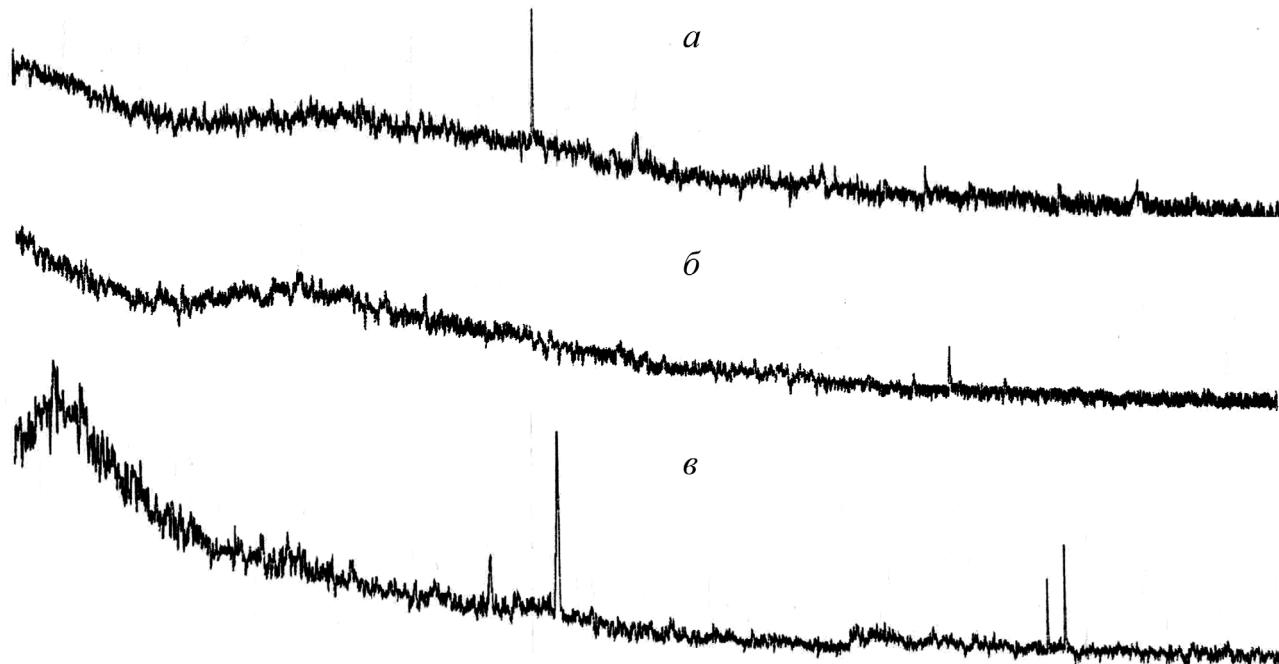


Рис. 6. Фото образцов, полученных во второй серии экспериментов с добавлением стеклобоя: *а* — состав 2,  $T=1100$  °C; *б* — состав 2,  $T=1200$  °C; *в* — состав 1,  $T=1200$  °C

ченные при 1200 °C из шихты на основе опоки, практически полностью рентгеноаморфны, в то время как в традиционной шихте еще фиксируется значительное количество кристаллической фазы.

Таким образом, установлено, что скорость стеклообразования в шихте на основе туркестанских аморфно-кремнеземистых опок с добавлением стеклобоя в количестве 30% от массы шихты существенно превышает скорость стеклообразования в шихте на основе традиционного сырья из тугоплавкого кварцевого песка. Наблюдаемый эффект, по-видимому, связан с присутствием в составе горной породы аморфной составляющей кремнезема, которая при температуре выше 900 °C образует дополнительное количество жидкой фазы, способствующей растворению тугоплавких кристаллических фаз. Это обстоятельство позволяет сделать обоснованное предположение о возможности варки стекла на основе опок при более низких значениях температуры, чем при получении стекла на основе традиционного кварцевого песка.

**Серия опытов 3.** Если шихты помещать в предварительно разогретую печь, то в образцах, полученных на основе кварцевого песка, не обнаруживаются существенные отличия от образцов серии опытов 1. Они белые, полупрозрачные, местами прозрачные. При комнатной температуре макроскопически диагностируется присутствие стекла. Поверхность образцов шероховатая. В объеме образцов отмечается большое количество пор.

В остальных составах 2, 3 и 4 наблюдается эффект вспенивания шихты (рис. 7). При загрузке образцов в разогретую печь возникает большой температурный градиент и на поверхности шихты формируется газонепроницаемая пленка расплава, которая оказывает давление на внутренние слои шихты. Газы, выходящие из шихты, поднимают остеклованный слой, масса вспенивается.

Различие между образцами, полученными из шихты на основе опоки и на основе кварцевого песка в этой серии экспериментов, возможно, объясняется существенной разницей в вязкости образующегося силикатного расплава. Как известно, добавление алюминия в силикатный расплав значительно увеличивает его вязкость. В валовом составе опоки содержание алюминия превышает 8 масс.%, в то время как по традиционной схеме производства стекла даже с учетом добавления полевых шпатов в шихте содержание  $Al_2O_3$  не должно превышать 2 масс.%.

Увеличение вязкости расплава может быть полезным свойством при производстве теплоизоляционного материала на основе стекол. Напри-



Рис. 7. Фото образца из шихты на основе опоки, полученного в третьей серии экспериментов; вспенивание. Приблизительный диаметр поверхности образца 2,5 см

мер, при производстве пеностекла повышенная вязкость расплава и отсутствие высокотемпературных кристаллических фаз должны понизить температуру производства и сократить энергозатраты. Для изучения фазообразовательных процессов при производстве пеностекла на основе опоки и оценки эффективности использования такого сырья требуются дальнейшие экспериментальные исследования.

**Выводы.** 1. В исследованных исходных экспериментальных составах полная замена кварцевого песка на опоку приводит к увеличению температуры плавления шихты и не является экономически целесообразной.

2. В образцах, полученных из шихты на основе кварцевого песка, наиболее тугоплавкая фаза — кварц. В изученных экспериментальных образцах на основе опоки вплоть до 1200 °C присутствует ангидрит, иногда диагностируется слюда.

3. В исходных составах с содержанием стеклобоя в количестве 30% от массы навески присутствие опоки снижает температуру полного плавления шихты. При 1200 °C в образцах не обнаружены кристаллические фазы, в то время как в традиционной шихте при этих параметрах еще присутствует кварц.

**Финансирование.** Работа выполнена при финансовой поддержке АО Центр международных программ «Болашак».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Айлер Р. Химия кремнезема / Пер. с англ. Ч. 1. М.: Мир, 1982а. 416 с.  
 Айлер Р. Химия кремнезема / Пер. с англ. Ч. 2. М.: Мир, 1982б. 1127 с.

Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: Высшая школа, 1988. 400 с.

*Жакипбаев Б.Е., Алферьева Я.О.* Изучение опокового аморфного сырья для альтернативной замены тугоплавкого кварцевого песка в стеклотарном производстве // Мат-лы Междунар. молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020» [Электр. ресурс]. М.: МАКС Пресс, 2020.

*Кулинич В.В., Антоненко А.А., Потеха А.В.* и др. Месторождения горнорудного сырья Казахстана: Справочник. Т. 3. Алматы: Министерство экологии и природных ресурсов РК, 2000а. 233с.

*Кулинич В.В., Ушкенов Б.С., Баякунова С.Я.* и др. Месторождения горнорудного сырья Казахстана: Справочник. Т. 2. Алматы: Министерство экологии и природных ресурсов РК, 2000б. 251 с.

*Логвиненко Н.В.* Петрография осадочных пород (с основами методики исследования). М.: Высшая школа, 1967. 416 с.

*Мелконян Р.Г.* Аморфные горные породы — новое сырье для стекловарения и строительных материалов. М.: Природа, 2002. 388 с.

*Михеев В.И.* Рентгенометрический определитель минералов. М.: Гос. науч.-техн. изд-во литературы по геологии и охране недр, 1957.

Обзор рынка доломита в СНГ и прогноз его развития в условиях кризиса. М.: ИнфоМайн, 2009. 15 с.

Обзор рынка кварцевого стекольного сырья в СНГ. М.: ИнфоМайн, 2011. 16 с.

*Павлушкин Н.М.* Химическая технология стекла и ситаллов. М.: Стройиздат, 1983. 431 с.

*Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я.* Практикум по технологии стекла и ситаллов. М.: Стройиздат, 1970. 509 с.

*Петтиджон Ф.Дж.* Осадочные породы. М.: Недра, 1981. 750 с.

Полное технологическое переоснащение и расширение производства. Владикавказ: ОАО «Кавдоломит», 2011. 95 с.

*Рабухин А.И., Савельев В.Г.* Физическая химия тугоплавких соединений неметаллических и силикатных соединений. М.: Инфра-М, 2008. 303 с.

*Рохлин Н.Н.* Подготовка стекольной шихты (аналитический обзор). Серия 9 // Стекольная промышленность. АО «Центр информации и экономических исследований в стройиндустрии — ВНИИЭСМ». 1999. Вып 1–2. 54 с.

*Фролов В.Т.* Литология. М.: Изд-во Моск. лит-ры, 1992. 336 с.

*Эйттель В.* Физическая химия силикатов. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. 1056 с.

Поступила в редакцию 30.12.2020

Поступила с доработки 28.02.2021

Принята к публикации 28.02.2021

УДК 553.98

Г.Н. Гордадзе<sup>1</sup>, М.В. Гирук<sup>2</sup>, А.А. Юсупова<sup>3</sup>, Е.В. Козлова<sup>4</sup>, О.В. Постникова<sup>5</sup>

## К ВОПРОСУ О НЕФТЕМАТЕРИНСКИХ ТОЛЩАХ (НЕКОТОРЫЕ СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ОСАДОЧНО-МИГРАЦИОННОЙ ТЕОРИИ НАФТИДОГЕНЕЗА)

ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 65, корп. 1  
Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий», 121205, Москва, Большой бульвар, 30, стр. 1

*National University of Oil and Gas «Gubkin University», 119991, Moscow, Leninsky Prospekt 65  
Skolkovo Institute of Science and Technology, 121205, Moscow, Bolshoy Boulevard, 30, bld. 1*

На основании исследования закономерностей распределения углеводородов-биомаркеров на молекулярном уровне в рассеянном органическом веществе (ОВ) пород, нефтях и продуктах термолиза керогена показано наличие природных процессов, не соответствующих общепринятым позициям осадочно-миграционной теории нафтодогенеза.

Представлены конкретные примеры генерации нефти (концентрированного органического вещества) непосредственно в коллекторе, т.е. редуцированная схема нафтодогенеза, исключающая процесс миграции. Вместе с тем эти примеры не исключают эмиграцию органического вещества из нефтематеринских толщ, а являются исключением, подтверждающим общее правило. Показано, что необходимо изучение органического вещества органического углерода ( $C_{opr}$ ), хлороформенного битумоида (ХБ«А»), пиролиз «Rock-Eval» и т.д., с обязательным подкреплением выводов данными детального исследования углеводородного состава на молекулярном уровне.

**Ключевые слова:** происхождение нефти, теория нафтодогенеза, углеводороды-биомаркеры, рассеянное органическое вещество, концентрированное органическое вещество, нефтематеринские толщи, коллектор, кероген, прокариоты.

Natural processes contradictive to the common organic (sedimentary and migrational) theory of oil formation were concluded to take place based on the study of the hydrocarbons-biomarkers distribution regularities at the molecular level in the dispersed organic matter of rocks, petroleum and kerogen thermolysis products.

Here specific examples of the generation of oil (concentrated organic matter) directly in the reservoir, i.e. reduced scheme of naphthydrogenesis, excluding the process of migration were presented. At the same time, these examples do not exclude the migration of organic matter from the «oil source strata», but are an exception that confirms the general rule. It was shown that the study of organic matter, organic carbon (TOC), chloroform-soluble bitumen, pyrolysis «Rock-Eval», etc., necessarily supporting the conclusions with data from a detailed study of the hydrocarbon composition at the molecular level.

**Key words:** origin of petroleum, theory of oil formation, hydrocarbon-biomarkers, dispersed organic matter, concentrated organic matter, oil source rock, reservoir rock, kerogen, prokaryotes.

**Введение.** Для успешных поисков нефтяных месторождений необходимо знать не только то, где нефть образуется, как мигрирует в недрах и формирует залежи, но и как изменяется ее углеводородный состав на молекулярном уровне при этих перемещениях и на какой стадии в настоящий момент находится нефтяная система.

Нефтегазообразование (нафтодогенез) — сложная совокупность процессов, протекающих в

земной коре в масштабе геологического времени. Мы не можем наблюдать эти процессы, но можем фиксировать результаты их протекания [Баженова, 2017; Конторович, 2004; Матвеева и др., 1998].

В соответствии с осадочно-миграционной теорией нафтодогенеза нефть формируется в осадочных породах в процессе преобразования фоссилизированного органического вещества (рассеянного органического вещества, РОВ) в

<sup>1</sup> РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, факультет химической технологии и экологии, кафедра органической химии и химии нефти, профессор; *e-mail*: gordadze@rambler.ru

<sup>2</sup> РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, факультет научно-педагогических кадров и кадров высшей квалификации, декан; *e-mail*: moxikh@yahoo.com

<sup>3</sup> РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, факультет химической технологии и экологии, кафедра органической химии и химии нефти, аспирант; *e-mail*: agayanova@mail.ru

<sup>4</sup> Сколковский институт науки и технологий, Центр добычи углеводородов, ст. науч. с.; *e-mail*: e.kozlova@skoltech.ru

<sup>5</sup> РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, факультет геологии и геофизики нефти и газа, декан; *e-mail*: olgapostnikova@yandex.ru

углеводороды (микронефть) и далее мигрирует в проницаемые коллекторские горизонты. При этом для оценки нефтематеринских свойств пород (нефтематеринских толщ, НМТ) по осадочному разрезу используется унифицированная схема исследования РОВ, которая включает оценку его количества, качества и степени зрелости путем определения органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ), количества хлороформенного битумоида (ХБ«А»), отражательной способности витринита ( $R_o$ ) и т.д. Для оценки материнских свойств пород успешно используется пиролитический метод Rock-Eval; затем на молекулярном уровне изучается углеводородный (УВ) состав методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ), хромато-масс-спектрометрии (ХМС), высокоеффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и т.д., приборная база которых непрерывно совершенствуется.

Нефтематеринскими породами считаются те отложения, которые содержат большое количество углеводородных компонентов (высокие значения  $C_{\text{орг}}$ , S2 и водородного индекса (HI) по данным пиролиза Rock-Eval) и находятся на стадии главной зоны нефтеобразования (согласно данным отражательной способности витринита ( $R_o$ ) и  $T_{\text{max}}$  (Rock-Eval)). Новообразованные углеводороды (или микронефть по определению Н.Б. Вассоевича) в результате миграции и аккумуляции формируют нефтяную залежь, происходит концентрация ОВ [Вассоевич, 1986] (т.е. в залежи мы имеем уже концентрированное органическое вещество — КОВ нефти, или КОВ<sub>н</sub>). Отметим и то, что для образования нефти далеко не всегда ОВ породы должно достичь «нефтяного окна», так как известно, что в природе иногда встречаются незрелые и слабозрелые нефти [Bazhenova, Arefiev, 1990; Петров, 1988].

Путем сопоставлений на молекулярном уровне установлено генетическое родство в системах нефтематеринская толща (НМТ) — нефть и нефть — нефть [Гусева и др., 1995]. Биологические маркеры — также доказательство несомненного участия живого вещества в образовании скоплений углеводородов (УВ) в недрах. Множество бактериальных остатков указывает на то, что предшественниками УВ нефти и конденсатов были не только эукариоты (грибы, растения и животные), но и различные классы прокариот [Гордадзе и др., 2018, 2018а; Юсупова и др., 2020].

Однако, несмотря на то, что осадочно-миграционная теория образования нефти планомерно развивается [Вассоевич и др., 1975; Конторович, 1988, 2004; Соколов и др., 1999; Соколов, 2001; Соболева, 2003; Соболева, Гусева, 2010; Ступакова, 2015], последние данные, полученные при помощи современных методов изучения углеводородного состава ОВ пород и нефти на молекулярном уровне, с одной стороны, подтвердили многие аспекты первичных постулатов, а с другой — выявили

несоответствия, которые противоречат общепринятым позициям осадочно-миграционной теории нафтогенеза [Гордадзе, Арефьев, 2002].

К таким несоответствиям можно отнести следующие:

1) часто встречаются образцы нефтематеринских пород, где степень преобразованности ОВ одновозрастных толщ по вышеперечисленным параметрам различается не только для образцов пород, находящихся в нескольких сантиметрах один от другого, но и в одном и том же образце породы [Гордадзе, 2002];

2) стерановые и терпановые коэффициенты зрелости нефти, как правило, выше таковых из экстрактов материнского ОВ;

3) известно, что нефтяные углеводороды образуются из керогена (нерасторимого ОВ породы) путем термического крекинга. Вместе с тем при изучении закономерностей распределения углеводородов-биомаркеров в растворимой части и в продуктах термолиза керогена пород, богатых ОВ (например, ОВ пород баженовской свиты Салымского месторождения Западной Сибири, где содержание органического углерода варьирует в диапазоне 10–15 вес.%) [Козлова и др., 2015; Лопатин и др., 1999; Соболева, 2017]), показано, что в **образовании нефти принимал участие не весь разрез, а лишь те интервалы, которые расположены близко к нефти** [Гордадзе, Матвеева, 1995; Гордадзе, Зонн, 1988; Гордадзе, 2002, 2015]. Далее будет показано, что кероген находится не только в нефтематеринской толще, но и в самом коллекторе [Гордадзе и др., 2018, 2018а, б; Юсупова и др., 2020; Пошибаева и др., 2019];

4) необходимо отметить и то, что практически невозможно количественно оценить образование крупных и гигантских месторождений нефти и газа за счет рассеянного в окружающих породах ОВ, что также отмечал Н.Б. Вассоевич (1986), когда критиковал подсчеты В.А. Успенского [Петров, 1988];

5) методом пиролиза Rock-Eval определяются потенциальные и производящие НМТ. Однако неясно, сколько времени необходимо для того, чтобы «потенциальные» НМТ превратились в нефтепроизводящие и сколько нефти эмигрировало из них к настоящему времени. Также неясно, какие признаки позволяют нам судить об остатке ОВ в производящих НМТ. Следуя этой логике, можно заключить, что если порода выдала нефть, то  $C_{\text{орг}}$  должно быть не максимальным, а минимальным, поскольку большая часть  $C_{\text{орг}}$  представлена органическим углеродом керогена, превращающегося в углеводороды в ходе катагенетической истории. При таких измерениях обязательной должна быть оценка исходного количества ОВ;

6) малопонятными остаются **механизмы выхода нефтяных УВ** из нефтематеринских пород, будь то «классические» глинистые толщи или нетрадиционные «нефтяные сланцы».

В осадочно-миграционной теории изначально рассматривалось большое число возможных способов миграции, но на сегодняшний день подтвержденными остаются только два способа: миграция в водорастворенном состоянии и в форме свободной УВ фазы. В силу того, что нефтяные УВ практически не растворяются в воде, был сделан вывод, что УВ мигрируют отдельно от воды [Munn et al., 1997]. Б. Тиссо считал, что на больших глубинах миграция УВ осуществляется преимущественно в газовой фазе [Тиссо, Вельте, 1981]. О. Баталин полагает, что конденсационный механизм образования углеводородных месторождений дает естественное объяснение нерешенных вопросов геологии, важных для бассейнового моделирования и поиска залежей. Он считает, что экстракция нефтяных компонентов из нефтематеринских пород осуществляется газом высокого давления — восходящий газовый поток переносит их в растворенном состоянии на меньшие глубины, где нефтяные УВ конденсируются, образуя нефтяные залежи [Batalin, Vafina, 2017].

Породами-коллекторами называют проницаемые отложения — вместилища жидкых и газообразных УВ, способных отдавать эти флюиды при разработке месторождений [Баженова, 2017; Калинко, 1987; Peters et al., 2012]. Как показали наши исследования, одна и та же порода может совмещать свойства и коллектора и нефтематеринской толщи [Гордадзе и др., 2018]. Иными словами, в этом механизме отсутствует необходимость первичной миграции в коллектор для образования КОВ<sub>н</sub> из так называемой материнской породы.

На наш взгляд, нефть — такое же концентрированное органическое вещество, как и уголь. Но, в отличие от угля, исходное ОВ для которого выдало твердую фазу, исходным ОВ для нефти было такое, которое генерировало жидкую фазу. Таким образом, совсем не обязательно, чтобы такое КОВ, как нефть, собралось в ловушке (коллекторе) только в результате миграции из рассеянного ОВ пород. Если это так, то возникает естественный вопрос: нужно ли для поисков и разведки нефтяных месторождений искать так называемые нефтематеринские толщи с рассеянным ОВ? На наш взгляд, безусловно нужно по двум причинам.

Во-первых, в том случае, если найдены нефтематеринские толщи, т.е. породы с высоким содержанием ОВ (С<sub>опр</sub>), имеющие большой УВ потенциал и ОВ которых достигло «нефтяного окна», то существует большая вероятность того, что в этих отложениях находится скопление и концентрированного ОВ — нефти, естественно, если эти отложения в процессе катагенетической истории стали коллектором.

Во-вторых, в том случае, если КОВ<sub>н</sub> уже найдено, то, изучая УВ состав РОВ сингенетичной породы и нефти на молекулярном уровне, можно установить сингенетичным или эпигенетичным

вмещающим отложениям является обнаруженное КОВ. Если КОВ сингенетично вмещающим отложениям, то относительное распределение УВ-биомаркеров будет близким к таковому в РОВ пород, а если отличается, то можно сделать вывод о том, что КОВ<sub>н</sub> находится во вторичном или третичном залегании. Следовательно, надо искать те толщи, откуда она могла мигрировать, и пути миграции, где КОВ<sub>н</sub> могло частично задерживаться. Очевидно, это имеет большое практическое значение при поисках, разведке и разработке нефтяных месторождений, особенно в условиях истощения так называемых традиционных УВ запасов.

Для подтверждения вышеуказанных рассуждений приведем несколько примеров собственных молекулярных исследований [Гордадзе и др., 2018, 2018а, б; Юсупова и др., 2020], свидетельствующих о том, что КОВ<sub>н</sub> образуется в самом коллекторе, и порода совмещает коллекторские и нефтематеринские свойства.

**Экспериментальная часть.** Закономерности распределения углеводородов-биомаркеров (насыщенных и ароматических) и адамантанов в хлороформенном битумоиде «А», в нефти и в продуктах термолиза керогена пород были изучены методами капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС).

Растворимую часть ОВ породы получали путем экстракции хлороформом в аппарате Сокслета в течение 72 ч.

Термолиз нерастворимого ОВ (керогена) проводили при 330 °C в запаянной ампуле.

Анализ методом ГЖХ проводили на приборе «Bruker 430-GC» с пламенно-ионизационным детектором. Программировали температуру от 80 до 320 °C со скоростью 4 °C/мин. Газ-носитель — водород. Разделение углеводородов осуществляли на капиллярных колонках НР-1 25 м×0,25 мм×0,5 мкм. Анализ углеводородов методом ХМС проводили на приборе «Agilent 6890N/5975C» в режиме электронной ионизации. Разделяли углеводороды в условиях, аналогичных ГЖХ, газ-носитель — гелий. Использованы характеристические ионы *m/z* 71 для *n*-алканов, изопреноидов и 12- и 13-метилалканов; *m/z* 217 и 218 для стеранов; *m/z* 177 и 191 для терпанов; *m/z* 136, 135, 149, 163, 177 для адамантанов; *m/z* 91, 92 для *n*-алкилбензолов. Все спектры были сняты при энергии ионизации 70 эВ и ускоряющем напряжении 3500 В. Температура камеры ионизации 250 °C.

**Результаты исследований и их обсуждение.** В качестве первого примера приведем результаты наших исследований нефтематеринских толщ и нефти нижнего кембрия и докембрия, в том числе и в Восточной Сибири. Этому вопросу, как известно, посвящены многочисленные работы [Fowler, Douglas, 1987; Конторович и др., 1991, 2000; Баженова, 2017; Тимошина, 2004; Аркадьева,

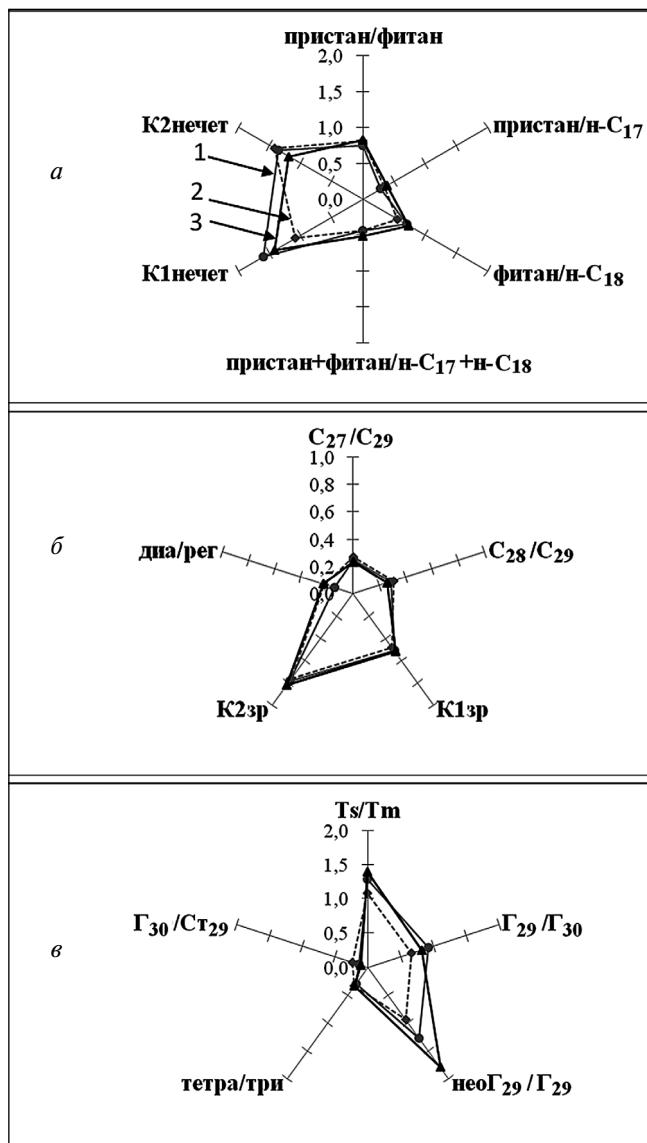


Рис. 1. Геохимическая характеристика УВ, экстрагированных из пород (a), продуктов термолиза нерастворимой части реликтов цианобактериальных матов (б) и нефти осинского горизонта Восточной Сибири (в) по алканам, стеранам и терпанам.  $K^1_{\text{зр}} = \alpha S / (\alpha S + \alpha R)$ ,  $K^2_{\text{зр}} = \alpha \beta \beta / (\alpha \beta \beta + \alpha R)$ , регулярные стераны  $C_{29}$ ; диа — диахолестаны  $10\alpha,13\beta,17\alpha,20S$  и  $20R\ C_{27}$ , рег — регулярные стераны  $C_{27}$ ; Ts —  $22,29,30$ -триисноргопан —  $17\alpha$ -метил,  $18\alpha$ ; Tm —  $22,29,30$ -триисноргопан —  $18\alpha$ -метил,  $17\alpha$ ; Г30 — гопан  $C_{30}$ ,  $17\alpha, 21\beta$ ; три — трициклический терпан  $C_{23}, 13\beta, 14\alpha$ ; тетра — тетрациклический терпан  $C_{24}, 13\beta, 14\alpha$ ; пента — гопан  $C_{30}$ .

Гильдин, 2010; Perri, Spadafora, 2011; Каширцев, 2013; Баженова и др., 2014; Каширцев и др., 2015; Luo et al., 2015; Парфенова и др., 2016; Гордадзе и др., 2017; Ступакова и др., 2019]. Считается, что нижнекембрийские карбонатные отложения — одни из наиболее перспективных объектов для поисков нефти и газа на юге Сибирской платформы в целом и на Непско-Ботуобинской антеклизе, в частности, где степень их изученности, по сравнению с другими регионами, относительно высокая. Основная продуктивность в нижнекембрийских отложениях связана с осинским горизонтом.

Нами проведено детальное исследование (как минеральной, так и органической составляющей)

20 образцов, отобранных из интервала 3034,00–3052,00 м из пачки пород-коллекторов, представленных доломитами слоистыми. Исследование этих пород с помощью растрового электронного микроскопа дало возможность заключить, что они представлены темными и светлыми прослойками, являющимися реликтами цианобактериальных матов, которые формировались в изолированных частях бассейна с низкой гидродинамической активностью [Perri, Spadafora, 2011; Perri et al., 2012; Розанов, 2002].

На основании детального изучения распределения углеводородов-биомаркеров и углеводородов алмазоподобного строения, а также ароматических углеводородов в нефтях и продуктах термолиза нерастворимого ОВ (керогена) пород-коллекторов осинского горизонта нижнего кембрия Восточной Сибири нами был сделан вывод о том, что эти породы являются одновременно и нефтематеринскими толщами [Гордадзе и др., 2018].

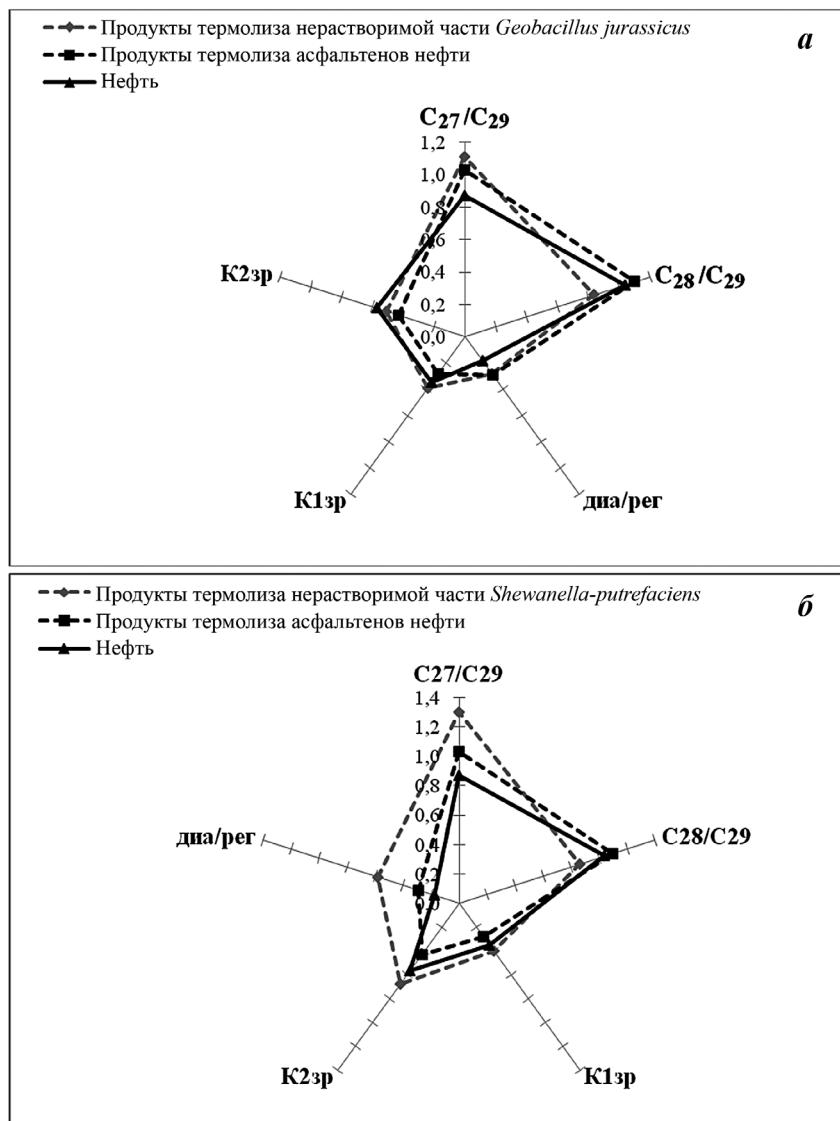
Как видно на рис. 1, наблюдается удивительное совпадение по относительному распределению алифатических, циклических углеводородов-биомаркеров и других углеводородов в ОВ пород-коллекторов осинского горизонта нижнекембрийских отложений и в нефтях на той же площади и в тех же отложениях. Аналогичные результаты мы получили, сравнив распределение 12- и 13-метилалканов  $C_{19}-C_{30}$ , н-алкилбензолов  $C_9-C_{23}$  и адамантанов.

Такое близкое распределение УВ-биомаркеров и адамантанов обусловлено тем, что углеводороды образовались из керогена *in situ*, а не эмигрировали из нижележащих толщ. Очевидно, что в процессе миграции поменялся бы не только групповой состав, но и относительное содержание углеводородов на молекулярном уровне.

В качестве другого примера приведем результаты исследований закономерностей относительного распределения УВ-биомаркеров в растворимой части и продуктах термолиза нерастворимой части (керогена) различных штаммов бактерий, выделенных из нефти, а также асфальтенов этой нефти.

Из нефти месторождения Даган (Северо-Китайский бассейн) нами выделены различные штаммы прокариот (бактерий) *Geobacillus juras-sicus* и *Shewanella putrefaciens*, биомасса которых была подвергнута лиофилизации с последующим изучением закономерностей распределения углеводородов-биомаркеров в растворимой части и в продуктах термолиза нерастворимой части (которую можно рассматривать в качестве керогена) [Гордадзе и др., 2018а, б; Юсупова и др., 2020]. Также были изучены продукты термолиза асфальтенов этой нефти, которые представляют собой продукт, наиболее близкий к керогену, и которые также можно рассматривать в качестве продукта преобразования биомассы бактерий.

Рис. 2. Сравнительная характеристика продуктов термолиза (330 °C) нерастворимой части (керогена) биомассы бактерий *Geobacillus jurassicus* (а) и *Shewanella-petrofacies* (б), нефти месторождения Даган и продуктов термолиза выделенных из нее асфальтенов по стеранам. Обозначения см. рис. 1



В продуктах термолиза (при 330 °C) нерастворимой части указанных бактерий образуются как алифатические, так и циклические нефтяные УВ-биомаркеры (стераны и терпаны). На рис. 2 приведена сравнительная характеристика продуктов термолиза нерастворимой части биомассы бактерий *Geobacillus jurassicus*, *Shewanella-petrofacies*, асфальтенов и исходной нефти месторождения Даган по алканам, стеранам и терпанам.

На рис. 2, а можно видеть, что в продуктах термолиза бактерий *Geobacillus jurassicus*, нефти месторождения Даган и продуктов термолиза асфальтенов, выделенных из этой нефти, наблюдается очень близкое распределение стеранов, а также близкие величины генетического показателя — отношения пристана к фитану, варьирующие в пределах 0,81–1,05 (аналогично и в хлороформенных экстрактах) и характерные для нефтей морского генезиса, в том числе и для нефти месторождения Даган. Морской характер ОВ подтверждает и соотношение стеранов  $C_{27}-C_{29}$ .

Вместе с тем распределение  $n$ -алканов отличается от такового в нефти, что свидетельствует о том, что штамм *Geobacillus jurassicus* внес свой

вклад в образование алифатических и алициклических (стераны) изопреноидов изученной нефти.

В продуктах термолиза нерастворимой части биомассы *Shewanella putrefaciens* наблюдается нефтяное распределение  $n$ -алканов  $C_{10}-C_{36}$ , которое, однако, отличается от такового в нефти месторождения Даган. Что касается распределения стеранов, то их распределение близко как в твердом ОВ, так и в нефти (рис. 2, б).

Таким образом, можно заключить, что в образовании углеводородов-биомаркеров нефти месторождения Даган участвовали прокариоты, находящиеся в этой нефти.

В качестве еще одного подтверждения нашего утверждения, что эмиграция из материнских толщ не обязательна, может служить «молодая» нефть из кальдеры влк Узон (Камчатка, Кроноцкий заповедник).

Процесс быстрого современного нефтеобразования реализуется в гидротермальных системах при повышенных значениях температуры в виде так называемых гидротермальных нефтей. В настоящее время они известны в различных районах мира. К гидротермальным нефтям относится нефть

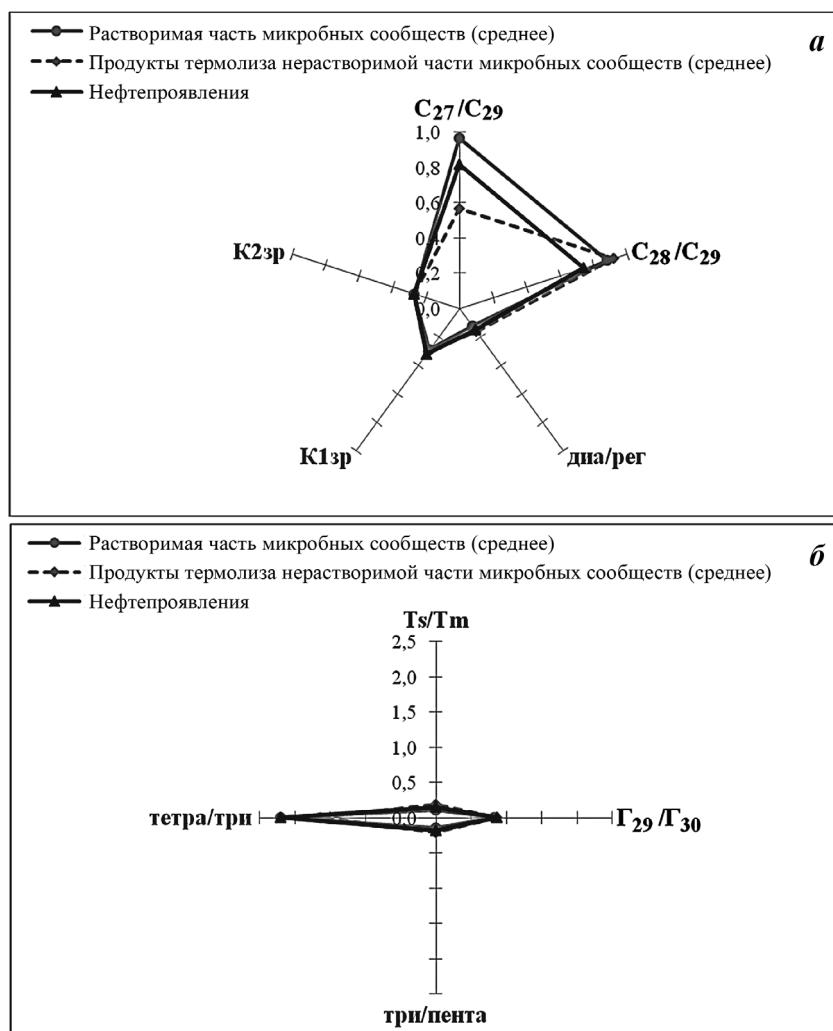


Рис. 3. Сравнительная молекулярная характеристика растворимой части, продуктов термолиза нерастворимой части микробных сообществ (среднее значение) и нефтепроявлений Нефтяной площадки кальдеры вулкана Узон по стеранам и терпанам. Обозначения см. рис. 1

кальдеры влк Узон. Изучению нефтепроявлений кальдеры влк Узон посвящены многие работы [Бескровный, Лебедев, 1971; Калинко, 1975; Bazhenova et al., 1988; Заварзин и др., 1989; Simoneit et al., 2009; Конторович и др., 2011; Варфоломеев и др., 2011; Slivko, Ablya, 2011; Фурсенко и др., 2014; Галимов и др., 2015; Добрецов и др., 2015; Коноплева и др., 2018]. Ученые полагают, что кальдера представляет собой уникальную природную лабораторию современного образования нефти, возраст которой не превышает 50 лет. Первоначально существовало мнение, что нефть Узона образовалась за счет abiогенного синтеза [Бескровный, Лебедев, 1971], но позднее было высказано предположение, что нефть сформировалась за счет переработки липидов высшей наземной растительности и простейших водорослей [Калинко, 1975; Bazhenova et al., 1988; Simoneit et al., 2009; Конторович и др., 2011; Добрецов и др., 2015]. Результаты наших исследований углеводородного состава нефтепроявлений согласуются с выводами предыдущих авторов лишь в том, что по распределению углеводородов ОВ слабопреобразованное.

Известно, что кальдера влк Узон представляет собой своего рода «музей микробов», где

на термальных полях и в горячих источниках обитают самые разнообразные прокариотические организмы [Bonch-Osmolovskaya et al., 2003; Mar danov et al., 2011; Burgess et al., 2012; Rozanov et al., 2014].

Микробные сообщества из источника Нефтяной площадки были отобраны при разных природных значениях температуры — от 35 до 65 °С. Методом высокопроизводительного секвенирования (16S рРНК) изучен состав микробных сообществ. Микробное разнообразие всех изученных образцов практически одинаковое, но отличается их относительное содержание. Так, содержание архей колеблется в пределах 0,5–5% (из них содержание *Thermoplasmatales* колеблется в пределах 67–99%), количество представителей *Acidithiobacillus* (*Gammaproteobacteria*) варьирует в пределах 30–88%, *Candidatus Methylacidiphilum (uncultured Verrucomicrobiae)* — в пределах 9–65%. Также присутствуют бактерии *Thiomonas*, *Sulfo bacillus* (*Clostridiales*) и *Delta proteobacteria* (Sva0485)<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> Образцы предоставлены руководителем отдела биологии экстремофильных микроорганизмов Института микробиологии имени С.Н. Виноградского, членом-корреспондентом РАН Е.А. Бонч-Оsmоловской.

Наши исследования по термолизу нерастворимой части микробных сообществ, выделенных из Нефтяной площадки кальдеры влк Узон [Пошибаева и др., 2019], экспериментально подтвердили ранее высказанные предположения об участии прокариот микробного сообщества в образовании углеводородов-биомаркеров. К такому выводу мы пришли на основании изучения распределения углеводородов-биомаркеров в растворимой части и продуктах термолиза прокариот, выделенных в месте нефтепроявлений (рис. 3).

**Заключение.** Приведенные примеры детальных молекулярных исследований позволяют разрешить указанные выше несоответствия, вносят вклад в современное развитие осадочно-миграционной теории нафтогенеза и позволяют сделать следующие выводы:

– нефть является таким же концентрированным ОВ, как и уголь, но для угля исходное ОВ было таким, что выдало твердую фазу, а для нефти таким, что выдало жидкую фазу. Следовательно, нефть, в отличие от угля, — миграционноспособна;

– существуют как минимум два способа образования залежи: традиционно описываемая в теории нафтогенеза миграция из отложений с РОВ и генерация углеводородов *in situ* в собственно коллекторском горизонте;

– большое количество органического углерода и термическая зрелость ОВ пород могут свидетельствовать о том, что при наличии в этих отложениях коллектора велика вероятность нахождения в нем и концентрированного ОВ — нефти;

– унифицированная схема изучения органического вещества отложений, включающая определение количества органического углерода ( $C_{опр}$ ), количества хлороформенного битумоида (ХБ«А»), пиролиз Rock-Eval, обязательно должна содержать в себе исследование углеводородного состава керогена ОВ пород и нефей на молекулярном уровне и т.д. В том случае, если нефть эпигенетична вмещающим отложениям, она находится во вторичном или третичном залегании и образовалось в результате миграции из более глубоких горизонтов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аркадьев О.В., Гильдин С.М. Микрофитологическая характеристика галогенно-карбонатных пород осинского горизонта Нижнего Приангарья Восточной Сибири // Нефтегазовая геология. Теория и практика 2010. Т. 5. № 1. URL: [http://www.ngtp.ru/rub/2/12\\_2010.pdf](http://www.ngtp.ru/rub/2/12_2010.pdf)

Баженова Т.К. Учение о нефтегазоматеринских свитах как основа теории нефтегазообразования (онтогенетический, филогенетический и онтогенетический аспекты) // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2017. Т. 12, № 1. URL: [http://www.ngtp.ru/rub/1/10\\_2017.pdf](http://www.ngtp.ru/rub/1/10_2017.pdf)

Баженова Т.К., Дахнова М.В., Жеглова Т.П. Нефтегазоматеринские формации, нефти и газы докембрия и нижнего–среднего кембрия Сибирской платформы / Под ред. А.И. Варламова, А.П. Афанасенкова. М.: ВНИГНИ, 2014. 128 с.

Бескровный Н.С., Лебедев Б.А. Нефтепроявление в кальдере вулкана Узон на Камчатке // Докл. АН СССР. 1971. Т. 201, № 4. С. 953–956.

Варфоломеев С.Д., Карпов Г.А., Синал Г.А. и др. Самая молодая нефть Земли // Докл. РАН. 2011. Т. 438, № 3. С. 345–347.

Вассоевич Н.Б. О происхождении нефти (развитие органической теории от М.В. Ломоносова до наших дней): Избр. тр. Геохимия органического вещества и происхождение нефти. М.: Наука, 1986. С. 109–129.

Вассоевич Н.Б., Бурлин Ю.К., Конюхов А.И., Карношина Е.Е. Роль глин в нефтеобразовании // Сов. геология. 1975. № 3. С. 15–29.

Галимов Э.М., Севастьянов В.С., Карпов Г.А. и др. Углеводороды из вулканического района. Нефтепроявления в кальдере вулкана Узон на Камчатке // Геохимия. 2015. № 12. С. 1059–1068.

Гордадзе Г.Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопоисковой геохимии. М.: ИГиРГИ, 2002. 336 с.

Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. 559 с.

Гордадзе Г.Н., Арефьев О.А. Некоторые существенные несоответствия органического вещества нефтегазоматеринских толщ с нефтями // Мат-лы VI Междунар. конф. «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа. К созданию общей теории нефтегазоносности недр». Кн. 1. М.: ГЕОС, 2002. 135 с.

Гордадзе Г.Н., Гириц М.В., Пошибаева А.Р. и др. Карбонатные коллекторы как нефтегазоматеринские толщи // J. Siberian Federal University. Chemistry 4. 2018. N 11. P. 575–592.

Гордадзе Г.Н., Зонн М.С. Новая геохимическая информация, получаемая на основе термолиза дебитуминизированных пород и ее использование при корреляции в системе материнская порода–нефть // Мат-лы II Междунар. конф. «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа». М.: МГУ, 1998.

Гордадзе Г.Н., Керимов В.Ю., Гайдук А.В. и др. Углеводороды–биомаркеры и углеводороды алмазоподобного строения из позднедокембрийских и нижнекембрийских пород Катангской седловины (Сибирская платформа) // Геохимия. 2017. Т. 55, № 4. С. 335–343.

Гордадзе Г.Н., Матвеева И.А. Сравнительная информативность геохимических показателей по аренам  $C_8$  и высокомолекулярным биомаркерам // Геология нефти и газа. 1995. № 1. С. 35–39.

Гордадзе Г.Н., Пошибаева А.Р., Гириц М.В. и др. Образование углеводородов нефти из биомассы прокариот. Сообщение 1. Образование нефтяных углеводородов–биомаркеров из биомассы архей *Thermoplasma* sp. // Нефтехимия. 2018а. Т. 58, № 2. С. 135–139.

Гордадзе Г.Н., Пошибаева А.Р., Гириц М.В. и др. Образование углеводородов нефти из биомассы прокариот. Сообщение 2. Образование нефтяных углеводородов–биомаркеров из биомассы бактерий *Geobacillus jurassicus*, выделенных из нефти // Нефтехимия. 2018б. Т. 58, № 6. С. 1–8.

Гусева А.Н., Мальцев В.В. Органическая геохимия — наука XXI века // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 1995. № 2. С. 15–19.

Добрецов Н.Л., Лазарева Е.В., Жмодик С.М. и др. Геологические, гидрогеохимические и микробиологические особенности нефтяной площадки кальдеры Узон (Камчатка) // Геология и геофизика. 2015. Т. 56, № 1–2. С. 56–88.

Заварзин Г.А., Карпов Г.А., Горленко В.М. и др. Кальдерные микроорганизмы. М.: Наука, 1989. 120 с.

Калинко М.К. Генезис микронефтепроявлений кальдеры вулкана Узон (Восточная Камчатка) // Превращение органического вещества в современных и ископаемых осадках и основные этапы генерации свободных углеводородов // Тр. ВНИГНИ. Вып. 175. М., 1975. С. 50–58.

Калинко М.К. Геология и геохимия нафтидов. М.: Недра, 1987. 242 с.

Каширцев В.А. Новые и редкие стерановые и терпановые углеводороды в нефтях Непско-Ботубинской антеклизы (Восточная Сибирь) // Нефтехимия. 2013. Т. 53, № 1. С. 3–10.

Каширцев В.А., Конторович А.Э., Ким Н.С. и др. Страны в неопротерозойских нефтях Непско-Ботубинской антеклизы Сибирской платформы и Южно-Оманского соленосного бассейна Аравийской платформы // Нефтехимия. 2015. Т. 55, № 3. С. 197–205.

Козлова Е.В., Фадеева Н.П., Калмыков Г.А. и др. Технология исследования геохимических параметров органического вещества керогенонасыщенных отложений (на примере баженовской свиты, Западная Сибирь) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2015. № 5. С. 44–53.

Коноплева И.В., Власова Л.Н., Немченкова Т.Н. Исследование генезиса нефти Восточной Камчатки по углеводородам-биомаркерам // Геохимия. 2018. № 7. С. 709–717.

Конторович А.Э. Осадочно-миграционная теория нафтидогенеза: состояние на рубеже XX и XXI вв., пути дальнейшего развития // Геология нефти и газа. 1998. № 10. С. 8–16.

Конторович А.Э. Очерки теории нафтидогенеза: Избр. статьи / Под ред. С.Г. Неручева. Новосибирск: Изд-во СО РАН, ГЕО, 2004. 545 с.

Конторович А.Э., Бортникова С.Б., Карпов Г.А. и др. Кальдера вулкана Узон (Камчатка) — уникальная природная лаборатория современного нафтидогенеза // Геология и геофизика. 2011. Т. 52, № 8. С. 986–990.

Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Тимошина И.Д., Махнева Е.А. Семейства верхнедокембрийских и кембрийских нефти Сибирской платформы // Докл. РАН. 2000. Т. 370, № 1. С. 92–95.

Конторович А.Э., Петерс К.Е., Молдован Дж.М. и др. Углеводороды-биомаркеры в нефтях Среднего Приобья (Западная Сибирь) // Геология и геофизика. 1991. № 10. С. 3–34.

Лопатин Н.В., Емец Т.П. Нефтегенерационные свойства баженовской свиты на территории Ханты-Мансийского АО // Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО / Под ред. В.И. Шпильмана, В.А. Волкова. М., 1999. С. 134–161.

Матвеева И.А., Иванов В.Ф., Гордадзе Г.Н. Страны состава  $C_{21}$ – $C_{22}$  — дополнительный критерий определения нефтематеринских толщ // Нефтехимия. 1998. Т. 38, № 2. С. 90–94.

Парфенова Т.М., Меленевский В.Н., Коровников И.В. Геохимия органического вещества пород сектэнской свиты нижнего и среднего кембрия (чекуровская анти-

клиналь, северо-восток Сибирской платформы) // Геология нефти и газа. 2016. № 6. С. 97–106.

Петров Ал.А. Нефти ранних этапов генерации // Геология нефти и газа. 1988. № 10. С. 50.

Пошибаева А.Р., Гириц М.В., Гаянова А.А. и др. Закономерности распределения углеводородов-биомаркеров в грунтах разных участков Нефтяной площадки кальдеры вулкана Узон (Камчатка) // Мат-лы науч. конф. «Геохимия нефти и газа, нефтематеринских пород, угля и сланца» 14–16 октября 2019 г., Сыктывкар. С. 86–87.

Розанов А.Ю. Бактериальная палеонтология. М.: ПИН РАН, 2002. 188 с.

Соболева Е.В. Состав хемофоссилий — геолого-геохимическая история нефти // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2003. № 2. С. 29–37.

Соболева Е.В. Формирование состава нефти пласта Ю<sub>0</sub> баженовской свиты Салымского месторождения // Георесурсы. 2017. Спецвып. Ч. 2. С. 144–154.

Соболева Е.В., Гусева А.Н. Химия горючих ископаемых: Учебник. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2010. 312 с.

Соколов Б.А. Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа: Избр. тр. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. 480 с.

Соколов Б.А., Абля Э.А. Флюидодинамическая модель нефтегазообразования. М.: ГЕОС, 1999. 76 с.

Ступакова А.В. Направления развития геологии и геохимии горючих ископаемых // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2015. № 4. С. 6–10.

Ступакова А.В., Хведчук И.И., Сауткин Р.С. и др. Переформирование залежей в древних нефтегазоносных бассейнах (на примере залежей восточного склона Байкитской антеклизы Сибирской платформы) // Георесурсы. 2019. Т. 21, № 2. С. 31–41.

Тимошина И.Д. Геохимия органического вещества нефтепроизводивших пород и нефти верхнего докембрия юга Восточной Сибири // Геология и геофизика. 2004. Т. 45, № 7. С. 901–910.

Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981.

Фурсенко Е.А., Каширцев В.А., Конторович А.Э., Фомин А.Н. Геохимия нафтидов из локализованных на суше гидротермальных источников и вопросы их генезиса (Узон, Йеллоустон, Новая Зеландия) // Геология и геофизика. 2014. Т. 55, № 5–6. С. 918–930.

Юсупова А.А., Гириц М.В., Семенова Е.М., Гордадзе Г.Н. Образование углеводородов нефти из биомассы прокариот. Сообщение 3. Образование нефтяных углеводородов-биомаркеров из биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens* и асфальтенов, выделенных из нефти // Нефтехимия. 2020. Т. 60, № 6. С. 755–764.

Batalin O., Vafina N. Condensation mechanism of Hydrocarbon Field Formation // Scientific Rep. 2017. Vol. 7. P. 10253.

Bazhenova O.K., Arefiev O.A. Immature oil sапр products of early catagenic of bacterial-algaeorganic matter // Organic Geochemistry 1990. Vol. 16, N 1–3. P. 307–311.

Bazhenova O.K., Arefiev O.A., Frolov E.V. Oil of the volcano Uzon caldera, Kamchatka // Org. Geochem. 1998. Vol. 29, N 1–3. P. 421–428.

Bonch-Osmolovskaya E.A., Miroshnichenko M.L., Lebedinsky A.V. et al. Radioisotopic, culture-based, and oligonucleotide microchip analyses of thermophilic microbial communities in a continental high-temperature petroleum reservoir // Appl. and Environm. Microbiology. 2003. Vol. 69, N 10. P. 6143–6151.

- Burgess E.A., Unrine J.M., Mills G.L. et al.* Comparative geochemical and microbiological characterization of two thermal pools in the Uzon Caldera, Kamchatka, Russia // *Microb. Ecol.* 2012. Vol. 63, N 3. P. 471–489.
- Fowler M.G., Douglas A.G.* Saturated hydrocarbon biomarkers in oils of Late Precambrian age from Eastern Siberia // *Organic Geochemistry*. 1987. Vol. 11. P. 201–213.
- Luo G., Hallmann Ch., Xie Sh. et al.* Comparative microbial diversity and redox environments of black shale and stromatolite facies in the Mesoproterozoic Xiamaling Formation // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2015. Vol. 151. P. 150–167.
- Mardanov A.V., Gumerov V.M., Beletsky A.V. et al.* Uncultured archaea dominate in the thermal groundwater of Uzon Caldera, Kamchatka // *Extremophiles*. 2011. Vol. 15. P. 365–372.
- Munn U., Welter D.H., Horsfield B. et al.* Petroleum migration: mechanisms, pathways, efficiencies and numerical simulation // *Petroleum and Basin Evolution: Insights from Petroleum Geochemistry Geology and Basin Modeling*. Springer, 1997.
- Perri E., Spadafora A.* Evidence of microbial biomineralization in modern and ancient stromatolites. *Stromatolites* // *Interaction of Microbes with Sediments*. 2011. Vol. 18. P. 631–649.
- Perri E., Tucker M.E., Spadafora A.* Carbonate organo-mineral micro- and ultrastructures in sub-fossil stromatolites: Marion lake, South Australia // *Geobiology*. 2012. N 10. P. 105–117.
- Peters K.E., David J.C., Marek K.* An overview of basin and petroleum system modeling: Definitions and concepts. *Basin modeling: New horizons in research and applications* // *AAPG Hedberg Ser.* 2012. Vol. 4. P. 1–16.
- Rozanov A.S., Bryanskaya A.V., Malup T.K. et al.* Molecular analysis of the benthos microbial community in Zavarzin thermal spring (Uzon caldera, Kamchatka, Russia) // *BMC Genomics*. 2014. 15 (Suppl 12). S. 12. DOI:10.1186/1471–2164–S–S12–S12.
- Simoneit B.R.T., Deamer D.W., Kompanichenko V.* Characterization of hydrothermally generated oil from the Uzon caldera, Kamchatka // *Appl. Geochem.* 2009. Vol. 24. N 2. P. 303–309.
- Slivko I.A., Ablya E.A.* Geochemistry of just generated oils from Uzon volcano caldera (Kamchatka) in comparison with oldest pre-Cambrian oils. *IMOG 2011*. Switzerland, Interlaken, 2011.

Поступила в редакцию 18.10.2020

Поступила с доработки 28.01.2021

Принята к публикации 28.01.2021

УДК 552.111

Я.О. Алферьева<sup>1</sup>, А.С. Новикова<sup>2</sup>

## СОСТАВ СИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА ФЛЮОРИТСОДЕРЖАЩИХ ОНГОНИТОВ ПРИ 700–800 °С, 100 МПа И РАЗНОЙ ФУГИТИВНОСТИ КИСЛОРОДА

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1

Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1

Проведены эксперименты по плавлению образцов флюоритсодержащих онгонитов из массива Ары-Булак при 700–800 °С, давлении 100 МПа и фугитивности кислорода, соответствующей буферам Ni–NiO и Mt–Нем. Во всех опытах достигнут предел содержания фтора в алюмосиликатном расплаве и насыщение по флюориту и топазу. Изменение фугитивности кислорода качественно не влияет на фазовые отношения в изученных образцах, но приводит к небольшому увеличению растворимости топаза и уменьшению растворимости флюорита в силикатном расплаве. В составе силикатного расплава происходит соответствующее изменение значения коэффициента агпайтности  $K_a$  и содержания CaO.

**Ключевые слова:** флюоритсодержащие онгониты, богатые кальцием онгониты, фугитивность кислорода.

Experiments on the melting of samples of fluorite-containing ongonites from the Ary-Bulak massif at 700–800 °C at a pressure of 100 MPa and oxygen fugacity corresponding to the Ni–NiO and Mt–Hem buffers were carried out. In all experiments, the limit of fluorine content in the aluminosilicate melt and saturation with respect to fluorite and topaz were reached. The change in oxygen fugacity does not qualitatively affect the phase relations in the studied samples, but leads to a slight increase in the solubility of topaz and a decrease in the solubility of fluorite in the silicate melt. In the composition of the silicate melt, there is a corresponding change in the value of the agpait coefficient  $K_a$  and the content of CaO.

**Key words:** fluorite-containing ongonites, calcium-rich ongonites, oxygen fugacity.

**Введение.** Флюоритсодержащие онгониты описаны [Коваленко, Коваленко, 1976, Антипов, 2009, Перетяжко, Савина, 2010] в качестве одной из разновидностей пород субвулканического массива Ары-Булак в Восточном Забайкалье. По химическому составу эти породы значительно отличаются по содержанию Ca от классических онгонитов месторождения Онгон-Хайерхан в Монголии. В то время как для классических онгонитов характерно чрезвычайно низкое (<0,5 масс.%) содержание CaO [Коваленко и др., 1971; Коваленко, Коваленко, 1976], в флюоритсодержащих онгонитах массива Ары-Булак количество CaO может достигать 10 масс.% и более.

По результатам изучения расплавных и флюидных включений во вкрапленниках этих пород авторы работы [Перетяжко, Савина, 2010] пришли к выводу, что в онгонитовой магме массива совместно с кристаллическими фазами и силикатным расплавом существовали водно-солевые флюиды и различные фторидные расплавы, которые были близки по составу к флюориту, селлитау, криолиту или хиолиту. В частности, в этой же работе детально описаны минеральные ассоциа-

ции, характеризующие существование в области субликивидуса системы двух несмесимых расплавов — силикатного и солевого Ca–F. Признаки существования Ca–F расплава описаны также для щелочных гранитов Монголии [Перетяжко и др., 2018] и гранитных редкометалльных пегматитов Канады [Vasyukova, Williams-Jones, 2014].

Формирование фторидных расплавов на магматической стадии становления массивов может влиять на распределение рудных компонентов и в итоге быть одним из решающих факторов при образовании месторождений [Граменицкий и др., 2005; Алферьева и др., 2019, 2020]. Были предприняты многочисленные попытки экспериментального моделирования равновесного существования кварц-нормативного силикатного и солевого Ca–F расплавов, однако несмесимость силикатного и преимущественно кальциевого фторидного расплава достоверно получена только в области высокой надликивидусной температуры [Сук и др., 2018]. Показано, что для флюоритсодержащих трахириолитов Монголии Ca–F солевой расплав существует с силикатным расплавом при 1250 °С. Скорее всего, в исследуемых нами

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии и вулканологии, ст. науч. с.; e-mail: YanaAlf@ya.ru

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии и вулканологии, магистрант; e-mail: novikova-a-s@yandex.ru

образцах при температуре, превышающей температуру кристаллизации расплава флюоритового состава, также будет реализовано равновесие силикатный расплав—солевой Ca—F расплав. При более низкой температуре для похожих систем во всех без исключения экспериментальных работах получена устойчивая фазовая ассоциация силикатный расплав—флюорит [Граменицкий и др., 2005; Алферьева и др., 2018а; Price et al., 1999; Scaillet, Macdonald, 2004; Dolejš, Baker, 2004, 2006; Lukkari, Holtz, 2007].

С точки зрения общепризнанной модели высокофтористые гранитные расплавы образуются в качестве остаточных от кристаллизации обычных гранитов. Температура ликвидуса насыщенного водой гранитного расплава при  $P=100$  МПа не больше 800 °C [Holtz et al., 2001]. Добавление в систему фтора приводит к значительному снижению его температуры кристаллизации [Коваленко, 1979; Manning, 1981; Holtz et al., 1993]. Согласно данным работы [Сырико и др., 2012], температура кристаллизации различных массивов онгонитов Забайкалья лежит в диапазоне 600–700 °C. Температура ликвидуса онгонитового расплава Ары-Булак соответствует 600–750 °C [Антипин и др., 2009; Перетяжко, Савина, 2010]. Исходя из этих данных существование в природе богатого фтором гранитного расплава при температуре 1250 °C, которая выше температуры ликвидуса обычного гранитного расплава, представляется невозможным. Одной из задач проведенной экспериментальной работы стала попытка получения Ca—F расплава при низкой температуре, отвечающей условиям субликвидуса гранитной системы.

Характерная черта, отличающая состав Ca—F расплава от флюорита, — значительное содержание в нем кислорода (4–10 масс.-%). Нами высказано предположение, что рост фугитивности  $O_2$  в системе может привести к росту количества примеси кислорода в флюорите и, возможно, за счет роста примесей его трансформации в Ca—F расплав при температуре субликвидуса гранитной системы. Целью нашей работы стало определение возможного влияния фугитивности кислорода на фазовые отношения и состав фаз в системе, соответствующей флюоритсодержащему онгониту, при  $T=700\pm800$  °C и давлении 100 МПа.

**Материалы и методы экспериментальных исследований.** В качестве исходных составов использованы природные образцы порфировых флюоритсодержащих онгонитов (№ АРБ-24) и афировых пород эндоконтактовой фации (№ АРБ-19) на юго-западном фланге массива Ары-Булак. (Все образцы для экспериментального изучения в виде порошков предоставлены И.С. Перетяжко.) Содержание главных компонентов в образцах пород представлено в табл. 1. Подробное петрографическое описание и полные данные химического состава образцов приведены в работах [Коваленко,

Коваленко, 1976; Перетяжко, Савина, 2010]. Данные о геологическом строении массива Ары-Булак содержатся в статье [Антипин и др., 2009].

Таблица 1

Химический состав исходных образцов пород массива Ары-Булак, по данным [Перетяжко и др., 2007], масс.-%

Образец	SiO <sub>2</sub> *	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	F	Сумма
АРБ-24	62,60	14,20	3,15	4,04	9,26	6,80	97,28
АРБ-19	51,99	17,81	0,53	3,23	14,46	12,25	95,37

\* Приведено содержание только главных компонентов. Более детальный химический состав этих образцов пород см. в работе [Перетяжко и др., 2007].

Порфировый флюоритсодержащий онгонит (образец № АРБ-24) на 20–30% состоит из порфировых вкрапленников, представленных кварцем, альбитом, санидином. В небольшом количестве присутствуют топаз и слюда циннвальдитового ряда. Микрозернистая основная масса сложена этими же минералами и стеклом, отмечено присутствие флюорита (до 5%). Порода эндоконтактовой фации (образец № АРБ-19) имеет похожий минеральный состав и афировую структуру с редкими (до 1–2%) вкрапленниками в криптокристаллической основной массе. В этих двух разновидностях пород описаны [Перетяжко, Савина, 2010] многочисленные участки размером до нескольких миллиметров, состоящие из «F—Ca стекла» и кристаллов флюорита и диккита, их формирование связывают с жидкостной несмесимостью силикатного и солевого Ca—F расплавов.

Образцы пород были перетерты в яшмовых ступках. Полученный порошок загружали в платиновые ампулы. В каждую ампулу добавлено по 10 масс.% воды. После этого ампулы герметично заваривали. Длина полученных ампул составляла около 1,5 см, внешний диаметр 3 мм, толщина стенок 0,2 мм.

В первой серии экспериментов фугитивность кислорода задавали составом экзоклавного реактора, она соответствовала буферу Ni—NiO. Опыты проводили при 800 и 700 °C, давлении 100 МПа на гидротермальной установке высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором на кафедре петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Продолжительность экспериментов при 800 °C составила 3 сут, при 700 °C — 7 сут. Точность поддержания температуры — 10 °C, давления — 10 МПа. Время закалки около 10 мин.

Во второй серии экспериментов с помощью буферной Mt—Нем смеси задавали условия повышенной фугитивности кислорода. Температурный режим и продолжительность опытов в этом случае ограничивались временем протекания реакции между компонентами буферной пары. Опыты проводили в Институте экспериментальной минералогии (ИЭМ) РАН (г. Черноголовка) на уст-

новке высокого газового давления УВГД10000 под руководством В.Ю. Чевычелова.

Буферную смесь составляли из магнетита и гематита, смешанных в отношении 1:9. Заваренные ампулы с измельченными образцами пород и необходимым количеством воды загружали в другую ампулу объемом около 0,8 см<sup>3</sup>. В эту ампулу добавляли буферную смесь и воду. Ампула также была заварена. Для увеличения времени работы буфера эта двойная ампула была помещена в еще одну внешнюю ампулу объемом около 1,9 см<sup>3</sup>, которую также заполняли буферной смесью и водой и заваривали. Каждый этап подготовки ампул сопровождался контролем массы образцов с точностью  $\pm 10^{-5}$  г.

Температура проведения второй серии экспериментов составила 750 °C, давление — 100 МПа, продолжительность — 2 сут. Время закалки около 20 мин.

По результатам анализа фазового состава буферной смеси на момент окончания опыта она на 100% состояла из магнетита во внешней ампуле, отношение Mt:Нем в средней ампуле составило ~4:1.

Определение химического состава образцов выполнено в лаборатории локальных методов исследования вещества на кафедре петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова с использованием энергодисперсионного микроанализатора на базе растрового электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV» (спектрометр INCA-Energy 350). Дисперсия, характеризующая порог обнаружения, для F составила 0,05 масс.%, для Na, K, Ca, Al, Si — 0,02 масс.%.

Точность определения равна  $\pm 10$  отн.% при содержании до 1 масс.%;  $\pm 5$  отн.% — при содержании от 1 до 5 масс.%;  $\pm 2$  отн.% — при содержании от 5 до 10 масс.%.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** В результате опытов получены образцы размером около 2×10 мм, которые состоят преимущественно из алюмосиликатного стекла и различных кристаллических фаз. Химический состав стекол по данным микрозондового анализа приведен в табл. 2 и 3. Солевой Ca—F расплав в изученных образцах не обнаружен. Изменение фугитивности кислорода, соответствующее буферам Ni—NiO и Mt—Нем не привело к качественному изменению фазовых отношений в системе.

**Буфер Ni—NiO, T=800–700 °C.** Порфировый флюоритсодержащий онгонит при 800 °C (опыт № 24NN800) на 85% состоит из алюмосиликатного расплава. Кристаллические фазы представлены флюоритом (10%) и топазом (5%). Флюорит образует небольшие (до 10 мкм) изометричные, хорошо ограненные или округлые кристаллы. Топаз представлен зернами размером от 2 до 10 мкм, имеющими удлиненные короткостолбчатые или изометричные очертания (рис. 1).

При понижении температуры до 700 °C (опыт № 24NN700) в образце появляется плагиоклаз (~3%), который представлен удлиненными субдиоморфными или скелетными кристаллами андезинового состава размером до 20 мкм. Размер кристаллов флюорита увеличился до 15–20 мкм. По результатам микрозондового анализа он имеет следующий состав (в ат. %): Ca 31,3; F 66,5; O 2; Si 0,2; Al 0,1; K 0,1.

Таблица 2

**Химический состав стекол полученных экспериментальных образцов, масс.%**

Номер опыта	Образец	Буфер	T, °C	Si	Al	Na	K	Ca	F	O*	Сумма
24NN800	АРБ-24	Ni—NiO	800	31,1±0,6**	7,99±0,11	2,37±0,15	3,54±0,17	1,2±0,6	2,3±0,15	50,8±0,8	99,6
24NN700	АРБ-24	Ni—NiO	700	32,4±1,6	7,3±0,7	1,2±0,4	3,5±0,4	1,1±0,4	1,5±0,6	51,8±2,1	99,1
24МН	АРБ-24	Mt—Нем	750	32,2±0,6	7,9±0,2	1,4±0,6	3,46±0,29	0,81±0,12	2,28±0,25	52,6±1,9	100,1
19NN800	АРБ-19	Ni—NiO	800	30,7±0,6	7,45±0,11	0,51±0,06	3,91±0,28	1,57±0,22	3,79±0,25	50±0,9	98,3
19NN700	АРБ-19	Ni—NiO	700	31,1±1,1	7,7±0,4	0,19±0,14	3,59±0,27	1,8±0,5	2,8±0,4	50,4±1,6	97,9
19МН	АРБ-19	Mt—Нем	750	31,7±0,8	7,31±0,22	0,16±0,04	3,39±0,28	1,03±0,24	3,03±0,08	53,2±1,1	99,8

\* Кислород измерен; \*\* погрешность рассчитана с помощью коэффициента Стьюдента для малых выборок (5–8 анализов каждого образца стекла) для доверительной вероятности  $\alpha = 0,95$ .

Таблица 3

**Химический состав стекол в пересчете на оксиды, масс.%**

Номер опыта	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	F	O=2F	Сумма
24NN800	67,0	15,2	3,2	4,3	1,7	2,3	1,0	92,7
24NN700	70,0	13,9	1,6	4,3	1,6	1,5	0,6	92,3
24МН	68,3	14,8	1,8	4,1	1,1	2,3	0,9	91,4
19NN800	67,1	14,3	0,7	4,8	2,2	3,9	1,6	91,4
19NN700	68,0	14,8	0,3	4,4	2,6	2,9	1,2	91,8
19МН	67,7	13,8	0,2	4,1	1,4	3,0	1,3	89,0

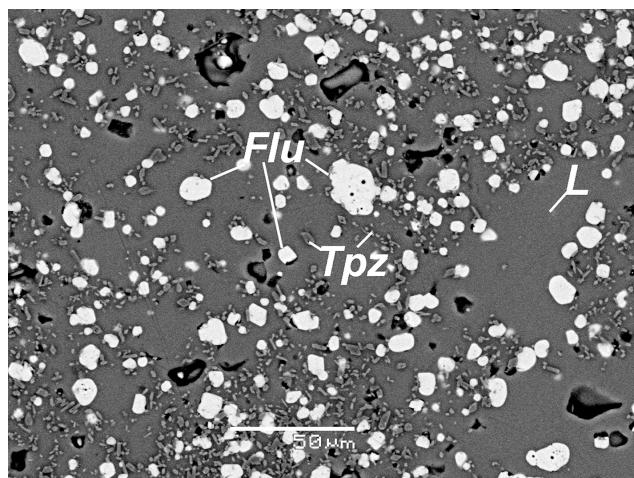


Рис. 1. Фазовые отношения в порфировом флюоритсодержащем онгоните при 800 °C в условиях буфера Ni–NiO (экспериментальный образец 24NN800)

В афировых породах при 800 °C (опыт № 19NN800) стабильные фазы представлены силикатным расплавом (55%) и примерно в равных количествах кварцем, топазом и флюоритом. Флюорит формирует изометричные ограненные или округлые зерна размером до 10 мкм. Топаз представлен мелкими (до 5 мкм) удлиненными короткостолбчатыми кристаллами, кварц — округлыми зернами неправильной формы размером до 50 мкм. Они часто содержат включения алюмосиликатного стекла или кристаллических фаз.

При понижении температуры до 700 °C (опыт № 19NN700) в образце также появляется плагиоклаз, состав которого соответствует битовниту. Он представлен удлиненными идиоморфными кристаллами размером до 10 мкм. Флюорит состоит из (ат.%) Ca (30,8), F (65,7), Si (0,4), Al (0,3), O (2,7). Топаз образует мелкие (до 5 мкм) зерна неправильной формы. Кварц представлен крупными (до 70 мкм) обособлениями неправильной округлой формы. Они часто содержат включения стекла, плагиоклаза, топаза. В химическом составе кварца характерно присутствие примесей (ат.>): Al 0,6; F 0,5; K и Ca по 0,1.

*Буфер Mt–Нем, T=750 °C.* Рост фугитивности кислорода в изученных образцах не приводит к качественному изменению фазовых равновесий. Как и в предыдущей серии опытов, при указанных параметрах (опыты № 24МН и № 19МН) в образцах основной объем занимает силикатное стекло — 85 и 55% соответственно (рис. 2). Кроме того, присутствуют флюорит (10 и 15%) и топаз (5 и 15%). В образце № 19МН образуется кварц. Флюорит обоих образцов состоит из (ат.%) Ca (31), F (65), Si (0,4), O (3,7), K и Na (по 0,1).

Полученные экспериментальные данные полностью согласуются с результатами предыдущих исследований фазовых отношений во фторсодержащих магматических системах [Граменицкий и др., 1993, 2005; Price et al., 1999; Scaillet, Macdonald,

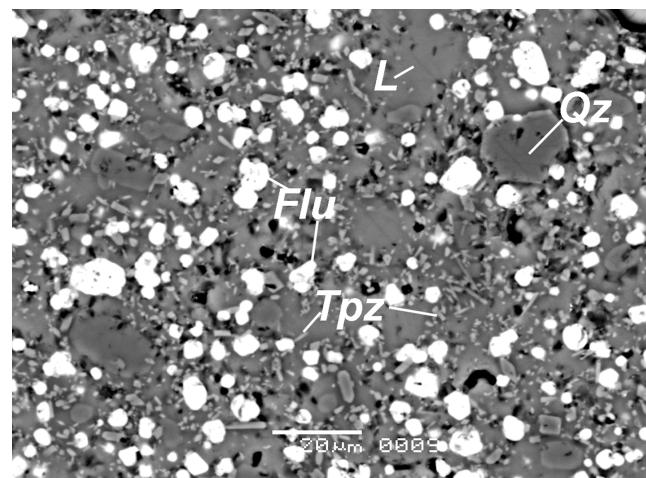


Рис. 2. Фазовые отношения в афировых породах эндоконтакта при 750 °C в условиях буфера Mt–Нем (экспериментальный образец № 19МН)

2004; Dolejš, Baker, 2004, 2006; Lukkari, Holtz, 2007; Алферьева и др., 2011, 2018а, б; Щекина и др., 2013]. Как в модельных системах, так и при плавлении природных образцов в субликивидусных условиях глубокодифференцированной гранитной системы не образуются несмесимые силикатный и солевой Ca–F расплавы.

Ca–F фаза во всех полученных образцах при параметрах эксперимента — стабильный равновесный кристаллический флюорит, а не солевой Ca–F расплав. Большинство зерен этой фазы в образцах имеет характерные кристаллические очертания с хорошо сформированными гранями и вершинами кристаллов. В некоторых случаях вершины кристаллов округлые, но, как правило, даже в этих случаях в зернах хорошо различимы грани или их следы. В зернах этой фазы не обнаружены характерные морфологические формы, характеризующие слияние капель или формирование слоя солевого расплава. Наоборот, между индивидами в случае их совместного роста образуются острые, прямые или тупые углы с хорошо выраженной вершиной. Среди зерен отсутствуют скелетные формы, которые могли бы свидетельствовать о кристаллизации флюорита из переохлажденного расплава в процессе закалки образцов. Химический состав округлых и ограненных разностей флюорита в пределах одного образца одинаковый. Соотношение Ca и F в зернах близко к стехиометрическому. Оно сохраняется постоянным и не зависит от состава существующего силикатного расплава.

Согласно полученным данным увеличение фугитивности кислорода способствует небольшому увеличению содержания примеси кислорода в флюорите: от 2–3 ат.% при буфере Ni–NiO и приблизительно до 4 ат.% при буфере Mt–Нем. Эта корреляция между содержанием кислорода в флюорите и величиной фугитивности кислорода требует дальнейшей более детальной проверки дру-

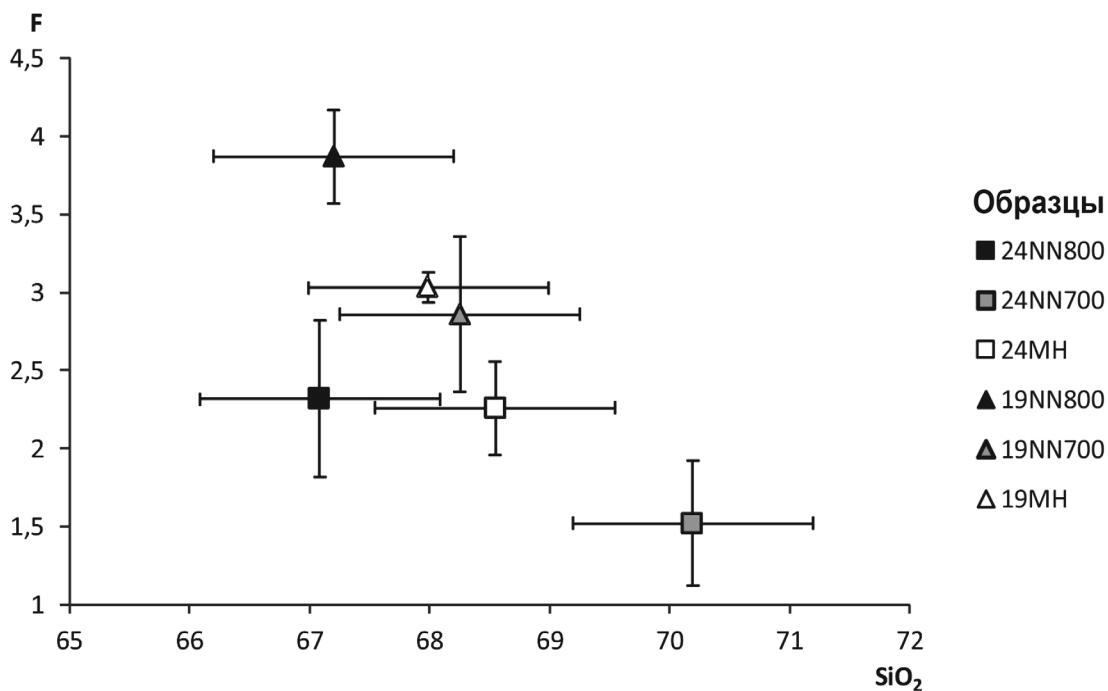


Рис. 3. Содержание SiO<sub>2</sub> и F в стеклах продуктов экспериментов, масс. %

гими аналитическими методами. Такое количество примесей не приводит к разрушению кристаллической структуры флюорита и расширению поля стабильности солевого Ca—F расплава в субликовидусную область гранитной системы.

Проведенные нами эксперименты моделируют равновесные фазовые отношения в изучаемых породах при заданных параметрах. Состав стекла образцов (за исключением содержания летучих компонентов) отражает состав силикатного расплава при параметрах эксперимента. Изменение состава стекла образцов с понижением температуры показывает направление изменения состава остаточного расплава в ходе кристаллизационной дифференциации этих пород.

На рис. 3 показаны тренды изменения содержания SiO<sub>2</sub> и F в стеклах образцов с понижением температуры. Поскольку ликвидусные минералы этих образцов представлены высокофтористыми флюоритом и топазом, то с понижением температуры от 800 до 700 °C их остаточный расплав обедняется фтором. Отсутствие высококремнистых минералов в образцах № 24NN800 и № 24MH приводит к значительному росту содержания кремнезема в расплаве образца № 24NN700 при 700 °C. Несмотря на образование кварца, в образцах № 19NN800, № 19MH и № 19NN700 также происходит повышение содержания кремнезема в остаточном расплаве при понижении температуры от 800 до 700 °C.

Полученная обратная пропорциональная зависимость между содержанием SiO<sub>2</sub> и F в остаточном расплаве находится в соответствии с данными [Коваленко, Коваленко, 1976; Коваленко, 1979; Manning, 1981]. Увеличение содержания фтора в

системе приводит к расширению поля стабильности кварца и соответствующему уменьшению содержания кремнезема в остаточном расплаве. Увеличение фугитивности кислорода практически никак не отражается на этой закономерности. Точки состава стекол, полученных в условиях буфера Mt—Нем, в пределах погрешностей попадают на тренды изменения содержания этих элементов в условиях буфера Ni—NiO.

Изменение фугитивности кислорода сказывается на величине коэффициента агпантности силикатных стекол. На рис. 4 показано, что состав силикатного стекла, полученного в опыте № 24MH в условиях буфера Mt—Нем и с учетом значений абсолютной погрешности измерений более плумазитовый, чем стекол, полученных в образцах № 24NN800 и № 24NN700 в условиях буфера Ni—NiO. Единственная кристаллическая фаза, которая влияет на коэффициент агпантности расплава в экспериментальных образцах № 24NN800, № 24NN700 и № 24MH, — топаз. Поэтому уменьшение коэффициента агпантности и рост содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в силикатном расплаве в этом случае, скорее всего, обусловлены увеличением растворимости в нем топаза. В экспериментальных образцах на основе породы эндоконтактовой фации (образец № АРБ-19) этот эффект с учетом погрешностей измерений почти не проявлен.

В стеклах экспериментов с повышенной фугитивностью кислорода отмечается пониженное содержание CaO. На рис. 5 показано, что составы этих стекол лежат значительно ниже трендов, полученных для систем с фугитивностью, соответствующей буферу Ni—NiO. Единственная Ca-содержащая фаза этих образцов (кроме

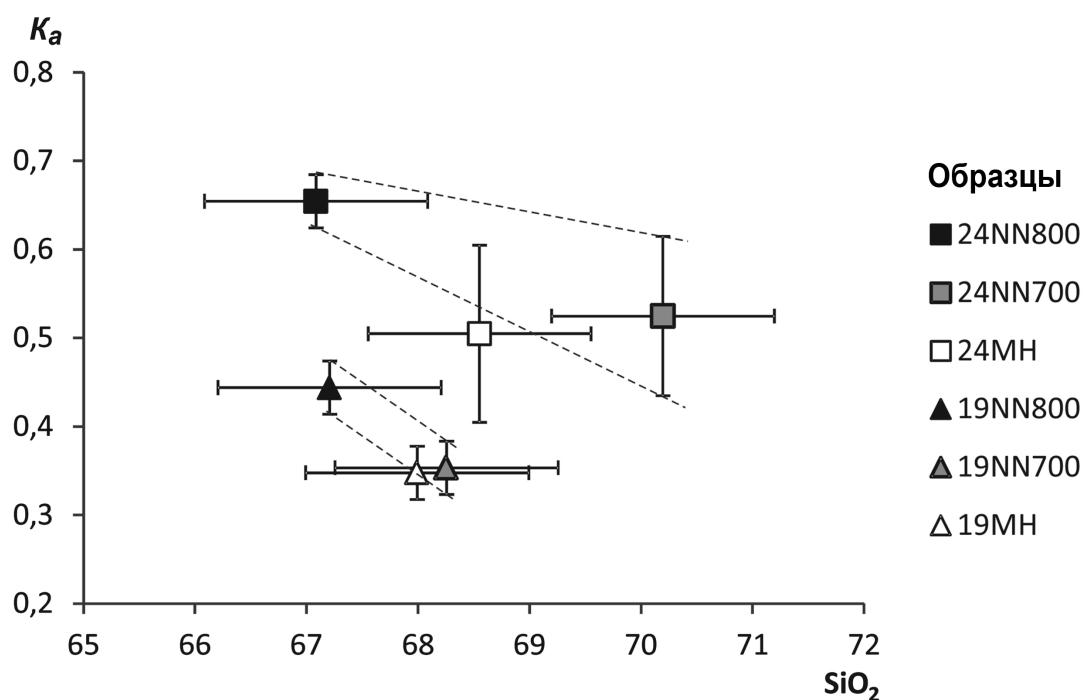


Рис. 4. Значения коэффициента агпантности  $K_a = (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$  (в мольных долях) и содержание SiO<sub>2</sub> (масс.%) в стеклах экспериментальных образцов

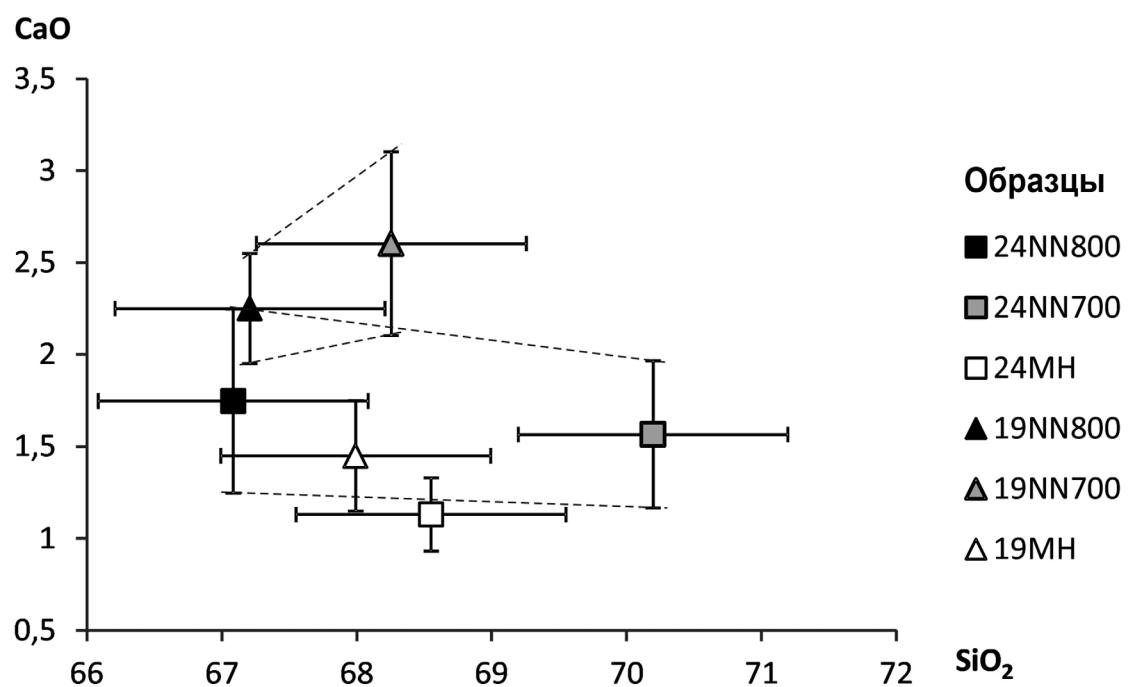


Рис. 5. Содержание SiO<sub>2</sub> и CaO в стеклах продуктов экспериментов, масс.%

силикатного расплава) — флюорит. Поэтому, по-видимому, уменьшение содержания кальция в расплаве свидетельствует об уменьшении растворимости в нем флюорита. Этот эффект более ярко выражен для экспериментальных образцов на основе породы образца № АРБ-19, чем образца № АРБ-24.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что состав силикатного

расплава и растворимость в нем богатых фтором фаз могут существенно меняться в зависимости от величины фугитивности кислорода. В основе этого эффекта, скорее всего, лежит принцип кислотно-основного взаимодействия компонентов системы. Рост фугитивности кислорода может приводить к перераспределению катионов между фтором и кислородом и вследствие этого способствовать изменению полей стабильности различных фаз.

В природных системах изменение режима летучих может стать причиной частичного растворения уже сформированных высокофтористых минералов или, наоборот, начала кристаллизации новых.

**Заключение.** Во всех проведенных экспериментах достигнуты максимальный предел содержания фтора в силикатном расплаве данного состава и насыщение этого расплава по флюориту и топазу.

Признаков силикатно-фторидной жидкостной несмесимости в продуктах экспериментов не обнаружено. Изменение летучести кислорода в рамках буферов Ni–NiO и Mt–Нем в исследованных образцах не приводит к образованию Ca–F расплава.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей богатой фтором гаплодранитной и нефелин-сиенитовой системе // Геохимия. 2011. № 7. С. 713–728.

Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Изменение отношения Ta/Nb в последовательных дифференциатах гранитного расплава (расчеты на основе экспериментальных данных) // Геология и геофизика. 2020. Т. 61, № 1. С. 34–46.

Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Зиновьева Н.Г. Вариации содержания Ta и Nb в плюмазитовом гаплодранитном высокофтористом расплаве в связи с изменением ассоциации ликвидусных фаз // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2019. № 3. С. 61–68.

Алферьева Я.О., Новикова А.С., Дмитриева А.С. Экспериментальное изучение фазовых отношений при кристаллизации онгонитового расплава массива Ары-Булак // Тр. Всеросс. ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. М.: ГЕОХИ РАН, 2018а. С. 93–97.

Алферьева Я.О., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н. Предельное содержание фтора и воды в гранитных высокоеvolutionированных расплавах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2018б. № 3. С. 70–76.

Антипин В.С., Андреева И.А., Коваленко В.И., Кузнецов. В.А. Геохимические особенности онгонитов Ары-Булакского массива // Петрология. 2009. Т. 17, № 6. С. 601–612.

Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Фазовые отношения в ликвидусной части гранитной системы с фтором // Геохимия. 1993. № 6. С. 821–840.

Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. М.: ГЕОС, 2005. 186 с.

Коваленко Н.И. Экспериментальное исследование образования редкометалльных литий-фтористых гранитов. М.: Наука, 1979. 85 с.

Коваленко В.И., Коваленко Н.И. Онгониты — субулканнические аналоги редкометалльных литий-фтористых гранитов. М.: Наука, 1976. 125 с.

Коваленко В.И., Кузьмин М.И., Антипин В.С., Петров Л.Л. Топазсодержащий кварцевый кератофор (онгонит) — новая разновидность субулканнических жильных

Рост фугитивности кислорода способствует небольшому увеличению содержания алюминия и уменьшению содержания кальция в силикатном расплаве. Такие вариации состава кварцнормативного фторсодержащего расплава, скорее всего, становятся возможны за счет изменения растворимости в нем топаза и флюорита.

**Финансирование.** Аналитические данные получены в лаборатории локальных методов исследования вещества (кафедра петрологии и вулканологии, геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова) с использованием электронно-зондового микронализатора «JEOL JXA-8230», приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

магматических пород // Докл. АН СССР. 1971. Т. 199, № 2. С. 430–433.

Перетяжко И.С., Загорский В.Е., Царева Е.А., Сапожников А.Н. Несмесимость фторидно-кальциевого и алюмосиликатного расплавов в онгонитах массива Ары-Булак (Восточное Забайкалье) // Докл. РАН. 2007. Т. 413, № 2. С. 244–250.

Перетяжко И.С., Савина Е.А. Флюидно-магматические процессы при образовании пород массива онгонитов Ары-Булак (Восточное Забайкалье) // Геология и геофизика. 2010. Т. 51, № 10. С. 1423–1442.

Перетяжко И.С., Савина Е.А., Карманов Н.С., Дмитриева А.С. Несмесимость фторидно-кальциевого и силикатного расплавов в трахириолитовой магме: данные изучения кислых вулканитов Нилгинской депрессии в Центральной Монголии // Петрология. 2018. Т. 26, № 4. С. 400–425.

Сук Н.И., Котельников А.Р., Перетяжко И.С., Савина Е.А. Эволюция расплава трахириолитов по экспериментальным данным // Тр. Всеросс. ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. М.: ГЕОХИ РАН, 2018. С. 129–132.

Сырицо Л.Ф., Баданина Е.В., Абушкевич В.С. и др. Вулканоплутонические ассоциации кислых пород в пределах редкометалльных рудных узлов Забайкалья: геохимия пород и расплавов, возраст, Р-Т условия кристаллизации // Петрология. 2012. Т. 20, № 6. С. 622–648.

Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О. Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения // Петрология. 2013. Т. 21, № 5. С. 499–516.

Dolejš D., Baker D.R. Thermodynamic analysis of the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2\text{O}^{-1}$ : stability of fluorine-bearing minerals in felsic igneous suites // Contrib. Miner. Petrol. 2004. Vol. 146. P. 762–778.

Dolejš D., Baker D.R. Fluorite solubility in hydrous haplogranitic melts at 100 MPa // Chem. Geol. 2006. Vol. 225. P. 40–60.

Holtz F., Dingwell D.B., Behrens H. Effects of F,  $\text{B}_2\text{O}_3$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$  on the solubility of water in haplogranite melts compared to natural silicate melts // Contrib. Miner. Petrol. 1993. Vol. 113, N 4. P. 492–501.

Holtz F., Johannes W., Tamic N., Behrens H. Maximum and minimum water contents of granitic melts generated in

- the crust: a reevaluation and implications // *Lithos*. 2001. Vol. 56, N 1. P. 1–14.
- Lukkari S., Holtz F.* Phase relations of F-enriched peraluminous granite: an experimental study of the Kymi topaz granite stock, southern Finland // *Contrib. Miner. Petrol.* 2007. Vol. 153. P. 273–288.
- Manning D.A.C.* The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz–Ab–Or with excess water at 1 kb // *Contrib. Miner. Petrol.* 1981. Vol. 76. P. 206–215.
- Price J.D., Hogan J.P., Gilbert M.C. et al.* Experimental study of titanite-fluorite equilibria in the A-type Mount Scott granite: implications for assessing F contents of felsic magma // *Geology*. 1999. Vol. 27. P. 951–954.
- Scaillet B., Macdonald R.* Fluorite stability in silicic magmas // *Contrib. Miner. Petrol.* 2004. Vol 147. P. 319–329.
- Vasyukova O., Williams-Jones A.E.* Fluoride-silicate melt immiscibility and its role in REE ore formation: Evidence from the Strange Lake rare metal deposit, Quebec-Labrador, Canada // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2014. Vol. 139. P. 110–130.

Поступила в редакцию 28.10.2020

Поступила с доработки 28.01.2021

Принята к публикации 28.01.2021

УДК 552.111; 550.42; 550.423

Т.И. Щекина<sup>1</sup>, А.А. Русак<sup>2</sup>, Я.О. Алферьева<sup>3</sup>, Е.Н. Граменицкий<sup>4</sup>,  
 В.А. Хвостиков<sup>5</sup>, А.Р. Котельников<sup>6</sup>, А.Ю. Бычков<sup>7</sup>, Н.Г. Зиновьева<sup>8</sup>

## ПОВЕДЕНИЕ ЛИТИЯ В ЛИКВИДУСНОЙ ЧАСТИ ВЫСОКОФТОРИСТОЙ ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ДАВЛЕНИИ ОТ 10 ДО 50 МПа

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,  
 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1

Институт геохимии и аналитической химии РАН имени В.И. Вернадского, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19

Институт проблем технологий микроэлектроники и особочистых материалов РАН,  
 142432, Московская область, Черноголовка, ул. акад. Осипьяна, д. 4

Институт экспериментальной минералогии РАН имени Д.С. Коржинского,  
 142432, Московская область, Черноголовка, ул. Академ. Осипьяна, д. 4

Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, 119991, Moscow, Kosygin str., 19

Institute of Microelectronics Technology and Ultrahigh-Purity Materials RAS,

142432, Moscow oblast, Chernogolovka, Academika Osipyan str., 6

Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy (IEM) RAS, 142432, Moscow oblast, Chernogolovka, Academika Osipyan str., 4

Экспериментально изучено распределение лития между алюмосиликатным и щелочно-алюмофторидным солевым расплавами в гранитной системе с предельным содержанием воды и фтора при температуре 700–800 °C и давлении 10–50 МПа. Показано, что литий распределяется в пользу солевого расплава при всех условиях. Повышение содержания воды в системе более 20% и давления от 10 до 50 МПа приводит к снижению значений коэффициента разделения лития между солевым и алюмосиликатным расплавами в 2–4 раза.

**Ключевые слова:** несмесимые алюмосиликатные и солевые расплавы, коэффициент разделения, содержание воды и лития, давление.

The distribution of lithium between aluminosilicate and alkali-alumina-fluoride salt melts in a granite system with the limiting contents of water and fluorine at temperatures of 700–800 °C and pressures of 10–50 MPa has been experimentally studied. It is shown that lithium is distributed in favor of the salt melt under all conditions. An increase in the water content in the system by more than 20 wt.% and a pressure from 10 to 50 MPa leads to a decrease in the partition coefficients of lithium between the salt and aluminosilicate melts by 2–4 times.

**Key words:** immiscible aluminosilicate and salt melts, partition coefficient, water and lithium content, pressure.

**Введение.** Литий считается одним из наиболее востребованных в мире редких металлов. В связи со своими уникальными свойствами он применяется в промышленности высоких технологий. Литий — один из важнейших редких элементов лейкократовых горных пород. Кларк лития в Земной коре составляет 32 г/т.

В нефелиновых сиенитах, редкометалльных литий-фтористых и щелочных гранитах и связанных с ними пегматитах количество лития нередко

превышает 1%, приобретая значение породообразующего элемента [Сырицо, 2002]. Он входит в состав слюд, амфиболов, литиевых силикатов (сподумена, петалита и др.), фосфатов и фторидов щелочных элементов.

Работа посвящена изучению поведению лития в силикатно-солевой системе Si—Al—Na—K—Li—F—O—H с высоким содержанием фтора и воды, при котором в равновесии с силикатным расплавом существуют солевая фторидная и во-

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии и вулканологии, вед. науч. с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: t-shchekina@mail.ru

<sup>2</sup> Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН, мл. науч. с., аспирант; e-mail: aleks7975@yandex.ru

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии и вулканологии, ст. науч. с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: YanaAlf@ya.ru

<sup>4</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии и вулканологии, гл. науч. с., профессор, докт. геол.-минер. н.; e-mail: engramen@geol.msu.ru

<sup>5</sup> Институт проблем технологий микроэлектроники и особочистых материалов РАН, ст. науч. с., канд. физ.-мат. н.; e-mail: vkhvostikov@mail.ru

<sup>6</sup> Институт экспериментальной минералогии РАН, гл. науч. с., докт. геол.-минер. н.; e-mail: kotelnik@iem.ac.ru

<sup>7</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, профессор, докт. геол.-минер. н.; e-mail: andrewbychkov@rambler.ru

<sup>8</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии и вулканологии, зав. лабораторией, докт. геол.-минер. н.; e-mail: nzinov@mail.ru

дная флюидная фазы. Система — модельная для гранитных расплавов, из которых в природе образуются онгониты, эльваны, Li–F- и криолит-содержащие граниты и их пегматиты. Внимание к пегматитовым месторождениям обусловлено их огромным научным и практическим значением. Они служат источником комплексного редкометалльного сырья (Li, Rb, Cs, Ta, Nb, Be, Sn, U, TR). Все эти породы обогащены фтором и нередко литием — несовместимыми элементами, которые накапливаются в процессе дифференциации пород и проявляются на ее последних стадиях, образуя собственные фазы. Особенно важным представляется исследование влияния *PT*-параметров на поведение силикатно-солевых систем в присутствии воды.

Предшествующие эксперименты [Граменицкий и др., 2005; Veksler et al., 2005], проведенные в присутствии до 10 масс.% воды и с предельным содержанием фтора в алюмосиликатном расплаве, привели к построению фазовой диаграммы изучаемой системы при температуре 800 °C и давлении 10 МПа. Важный результат исследований — выявление в ней обширной области несмесимости между алюмосиликатным и щелочно-алюмофторидным (солевым) расплавами. Реальность существования солевых расплавов в природе подтверждается многочисленными работами по исследованию расплавных включений в породах кислого состава [Соловова и др., 2007; Перетяжко, Савина, 2010; Баданина и др., 2010; Thomas et al., 2005].

Область несмесимости распространяется как на кварц-, так и на нефелин-нормативные области составов. Существование жидкостной несмесимости связано с вхождением в систему лития в количестве более 1 масс.% [Алферьева и др., 2011]. Щелочно-алюмофторидный (солевой) расплав, имеет переменный состав в зависимости от соотношения главных компонентов системы Si–Al–Na–K–Li–F–O–H. Отношение Al:Na в нем колеблется от 20:80 до 40:60. В части системы, близкой по составу к граниту, состав солевого расплава отвечает по стехиометрии Li–K–Na алюмофторидам (криолиту, криолитиониту, симмонситу). В нем практически не содержится кремний. Было показано, что литий преимущественно распределяется в пользу солевого расплава. Важная особенность солевого расплава, обусловленная именно вхождением лития в систему — его способность к концентрированию многих редких элементов, как установлено в работах [Граменицкий и др., 2005; Граменицкий, Щекина, 2005; Алферьева и др., 2011; Щекина др., 2020]. Кроме того, изучена растворимость воды в силикатном и солевом расплавах и показано, что увеличение содержания воды в системе ведет к повышению предельной концентрации фтора в силикатном расплаве и увеличению растворимости солевого

расплава [Алферьева и др., 2018] в алюмосиликатном. Эти результаты получены при температуре 800 °C и давлении 10 МПа. Нами продолжено изучение гранитной системы для выяснения влияния температуры, давления и высокого содержания воды в системе на фазовые отношения и характер распределения лития между алюмосиликатным и солевым расплавами.

Генезис силикатно-солевых систем с явлениями жидкостной несмесимости тесно связан с режимом декомпрессии при формировании магматических пород в коллизионных зонах земной коры. Этот аспект поведения флюидно-магматических систем обсуждался в работах [Котельников и др., 2019; Шаповалов и др., 2019], где рассмотрены и экспериментально смоделированы различные механизмы реализации жидкостной несмесимости при снижении давления (при декомпрессии) флюидно-магматических систем. Силикатно-солевые системы в присутствии воды представляют собой системы PQ-типа, для которых характерна сильная зависимость фазовых соотношений от давления, именно поэтому мы решили провести исследования в широком интервале давления — от 10 до 50 МПа.

**Материалы и методы исследований.** Исходные материалы. Эксперименты были проведены с единым исходным составом, представляющим собой смесь реагентов, необходимых для получения алюмосиликатного расплава, насыщенного фторидными фазами (табл. 1). Его состав был близок к составу гранитной эвтектики при 10 МПа  $H_2O$ , 1 масс.% F и содержал ~1,5 масс.% Li. Соотношение атомных количеств главных элементов в исходном составе предполагаемого силикатного расплава составляло Si:Al:(Na+K+Li)=70:15:15. Соотношение щелочных элементов Na:K:Li соответствовало 7,5:2,5:5.

Таблица 1

Исходный состав силикатно-солевой смеси

Единицы измерения	Элементы							
	Si	Al	Na	K	Li	F	O	Сумма
Масс.%	23,76	9,19	5,74	7,37	1,54	20,40	32,00	100,00
Ат.%	17,24	6,92	5,07	3,84	4,46	21,82	40,65	100,00

Для насыщения этого силикатного расплава алюмофторидными фазами в исходную шихту вводили смесь солевых компонентов, отвечающую по стехиометрии соединению  $(Na,K,Li)_3AlF_6$  в количестве, равном 1/2 массы алюмосиликатной смеси. Соотношение Na:K:Li в алюмофторидной фазе составляло 1:1:1; содержание воды в системе — от 2 до 50 масс.%. В табл. 1 приведено содержание элементов без учета воды, содержащейся в системе. В качестве исходных материалов для приготовления шихты использовали: высущенный гель  $SiO_2$ ,  $NaF$ ,  $LiF$ ,  $AlF_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $K_2SiF_6$ . В шихту большинства опытов, кроме № 4, 6 и 7, вводили

редкоземельные элементы. Все исходные вещества смешивали в яшмовой ступке.

*Аппаратура и методика экспериментов.* Эксперименты проводились на установке высокого газового давления с внутренним нагревом при температуре 800 °С и давлении 10, 20, 30 и 50 МПа. Погрешность измерения температуры составляла ±5 °С, давления ±0,1 МПа. Летучесть кислорода в опытах отвечала создаваемой буфером NNO. Закалку проводили изобарически. Скорость закалки на установке составляла 150–200 °С/мин. Несколько опытов (№ 4, 6, 7 в табл. 2) были проведены с применением быстрой закалки (~200 °С/с). Длительность опытов составляла 5–7 сут. В качестве контейнеров для вещества опытов использовали платиновые ампулы диаметром 3 мм, с толщиной стенки 0,2 мм и высотой 25–30 мм. Смеси исходных твердых веществ загружали в ампулы, заливали туда дистиллированную воду в количестве от 2 до 50 масс.% от массы навески шихты. Ампулы заваривали с помощью электродуговой сварки. Опыт считался успешно проведенным, если разница массы ампулы до и после опыта не превышала 0,001 г.

После опыта ампулы вскрывали и вместе с содержимым помещали в специальные пробирки, куда заливали дистиллированную воду в количестве 40–50 мл. Пробирки выдерживали в ультразвуковой ванне для лучшего отделения кристаллических фаз и продуктов закалки флюида от стенок ампул. Затем из этих пробирок отбирали аликвоту в количестве 10 мл, пропускали этот раствор через специальный тонкий фильтр в пробирку меньшего размера. Отфильтрованный раствор заливали смесью кислот HNO<sub>3</sub> и HCl, затем анализировали с помощью метода ICP MS и получали данные о составе флюида. Из твердой части продуктов опытов, как правило, представлявших собой столбик стекла, часто распавшегося на фрагменты, изготавливали аншлифы на основе эпоксидной смолы, которые в дальнейшем изучали методами электронно-зондового микроанализа и лазерной абляции.

*Методы электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа.* Изучение фазовых отношений и химического состава твердых продуктов опытов проводили в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Электронные изображения получены в режиме отраженных электронов (BSE). Анализы главных элементов Si, Al, Na, K, O и F в фазах проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV» (Япония) с энерго-дисперсионным «Oxford X-Max<sup>N</sup>» и кристалл-дифракционным «INCA Wave-500» (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) спектрометрами. Условия съемки: напряжение 20 кВ, ток 0,7 нА. Точность оценки

главных элементов в составе синтезированных фаз составляла 2–5 отн.%. Ряд образцов изучали с помощью электронно-зондового микроанализатора «Superprobe JXA-8230» (Япония). Для предотвращения разрушения стекол анализы проводили в режиме расфокусированного пучка (до 10 μм) при ускоряющем напряжении 10 кВ и силе тока 10 нА. При времени измерения интенсивности пика и фона (30/15 с) дисперсия измерения Si, Al и O составляла (отн. %) 0,8; K — 1,5; Na — 2; F — 2,0.

*Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой и лазерной абляцией.* Определение Si, Al, Na, K и Li в алюмосиликатном стекле и в солевой фазе в полированных образцах проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой и лазерной абляцией (La-ICP MS) в Аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (АСИЦ ИПТМ РАН). Измерения проводили на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанный плазмой X Series II («Thermo Scientific», США) с приставкой для лазерной абляции UP266 «MACRO» («New Wave Research», США) при следующих рабочих параметрах: масс-спектрометр — выходная мощность ВЧ-генератора составляла 1200 Вт, расход плазмообразующего потока аргона — 13 л/мин, вспомогательного — 0,90 л/мин, расход несущего газа Не составлял 0,6 л/мин с последующим смешиванием с Ar (0,6 л/мин), разрешение 0,4 и 0,8 М; приставка для лазерной абляции — длина волны лазера 266 нм, частота повторения импульсов 10 Гц, энергия импульса 3 мДж, длительность импульса 4 нс, диаметр кратера 60 мкм. Время одного измерения составляло 10 с.

Если размеры образца позволяли, лазерный луч сканировали по поверхности со скоростью 20 мкм/с, в противном случае использовали режим абляции «в точке». На каждом образце проводили до 5 измерений (в зависимости от размеров образца), затем результаты усредняли. При этом значения, резко отличающиеся от других из той же выборки, отбрасывали в соответствии с критерием Смирнова–Граббса (с доверительной вероятностью 90%). Аналитическая ошибка для большинства элементов составляла <10% от измеренного значения. Внешнюю калибровку проводили с помощью стандартных образцов силикатного стекла NIST SRM-610–616. В качестве внутреннего стандарта использовали кремний. Кроме того, проводили дополнительную коррекцию матрицы, учитывая, что элементы основы фазы стекла находятся в ней в форме оксидов, а солевой фазы — в виде фторидов.

*Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой (для анализа микроэлементов из силикатных образцов и флюида).* Определение Li в флюидной фазе проводили на масс-спектрометре

Таблица 2

Средние составы закаленных алюмосиликатных (L) и алюмофторидных (LF) расплавов (масс.%) и значения коэффициента разделения элементов  $KD^{(LF/L)}$  между ними при температуре 700, 800 °C, давлении 10, 20, 30, 50 МПа и различном содержании воды в системе

Номер опыта	Фазы L, LF, $KD^{(LF/L)}$	Элементы						Mass.%H <sub>2</sub> O
		Si	Al	Na	K	Li	F	
800 °C, 10 МПа								
1	L	27,54	6,43	3,62	6,71	0,44	15,28	39,98
	LF	0,68	16,15	15,65	6,64	5,31	51,87	3,70
	KD 1	0,02	2,51	4,32	0,99	<b>11,95</b>	3,40	0,09
2	L	24,53	6,29	4,12	6,67	0,64	19,29	38,45
	LF (+L)	5,23	14,49	15,99	7,31	2,62	52,28	2,07
	KD 2	0,21	2,30	3,88	1,10	<b>4,08</b>	2,71	0,05
3	L	26,12	6,57	4,17	6,58	0,58	17,44	38,54
	LF	1,22	15,04	15,37	5,99	5,41	53,94	3,03
	KD 3	0,05	2,29	3,69	0,91	<b>9,29</b>	3,09	0,08
4*	L	25,77	4,94	4,65	9,90	0,46	16,00	38,29
	LF	4,78	11,52	14,85	7,30	5,55	54,00	2,00
	Kd 4	0,19	2,33	3,20	0,74	<b>12,07</b>	3,38	0,05
5	L	26,10	6,67	3,73	6,24	0,51	17,59	39,16
	LF	1,85	12,47	13,30	4,87	4,83	56,87	5,81
	KD 5	0,07	1,87	3,56	0,78	<b>9,55</b>	3,23	0,15
6*	L	28,86	6,04	3,00	6,70	0,27	10,45	44,67
	LF (+L)	18,07	12,98	10,34	7,45	2,85	45,21	3,11
	KD 6	0,63	2,15	3,44	1,11	<b>10,59</b>	4,32	0,07
7*	L	22,99	6,51	5,97	9,82	0,85	11,00	42,86
	LF (+L)	11,27	11,78	11,43	7,64	5,31	50,00	2,57
	KD 7	0,49	1,81	1,92	0,78	<b>6,22</b>	4,55	0,06
800 °C, 20 МПа								
8	L	27,58	5,99	3,74	6,77	0,44	14,88	40,60
	LF (+L)	20,37	12,32	10,08	8,08	2,20	43,62	3,32
	KD 8	0,74	2,06	2,70	1,19	<b>5,04</b>	2,93	0,08
9	L	27,77	6,80	3,55	6,80	0,52	13,27	41,29
	LF (+L)	10,59	14,18	12,43	7,72	3,83	48,05	3,20
	KD 9	0,38	2,09	3,50	1,14	<b>7,37</b>	3,62	0,08
10	L	25,23	7,05	4,39	6,46	0,67	18,55	37,64
	LF	0,75	15,34	15,58	5,67	6,15	52,86	3,67
	KD 10	0,03	2,17	3,55	0,88	<b>9,20</b>	2,85	0,10
11	L	26,65	6,02	4,03	6,15	0,57	17,12	39,46
	LF	0,99	14,68	14,77	5,74	6,31	54,19	3,31
	KD 11	0,04	2,44	3,66	0,93	<b>11,02</b>	3,17	0,08
800 °C, 30 МПа								
12	L	28,73	9,50	4,53	7,68	0,57	6,00	42,99
	LF (+L)	26,91	11,10	8,23	9,78	1,15	42,13	0,70
	KD 12	0,94	1,17	1,82	1,27	<b>2,02</b>	7,02	0,02
13	L	24,18	8,35	5,76	6,42	0,98	5,94	48,37
	LF	0,84	8,25	17,37	5,96	2,59	61,00	3,97
	KD 13	0,03	0,99	3,02	0,93	2,64	10,27	0,08
14	L	26,00	6,99	4,94	6,65	1,27	5,39	48,76
	LF	0,96	3,96	17,52	3,86	3,88	65,74	4,09
	KD 14	0,04	0,57	3,54	0,58	3,06	12,20	0,08
800 °C, 50 МПа								
15	L cl	27,63	9,87	5,67	8,45	0,91	2,12	45,34
	LF (+L)	13,50	14,77	8,58	5,50	2,24	52,63	2,78
	KD 15	0,49	1,50	1,51	0,65	2,47	24,82	0,06

Окончание табл. 2

Номер опыта	Фазы L, LF, $KD_{Li}^{(LF/L)}$	Элементы							Mass.%H <sub>2</sub> O
		Si	Al	Na	K	Li	F	O	
800 °C, 50 МПа									
16	L	29,79	11,77	3,72	6,47	0,60	10,10	37,56	49,77
	LF (+L)	26,17	11,63	4,82	6,88	1,08	46,36	3,05	
	KD 16	0,88	0,99	1,30	1,06	1,80	4,59	0,08	
700 °C, 10 МПа									
17	L	24,11	7,88	5,38	7,21	0,63	9,60	45,20	9,18
	LF (+L)	11,11	13,01	11,52	8,21	2,15	51,03	2,97	
	KD 17	0,46	1,65	2,14	1,14	3,43	5,31	0,07	
18	L (+LF)	17,53	9,85	8,05	8,10	2,18	10,32	43,97	41
	LF	5,79	12,67	12,87	7,31	3,01	54,48	3,87	
	KD 18	0,33	1,29	1,60	0,90	1,38	5,28	0,09	
700 °C, 20 МПа									
19	L	28,01	6,21	3,63	7,21	0,40	10,80	43,73	3
	LF	0,52	11,12	15,24	5,59	3,03	62,07	2,43	
	KD 19	0,02	1,79	4,20	0,77	7,58	5,75	0,06	
20	L	26,51	7,56	4,02	6,62	0,47	11,03	43,79	7,46
	LF (+L)	10,61	9,59	11,90	7,26	2,08	55,57	2,99	
	KD 20	0,40	1,27	2,96	1,10	4,45	5,04	0,07	
21	L	28,09	7,76	2,38	7,38	1,10	10,72	42,57	29,85
	LF	0,33	8,55	14,45	4,66	3,54	64,97	3,50	
	KD 21	0,01	1,10	6,07	0,63	3,22	6,06	0,08	
22	L	28,37	8,60	4,53	8,31	0,67	6,83	42,70	49
	LF (+L)	3,14	17,85	16,31	5,83	1,82	52,78	2,25	
	KD 22	0,11	2,08	3,60	0,70	2,74	7,73	0,05	

Примечания. \* Опыты с быстрой закалкой; L (+LF) — определение содержания элемента в стекле с частичным захватом солевой фазы; LF (+L) — определение содержания элемента в солевой фазе с частичным захватом стекла. Средняя относительная погрешность определения содержания Li в фазах составляла 7–8 отн.%; соответственно, средняя относительная погрешность расчета коэффициента разделения Li ( $KD_{Li}^{(LF/L)}$ ) составляла 8,7 отн.%. Определения Si, Al, Na, K, Li приведены по данным метода La-ICP MS, определения F и O — по данным электронно-зондового микроанализа. Суммы пересчитаны на 100%.

с ионизацией в индуктивно-связанной плазме с двойной фокусировкой «Element-2» в лаборатории экспериментальной геохимии кафедры геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Пределы обнаружения элементов составляли от 0,01 нг/г для тяжелых и средних по массе элементов с возрастанием до 1 нг/г для легких элементов.

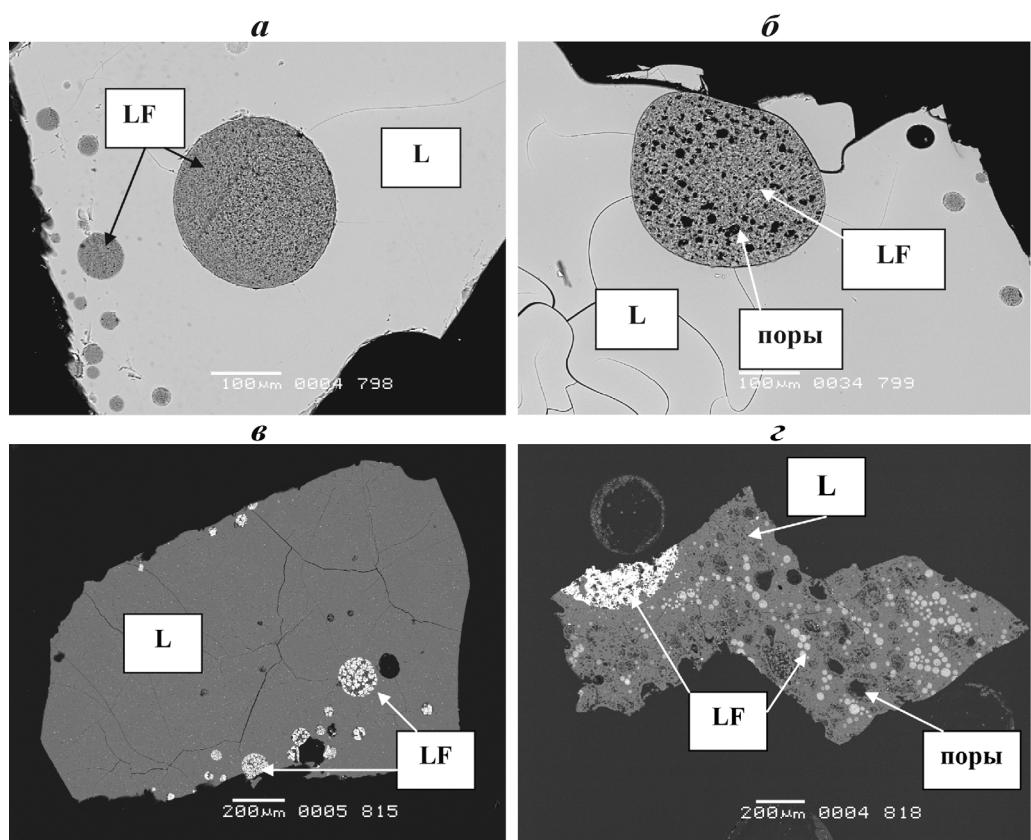
**Результаты исследований и их обсуждение.** Поведение лития рассматривается по результатам опытов с одним и тем же исходным составом в отношении петрогенных компонентов Si, Al, Na, K, F и Li, но проведенных при разных температуре, давлении и содержании воды. В серии опытов при 800 °C применялось давление 10, 20, 30 и 50 МПа, в серии при 700 °C — 10 и 20 МПа (табл. 2). Содержание воды, введенное в систему в этих сериях опытов, составляло ~2,5; 10; 20; 30 и 50 масс.%. Во всех приведенных экспериментах (рис. 1) наблюдались две главные фазы — стекло, представляющее собой закаленный алюмосиликатный расплав (L), составляющий матрицу образца, а также погруженные в стекло глобули щелочно-алюмофторидного состава, в условиях эксперимента представлявшие собой солевую фазу (LF).

После закалки это был мелкозернистый агрегат (Li, K, Na) алюмофторидов — литийсодержащего криолита  $Na_3AlF_6$ , криолитионита  $Li_3Na_3Al_2F_{12}$  и симмонсита  $Na_2LiAlF_6$ ), а также фторида лития грайсита LiF.

На электронных фотографиях (рис. 1), сделанных в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE), видно, что увеличение содержания воды в системе способствует существенному увеличению пористости и увеличению размеров пор. Особенно заметно это в солевых глобулях при 10 МПа (рис. 1, *а*, *б*) и в силикатном стекле при 50 МПа (рис. 1, *в*, *г*). Повышение давления до 50 МПа приводит к более однородному распределению закалочных фаз в глобулях. Содержание Li в силикатной фазе составляло от ~0,27 до 1,27 масс.%, а солевой — от 1,1 до 6,3 масс.% (табл. 2). Литий во всех опытах накапливался в солевой фазе (LF).

Значения коэффициента разделения лития между солевым и силикатным расплавами  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  при содержании воды в системе от 2 до 20 масс.% в большинстве опытов при температуре 800 °C находятся в интервале от 9 до 12 (табл. 2, рис. 2). Из этой группы выпадает лишь одно определение Li в опыте с 5% воды (опыт № 2),

Рис. 1. Фазовые отношения в модельной гранитной системе при температуре 800 °C, давлении 10, 20 и 30 МПа при разном содержании воды. L — алюмосиликатный расплав (стекло); LF — алюмофторидный расплав (полифазные солевые глобулы): *a* — 10 МПа, 20% H<sub>2</sub>O; *b* — 10 МПа, 40% H<sub>2</sub>O; *c* — 3 МПа, 5,5% H<sub>2</sub>O; *г* — 3 МПа, 50% H<sub>2</sub>O. Светло-серый цвет глобулей на рис. *в*, *г* обусловлен присутствием в них тяжелых редкоземельных фаз



$KD_{Li}^{(LF/L)}$  которого равен 4. Причина уменьшения  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  в этом опыте заключается, скорее всего, в захвате солевой фазы подстилающего стекла при анализе методом La-абляции, судя по повышенному содержанию кремния и калия. При наиболее высоком содержании воды (50 масс.%)  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  уменьшается до 6. В опытах, проведенных при 20 МПа при той же температуре и содержании воды в системе 11–13%, значения  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  близки величинам, полученным при 10 МПа (рис. 2). При содержании воды от 2,5 до 5% они не превышают 7. Отметим, что при 20 МПа во всем интервале содержания воды от 2 до 13% выявлена тенденция к повышению  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  при увеличении содержания воды в системе, причину которой пока трудно объяснить. Данных для более высокого содержания воды, чем 12,9% при 20 МПа, пока нет.

В целом значения  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  при 800 °C, 10 и 20 МПа составляют не ниже 4–6 при любом содержании воды в системе. При увеличении давления до 30 и 50 МПа коэффициент разделения лития уменьшается до величин, близких к 2 (табл. 2, рис. 2). При давлении 30 МПа наблюдается слабая тенденция к увеличению  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  при возрастании количества воды (от 1,77 при 5% H<sub>2</sub>O до 1,83% при 50% H<sub>2</sub>O). При 50 МПа имеются данные только для высоких значений содержания воды. Значения  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  уменьшаются от 2,5 до 1,8 при увеличении содержания воды от 30 до 50%.

Значения коэффициента разделения лития для опытов, проведенных при 700 °C при давлении 10, 20 МПа и содержании воды до 10 масс.%,

достаточно высоки — от ~4 до ~8, но ниже, чем  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  при 800 °C; в тех же условиях, но при более высоком содержании воды (30 и 50%) они уменьшаются от 3,2 до 2,7. При сравнении значений коэффициента разделения лития при температуре 700 и 800 °C наблюдаются относительно близкие значения  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  в опытах с небольшим содержанием воды. При высокой концентрации воды происходит существенное уменьшение  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  при обоих значениях температуры как при давлении 10, так и при 20 МПа.

Влияние давления на коэффициент разделения лития наглядно представлено на графике (рис. 3). Хорошо видно, что наиболее высокие значения  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  характерны для опытов, проведенных при 800 °C и 10 МПа, более низкие — для опытов при 800 °C и 20 МПа и самые низкие для опытов при 800 °C и 30 и 50 МПа. Линии на рис. 3 представляют собой изолинии, соединяющие точки значений  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  при 800 °C и 10, 20 и 30 МПа в опытах при 10% воды (пунктир) и точки значений  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  при 800 °C и 10, 30 и 50 МПа при 50% воды (сплошные линии). Данные для опытов, проведенных при 700 °C, имеются только для двух значений давления. Они подтверждают выявленную тенденцию, хотя при 20 МПа наблюдается небольшое перекрытие в области значений  $KD_{Li}^{(LF/L)}=5\div8$  с данными при 800 °C. На рис. 3 видно, что  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  большинства опытов, проведенных при 700 °C, 10 и 20 МПа ниже, чем в при тех же значениях давления в опытах при 800 °C.

Рис. 2. Зависимость значений коэффициента разделения Li ( $KD_{Li}^{(LF/L)}$ ) от содержания воды в системе в масс. %. 800 °C: 1 — 10 МПа; 2 — 20 МПа; 3 — 30 МПа; 4 — 50 МПа; 700 °C: 5 — 10 МПа; 6 — 20 МПа

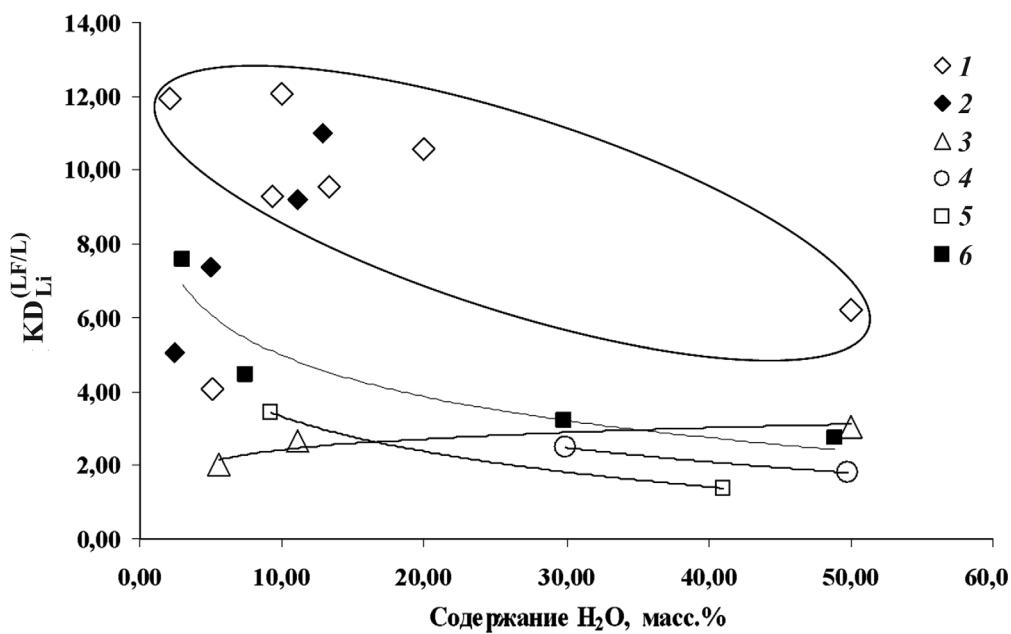
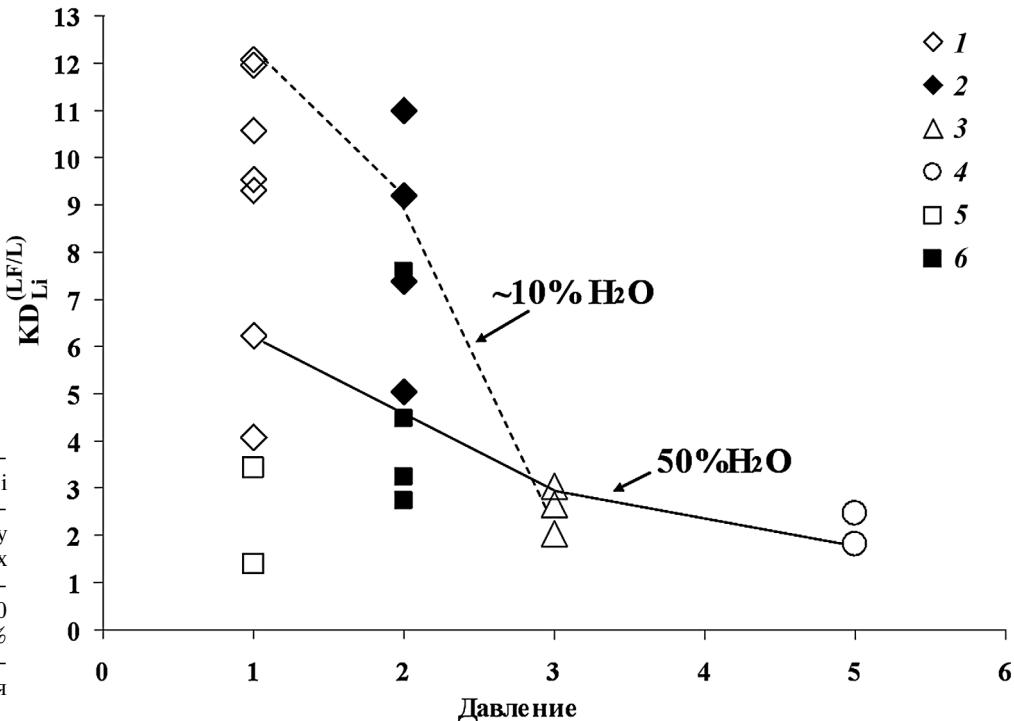


Рис. 3. Зависимость коэффициентов разделения Li ( $KD_{Li}^{(LF/L)}$ ) от давления. Линии соответствуют равному содержанию воды в опытах при 800 °C: пунктирная линия — ~10 масс.%; при 10, 20 и 30 МПа; сплошная — 50% при 10, 30 и 50 МПа. Остальные условные обозначения см. на рис. 2



Графики, представленные на рис. 4, демонстрируют связь значений коэффициента разделения лития с содержанием лития относительно суммы щелочей  $C_{Li}/(C_{Li}+C_{Na}+C_K)$  в алюмосиликатном стекле (рис. 4, а) и солевой фазе (рис. 4, б). Очевидно, что  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  увеличивается при возрастании относительного содержания Li в солевой фазе (рис. 4, а) и убывает в алюмосиликатной (рис. 4, б). На рис. 4 видно, что данные разбиваются на две области. Зависимость  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  от относительной доли Li в солевой фазе LF (рис. 4, а) очень слабо выражена при невысоком относительном содержании лития в солевой фазе от 0,05 до 0,15. При увеличении относительного содержания лития до 0,25 наблюдается значи-

тельное увеличение  $KD_{Li}^{(LF/L)}$ . Обратная картина видна при повышении доли Li в силикатной фазе L (рис. 4, б). При низком относительном содержании лития в стекле коэффициент разделения лития  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  имеет самые высокие значения. С увеличением относительного содержания лития до ~0,5 в алюмосиликатном стекле происходит резкое уменьшение коэффициента разделения Li, а затем  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  остается стабильно низким, практически не зависит от изменения доли лития в стекле. Значения  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  при 700 °C частично попадают в область значений, полученных в опытах при 800 °C, 10, 20 МПа и 30, 50 МПа, иногда между ними. Обычно они существенно ниже, чем в опытах при 800 °C.

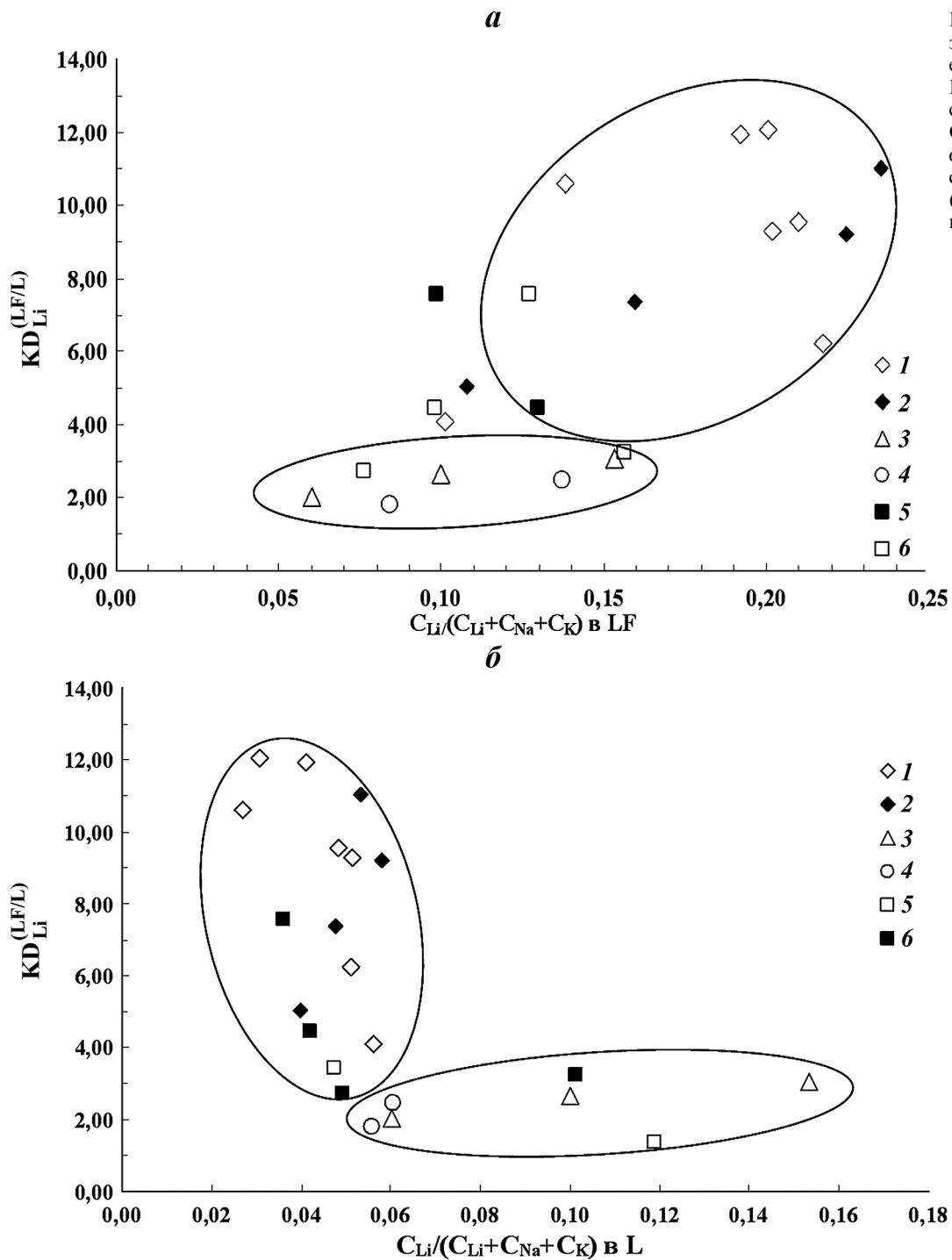


Рис. 4. Зависимость значений коэффициента разделения лития  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  от его относительного содержания  $C_{Li}/(C_{Li}+C_{Na}+C_K)$  в солевой фазе LF (a) и алюмосиликатном стекле L (b). Остальные условные обозначения см. на рис. 2

Указанное свидетельствует о некотором радиальном изменении соотношения Li в сосуществующих фазах, приводящем, соответственно, и к изменению  $KD_{Li}^{(LF/L)}$ . Эти явления связаны прежде всего с изменением давления. Можно полагать, что повышение давления более 10–20 МПа препятствует входению Li в состав солевого расплава и способствует его большему входению в алюмосиликатный расплав. Увеличение содержания воды действует в том же направлении, что и давление, о чем можно судить по результатам серии опытов при 800 °C, 10 МПа и при 700 °C, 20 МПа, при содержании воды от 5 до 50%.

Таким образом, значения коэффициента разделения, как видно на рис. 5, образуют две группы, одна из которых характеризуется преобладающими значениями  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  от 4 до 12, а другая — от 2 до 4. Они отвечают выявленным выше группам, одна из которых соответствует опытам при 800 °C, 10 и 20 МПа, и другая — при 30–50 МПа. Точки, отвечающие опытам при 700 °C, 10 и 20 МПа, попадают в обе области.

Одной из задач эксперимента была оценка того, какое количество лития содержится во флюидной фазе, присутствовавшей в тех опытах, где исходное содержание воды превышало 10 масс.%. Водная фаза была видна при вскрытии ампул. Ее

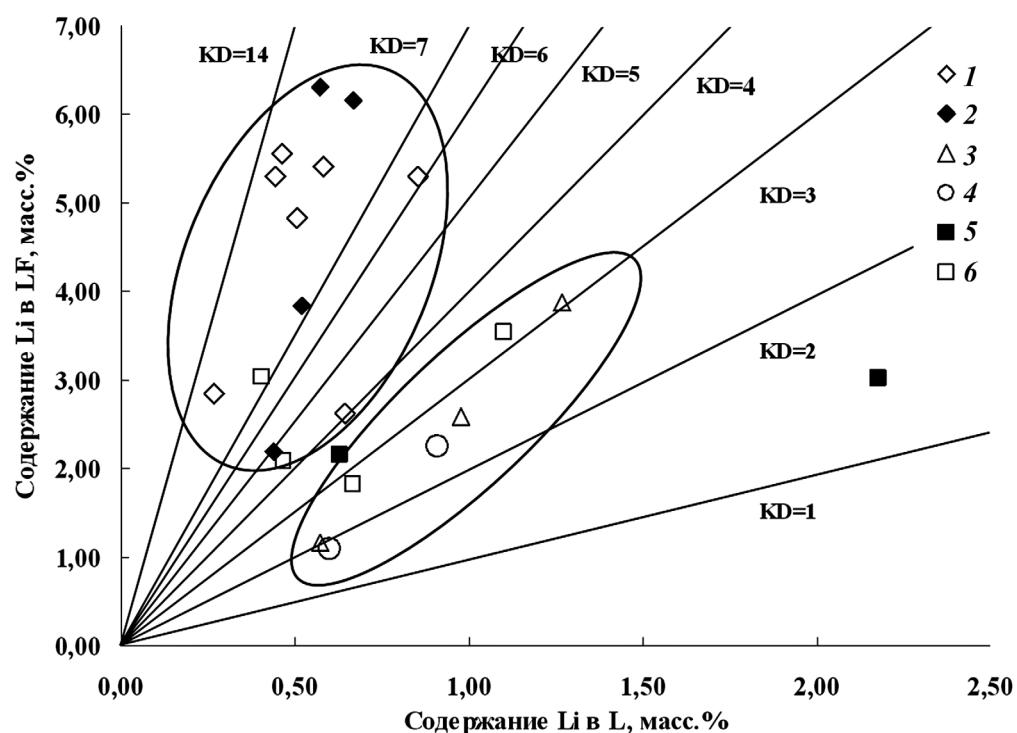


Рис. 5. Распределение Li между щелочноалюмогидридным LF и алюмосиликатным L расплавами при  $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P=10-50\text{ MPa}$ . Условные обозначения см. на рис. 2

собрали и проанализировали по методике ICP MS, описанной выше. Разумеется, полученная жидккая (закалочная) фаза не могла отвечать по составу флюиду, равновесному с силикатным и солевым расплавами, существовавшими в условиях проведения опытов. Но ее состав дает представление о содержании Li и других элементов в закалочном флюиде (табл. 3), оно значительно ниже, чем содержание в твердых фазах (табл. 2). По-видимому, определенное нами содержание лития во флюиде меньше, чем оно было в условиях эксперимента. Об этом отчасти можно судить по ограниченным данным о растворимости фторидных фаз в воде.

Для криолита растворимость при  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  составляет  $0,13\text{ g}/100\text{ g}$ , для грейсита при  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  —  $0,135\text{ g}/100\text{ g}$  раствора [Волков, Жарский, 2005]. Известно, что в интервале от 0 до  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  растворимость этих соединений увеличивается с повышением температуры. Потеря содержания Li могла произойти при оседании осадка на стенках ампулы и твердом образце при охлаждении флюида. Данных о растворимости этих соединений и других Li-содержащих фаз при более высоких значениях температуры не удалось найти.

Разумно предположить, что из алюмосиликатного стекла литий труднее переходит в раствор,

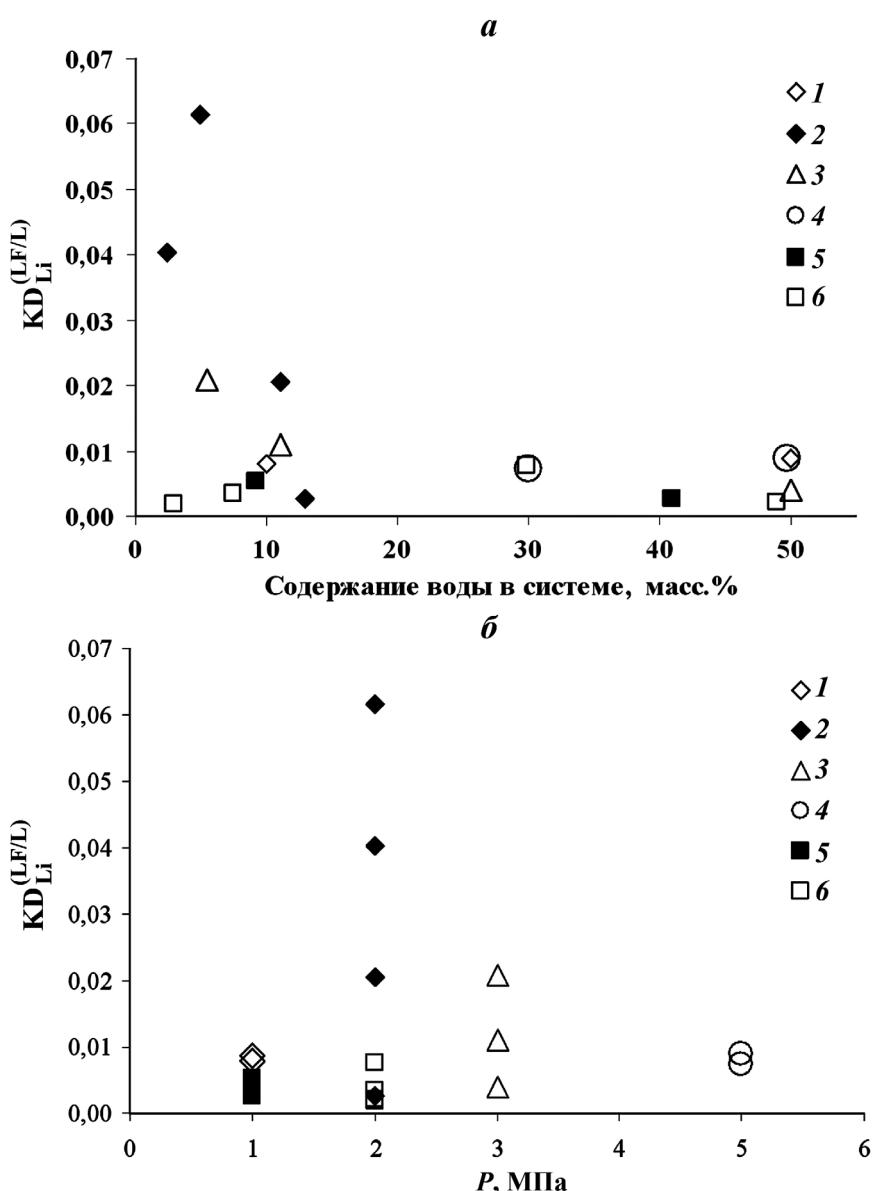
Таблица 3

Распределение Li между закаленными флюидом (Fl) и алюмосиликатным стеклом (L)

Показатель	Номер опыта								
	4	7	8	9	10	11	12	13	14
$\text{H}_2\text{O}$ , масс.%	10	50	2,4	4,9	11,1	12,9	5,5	11,1	50
$P$ , МПа	10	10	20	20	20	20	30	30	30
$L^*$	4601	8528	4369	5193	6684	5726	5707	9783	12676
FL**	36,80	75,02	176,48	319,36	137,2	14,55	118,98	107,08	51,64
$KD_{\text{Li}}^{(\text{Fl/L})***}$	0,008	0,009	0,040	0,062	0,021	0,003	0,021	0,011	0,004
Номер опыта									
Показатель	15	16	17	18	19	20	21	22	
$\text{H}_2\text{O}$ , масс.%	30	49,8	9,2	41	3	7,5	29,9	49	
$P$ , МПа	50	50	10	10	20	20	20	20	
$L^*$	9092	6007	6264	21760	21760	4039	4684	11008	
FL**	65,96	52,99	32,87	55,95	41,05	14,23	35,77	22,55	
$KD_{\text{Li}}^{(\text{Fl/L})***}$	0,007	0,009	0,005	0,003	0,002	0,004	0,008	0,002	

Примечания.  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  — опыты 4–16;  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  — опыты 17–22; \* содержание Li в алюмосиликатной фазе L; \*\* содержание Li во флюидной фазе Fl; \*\*\*  $KD_{\text{Li}}^{(\text{Fl/L})}$  — коэффициент разделения Li между флюидной (Fl) и алюмосиликатной (L) фазами.

Рис. 6. Изменение коэффициента разделения лития между флюидом и алюмосиликатным расплавом (стеклом)  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  в зависимости от содержания воды в системе (a) и давления (b). Условные обозначения см. на рис. 2



чем из солевых фаз глобулей. Коэффициент разделения Li между флюидом и силикатной фазой (табл. 3, рис. 6) очень мал и составляет от 0,002 до 0,006. Хорошо видно (рис. 5, a), что в большинстве опытов  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  практически не зависит ни от первоначального содержания воды в системе (рис. 6, a), ни от давления (рис. 6, б). Лишь в опытах при 800 °C и 20 МПа и при содержании воды в системе меньше 10 масс.% наблюдаются наиболее высокие значения  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  (0,02–0,06). Причина этого максимума пока не установлена.

В предшествующих работах при изучении рассматриваемой системы в условиях 800 °C, 10 МПа [Граменицкий, Щекина, 1993; Граменицкий и др., 2005] и содержании воды в системе 4–12 масс.% был сделан вывод о связи, близкой к линейной, между содержанием лития в силикатной и солевой фазах. Значения коэффициента разделения лития между фазами LF и L составляли 9–14 [Граменицкий и др., 2005]. По новым данным большая часть значений коэффициента разделения  $KD_{Li}^{(LF/L)}$

для условий 800 °C, 10 и 20 МПа при содержании 2–20 масс.% воды попадают в тот же интервал и составляют 9–12. Но распределение Li между силикатной и солевой фазами не подчиняется линейной зависимости. Значительно ниже коэффициент разделения лития в опытах при 700 °C, особенно с высоким содержанием воды (30 и 50%). Связь, близкая к линейной, наблюдается в сериях опытов при 800 °C, но при более высоком давлении — 30 и 50 МПа. Однако значения  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  становятся существенно меньше (2–3).

Рассмотрим зависимость  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  (табл. 2) от различных факторов: 1) содержания воды в системе; 2) давления; 3) температуры.

**Влияние содержания воды в системе.** В работах [Граменицкий и др., 2005; Сук, 2017; Holtz et al., 2001] показано, что небольшие добавки воды в силикатно-солевую систему (до ~10 масс.% при давлении 10–20 МПа) практически не влияют на фазовые соотношения в системе, т.е. содержание воды в «недосыщенных по воде» системах, ско-

рее всего, в нашем случае не будет влиять и на величины  $KD_{Li}^{(LF/L)}$ . Распределение воды между силикатным и алюмофторидным расплавами специально не исследовали, однако и силикатный, и алюмофторидный расплав в присутствии воды относится к системам II (PQ) типа, и в первом приближении можно принять, что содержание воды в обеих фазах близки ( $KD_{H2O}^{(LF/L)} \sim 1$ ).

Наиболее обширные данные получены для температуры 800 °C. Поэтому мы рассмотрели выборку из опытов, проведенных при 800 °C и давлении 10–20 МПа. Недосыщенным по воде будем считать системы с содержанием воды ~10 масс.% при 10 МПа. Поскольку растворимость воды в силикатном расплаве пропорциональна величине давления в степени 0,5, то при  $P=2$  МПа насыщение водой будет равным (масс.%  $H_2O$ )  $10 \cdot 2^{0,5} = = 10 \cdot 1,41 = 14,1$ . Итак, из всего массива опытов было выбрано 8 опытов, проведенных в условиях ненасыщенной водой системы, и 3 — с системой, насыщенной водой.

Исследовалась зависимость  $\ln(KD_{Li}^{(LF/L)})$  от содержания воды (масс.%) в системе ( $M_{H2O}$ ). Получены следующие результаты: для недосыщенной водой системы ( $n=8$ ,  $r_{\text{крит}}=0,67$  для доверительной вероятности 95%) получено следующее уравнение  $\ln(KD_{Li}^{(LF/L)}) = 1,766 + 0,047 \cdot (M_{H2O})$ . Коэффициент корреляции ( $r$ ) равен 0,48, тогда  $r < r_{\text{крит}}$  ( $r_{\text{крит}}$  — табличное значение коэффициента корреляции для определенного числа точек), и значимая корреляция в системе, недосыщенной водой, отсутствует. Это видно на графике (рис. 2). То же самое наблюдается и для насыщенной водой системы ( $n=3$ ,  $r_{\text{крит}}=0,95$  для доверительной вероятности 95%), полученное уравнение  $\ln(KD_{Li}^{(LF/L)}) = 2,525 - 0,013 \cdot (M_{H2O})$ ;  $r = 0,93$ . Корреляция отсутствует (так как  $r < r_{\text{крит}}$ ) для доверительной вероятности 0,95. Однако в случае рассмотрения данных для уровня доверительной вероятности 0,90 корреляция становится значимой, так как рассчитанный коэффициент корреляции (0,93) превышает  $r_{\text{крит}}$  (0,90). В этом случае можно сказать, что имеется тенденция к уменьшению  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  с увеличением содержания воды в системе при 10 МПа. Для подтверждения этого предположения необходимы дополнительные данные в водонасыщенной части системы при 10 и 20 МПа. Проверка зависимости значений коэффициента разделения от содержания воды для 30 и 50 МПа также не показала значимых зависимостей. Таким образом, можно заключить, что на уровне доверительной вероятности 0,95 содержание воды в системе не влияет на распределение лития между силикатным и алюмофторидным расплавами. Для более низкого уровня доверительной вероятности намечается тенденция к уменьшению  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  при 10 МПа и 800 °C в области насыщения системы водой. Однако это предположение требует дополнительного экспериментального подтверждения.

**Влияние давления.** Зависимости  $\ln(KD_{Li}^{(LF/L)})$  от давления (для опытов при 800 °C) описываются уравнением  $\ln(KD_{Li}^{(LF/L)}) = 2,582 - 0,404$ . Для  $n=16$  (использовали данные по всем опытам, так как показано, что содержание воды не оказывает влияния на коэффициент разделения Li) коэффициент корреляции составляет 0,81 (при  $r_{\text{крит}}=0,48$ ), среднеквадратическое отклонение  $S_x=0,40$ , погрешность — 0,22. Влияние давления достаточно велико: при 10 МПа среднее значение  $\ln(KD_{Li}^{(LF/L)})$  равно 2,18, при 50 МПа составляет 0,56, т.е. приблизительно в 4 раза меньше. Без логарифмов значения  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  при 10 МПа в среднем равны ~8,85, при 50 МПа ~1,75 (800 °C), т.е. мы наблюдаем увеличение перераспределения лития в алюмофторидную фазу (относительно алюмосиликатной) при снижении давления.

Отметим, что с увеличением давления возрастает относительное содержание алюминия в алюмосиликатном расплаве, которое мы выразили через уравнение:  $Al_{\text{отн}}^L = Al/(Al+Si+Na+K+Li)$ . Эта величина прямо коррелирует с давлением ( $P$ , МПа):  $Al_{\text{отн}}^L = 0,124 + 0,0161P$ ; для  $n=16$  величина коэффициента корреляции ( $r$ ) составляет 0,81; среднеквадратичная погрешность ( $S_x$ ) — 0,015. Еще выше значение корреляции для зависимости атомного количества алюминия в алюмосиликатной фазе расплава:  $Al^L = 0,178 + 0,0425P$ ;  $r=0,88$ ;  $S_x=0,03$ .

**Влияние температуры.** Есть возможность сравнить только данные, полученные при давлении 10 МПа для температур 700 и 800 °C. Уменьшение температуры на 100 °C приводит к снижению коэффициента разделения лития ( $KD_{Li}^{(LF/L)}$ ) от 8,85 до 3,35. Это эквивалентно увеличению давления приблизительно на 2,5 МПа.

Зависимость коэффициента разделения лития от давления в системе можно объяснить различными причинами. Изменение фазовых отношений в системе, в частности, при содержании воды в системе выше 10 масс.%, приводит к появлению третьей фазы — свободного флюида, в состав которого должна входить часть лития. Вероятно, тенденция к понижению  $KD_{Li}^{(LF/L)}$  при увеличении количества воды, степени насыщения ею силикатного и солевого расплавов на фоне повышения давления связана с перераспределением Li во флюидную фазу. При определенных  $T$  и  $P$  и в условиях соблюдения равновесия химические потенциалы Li должны быть равны во всех трех фазах — силикатной, солевой и флюидной. Активность Li (и химический потенциал Li) будет меняться в зависимости от давления и растворимости воды в силикатном и солевом расплавах.

Ранее было показано, что в подобной системе с содержанием воды не более 10% [Алферьева и др., 2018], растворимость воды в алюмосиликатной фазе составляет 7–8 масс.% при 800 °C и 10 МПа, а в солевой фазе по расчетным данным — 15–19%.

В опытах, включенных в рассмотрение в статье и содержащих в исходной шихте до 50% воды, пока не определена концентрация воды в алюмосиликатной и солевой фазах. Можно предполагать, что в условиях недосыщенности системы водным флюидом и в условиях ее насыщения возможно изменение значений коэффициента разделения Li между фазами.

Увеличение давления также может влиять на растворимость воды в обоих расплавах [Baker, Allietti, 2012], а следовательно, и на распределение лития между ними. Известно, что давление влияет не только на фазовые равновесия, но и на распределение компонентов между фазами.

Изменение содержания алюминия в силикатном расплаве (увеличение при повышении давления) может изменять свойства алюмосиликатного расплава и влиять на изменение коэффициента межфазового разделения лития. Таким образом, экспериментальные данные в гранитной системе показывают, что давление существенно влияет на фазовые отношения и распределение компонентов между фазами.

Об этом свидетельствуют и закономерности, выявленные в природе. Например, классификация пегматитов, связанных с редкометалльными гранитами, основана на представлениях о глубинности их формирования. Имеются в виду данные о *TP*-условиях образования литиевых минералов — сподумена—петалита—эвкриптида [London, 2008; Загорский и др., 1997, 2003], служащих индикаторными минералами Li-пегматитов. Литиевые высокофтористые слюды лепидолит и полилитионит — также характерные реперные минералы редкометалльных пегматитов. Наши данные подтверждают, что вхождение Li в гранитную систему действует в том же направлении, что фтор и вода, обеспечивая уменьшение вязкости расплава и понижение температуры его кристаллизации. Все

эти параметры, по-видимому, существенно воздействуют на характер распределения лития между солевым и силикатным расплавами.

**Выводы.** 1. В гранитной системе с предельным содержанием воды и фтора, при температуре 700–800 °С и давлении 10–50 МПа литий распределяется в пользу щелочно-алюмофторидного солевого расплава по сравнению с алюмосиликатным расплавом и флюидом.

2. Повышение давления от 10 до 50 МПа приводит к понижению значений коэффициента разделения лития между солевым и алюмосиликатным расплавами в 2–4 раза. При насыщении гранитной системы водой проявляется та же тенденция.

**Благодарности.** Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории Н.Н. Коротаевой, Е.В. Гусевой и В.О. Япаскурту за разработку методики и помочь в проведении анализов. Определение лития проводилось на установке ICP-MS2000 в лаборатории экспериментальной геохимии (кафедра геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и в аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (АСИЦ ИПТМ РАН), за что приносим благодарность сотрудникам этих подразделений.

**Финансирование.** Аналитические данные получены в лаборатории локальных методов исследования вещества (кафедра петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова) с использованием сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV» (Япония) с энерго-дисперсионным спектрометром «Oxford X-Max<sup>N</sup>» и электронно-зондового микронализатора «JEOL JXA-8230», приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Лабораторные исследования поддержаны грантом РФФИ (проект № 16-05-00859).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Экспериментальное изучение фазовых отношений в литий-содержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелин-сиенитовой системе // Геохимия. 2011. № 7. С. 713–728.
- Алферьева Я.О., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н. Предельные содержания фтора и воды в гранитных высокоэволюционированных расплавах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2018. № 3. С. 70–76.
- Андреева И.А., Коваленко В.И., Ярмолюк В.В. и др. Несмесимость силикатных и солевых (Li, Na, F) расплавов в комендитах проявления Дзарта-Худук (Центральная Монголия): данные изучения расплавных включений // Докл. РАН. 2007. Т. 414, № 4. С. 528–534.
- Баданина Е.В., Сырицо Л.Ф., Волкова Е.В. и др. Состав расплава Li-F гранитов и его эволюция в процессе формирования рудоносного Орловского массива в Восточном Забайкалье // Петрология. 2010. Т. 18, № 2. С. 139–167.
- Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 163 с.
- Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Берман И.Б., Попенко Д.П. Концентрирование лития алюмофторидным расплавом в гранитной системе с фтором // Докл. РАН. 1993. Т. 331, № 1. С. 87–90.
- Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. М.: ГЕОС, 2005. 186 с.
- Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Алферьева Я.О., Зубков Е.С. Распределение элементов I и II группы между ликвидусными фазами насыщенной фтором системы Si—Al—Na—K—Li—O—H // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2008. № 6. С. 26–32.
- Загорский В.Е., Макагон М.В., Шмакин Б.М. Редкометалльные пегматиты. Новосибирск: Наука, 1997. 285 с.
- Загорский В.Е., Макагон В.М., Шмакин Б.М. Систематика гранитных пегматитов // Геология и геофизика. 2003. Т. 44, № 5. С. 422–435.
- Котельников А.Р., Сук Н.И., Коржинская В.С. и др. Межфазовое разделение редких и редкоземельных

элементов в силикатно-фторидных системах при  $T=800-1200$  °С и 1–2 кбар (экспериментальные исследования) // Докл. РАН. 2019. Т. 48, № 5. С. 595–599.

Перетяжко И.С., Савина Е.А. Тетрад-эффекты в спектрах распределения редкоземельных элементов гранитоидных пород как индикатор процессов фторидно-силикатной жидкостной несмесимости в магматических системах // Петрология. 2010. Т. 18, № 5. С. 536–566.

Соловова И.П., Гирнис Ф.А., Коваленко В.И. Жидкостная несмесимость в системе пантеллеритовый расплав–F–Cl // Докл. РАН. 2010. Т. 433, № 3. С. 390–393.

Сук Н.И. Жидкостная несмесимость в щелочных магматических системах. М.: КДУ, Университетская книга, 2017. 238 с.

Сырицо Л.Ф. Мезозойские гранитоиды Восточного Забайкалья и проблемы редкометального рудообразования. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2002. 360 с.

Шаповалов Ю.Б., Котельников А.Р., Сук Н.И. и др. Жидкостная несмесимость и проблемы рудогенеза (по экспериментальным данным) // Петрология. 2019. Т. 27, № 5. С. 577–597.

Baker D.R., Allèt M. Fluid saturation and volatile partitioning between melts and hydrous fluids in crustal

magmatic systems: The contribution of experimental measurements and solubility models // Earth. Sci. Revie. 2012. N 114. P. 298–324.

Holtz F., Johannes W., Tamic N., Behrens H. Maximum and minimum water contents of granitic melts generated in the crust: a reevaluation and implications // Lithos. 2001. Vol. 56, N 1. P. 1–14.

London D. Pegmatites // Canad. Miner. Spec. Public. 2008. Vol. 10. 368 p.

Thomas R., Foerster H.J., Rickers K., Webster J.D. Formation of extremely F-rich hydrous melt fractions and hydrothermal fluids during differentiation of highly-evoluted tin-granite magmas: a melt/fluid inclusion study // Contrib. Mineral. Petrol. 2005. Vol. 148. P. 582–601.

Veksler I.V., Dorfman A.M., Kamenetsky M., Dulski P., Dingwell D.B. Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2005. Vol. 69, N 11. P. 2847–2860.

Поступила в редакцию 09.11.2020

Поступила с доработки 28.01.2021

Принята к публикации 28.01.2021

УДК 552.5

А.В. Маслов<sup>1</sup>, В.П. Шевченко<sup>2</sup>, А.Ю. Бычков<sup>3</sup>

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СОПОЧНЫХ ИЛАХ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ: В ПОИСКАХ СЛЕДОВ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЮВЕНИЛЬНОГО КОМПОНЕНТА

Институт геологии и геохимии имени акад. А.Н. Заварыцкого УрО РАН,  
620016, Екатеринбург, ул. акад. Вонсовского, 15

Институт океанологии имени П.П. Ширшова РАН, 117997, Москва, Нахимовский проспект, 36  
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1

Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 620016, Yekaterinburg, Vonsovsky st., 15  
Shirshov Institute of Oceanology, RAS, 117997, Moscow, Nakhimovsky av., 36  
Lomonosov Moscow State University, 119991, GSP-1, Leninskiye Gory, 1

Взгляды исследователей на причины грязевого вулканизма с течением времени эволюционировали. На ранних этапах считались, что грязевые вулканы сходны с обычными вулканами. Позднее их стали связывать с процессами в осадочных бассейнах, хотя попытки увязать грязевый вулканизм с магматическими проявлениями и подпиткой ювенильными компонентами есть и сейчас. Найдки последних лет в продуктах грязевых вулканов ртути, самородного золота, серебра, серы, меди, железа и акцессорных минералов позволяют ряду исследователей предполагать существование сквозных глубинных потоков углеводородов из мантии и рассматривать грязевые вулканы как своего рода трубы дегазации. Результаты выполненного нами анализа микроэлементного состава сопочных илов грязевых вулканов в разных районах мира (Керченский п-ов, Северо-Западный Кавказ, Сахалин, Джунгарский бассейн, Андаманские о-ва, Кадисский залив, Восточное Средиземноморье и Восточная Ява) подтверждают представления о том, что в них, как и в составе сопочных флюидов (вода, метан, углекислота и гелий), следы воздействия мантийного/ювенильного компонента не наблюдаются.

**Ключевые слова:** грязевые вулканы, сопочный ил, редкие и рассеянные элементы.

Researchers' views on the causes of mud volcanism have evolved over time. In the early stages, mud volcanoes were considered common to volcanoes. Later, they began to be associated with processes in sedimentary basins, although attempts to link mud volcanism with magmatic manifestations and replenishment of juvenile components still exist. Findings of mercury, native gold, silver, sulfur, copper, iron and accessory minerals in the products of mud volcanoes in recent years allow a number of researchers to assume the existence of deep-seated flows of hydrocarbons from the mantle, and to consider mud volcanoes as a kind of degassing pipes. The results of the analysis of trace element composition of mud volcanoes sediments in different regions of the world (Kerch Peninsula, North-West Caucasus, Sakhalin, Dzhungar Basin, Andaman Islands, Cadiz Bay, Eastern Mediterranean and Eastern Java) confirm the idea that in them, as in the mud volcanoes fluids (water, methane, carbon dioxide, and helium), traces of the mantle/juvenile component are not observed.

**Key words:** mud volcanoes, sediments, trace elements.

**Введение.** Изучением грязевых вулканов (ГВ) в разные годы занимались многие российские и советские специалисты, среди них Г.В. Абих, А.А. Алиев, А.Д. Архангельский, В.В. Белоусов, Г.И. Войтов, Д.В. Голубятников, И.М. Губкин, И.Н. Гусаков, Е.В. Кудряшов, В.Ю. Лаврушин, О.А. Мельников, И.В. Мушкетов, Р.Р. Рахманов, А.Л. Собисевич, Э.В. Сокол, А.В. Сорочинская, М.И. Суббота, Т.Ю. Тверитинова, Ю.А. Федоров, В.Е. Хайн, В.Н. Холодов, Р.Б. Шакиров, Н.С. Шатский, Е.Ф. Шнюков и др.

Взгляды на причины грязевого вулканизма с течением времени эволюционировали. На первых этапах ГВ считались структурами, близкими к обычным вулканам. Позднее их стали связывать преимущественно с процессами в осадочных/породных бассейнах, хотя попытки увязать ГВ с магматическими проявлениями, как отмечено в публикации [Лаврушин, 2012], встречаются и сейчас. На большом фактическом материале показано, что обогащение сопочных вод ГВ Li и В как будто бы не связано с подпиткой их эндогенными флю-

<sup>1</sup> Институт геологии и геохимии имени акад. А.Н. Заварыцкого УрО РАН, гл. науч. с., докт. геол.-минер. н., член-корр. РАН; e-mail: amas2004@mail.ru

<sup>2</sup> Институт океанологии имени П.П. Ширшова РАН, зам. директора по геологическому направлению, канд. геол.-минер. н.; e-mail: vshevch@ocean.ru

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, профессор, докт. геол.-минер. н.; e-mail: andrewbychkov@rambler.ru

идами. Установлено, что утяжеление изотопного состава углерода метана и углекислоты происходит в результате постседиментационных преобразований органического вещества, а формирование изотопного состава грязевулканических вод во многом контролируется иллитизацией смектита. Все это лучше согласуется с гипотезами «газового» и/или «элизионного» происхождения грязевулканических систем [Лаврушин, 2012]. Результаты исследования изотопного состава гелия в газах ГВ также не противоречат сказанному. Считается, что наличие в ряде случаев «ультратяжелой» углекислоты в ГВ может быть следствием изотопного фракционирования при многоактной подземной дегазации и неравновесных условий разгрузки флюида и, соответственно, не связано с влиянием магматических/мантийных эманаций.

По данным [Korf, 2002; Холодов, 2012, 2019; Лаврушин, 2012], в литературе описано несколько основных механизмов формирования ГВ. При этом, как отмечено В.Ю. Лаврушиным [2012, с. 183]: «... при изучении грязевых вулканов особый интерес вызывает поиск мантийной (ювенильной) компоненты в составе флюидов, разгружающихся через эти вулканы». Так, в публикации [Шнюков и др., 2017, с. 19, 20], подчеркнуто, что в последние годы исходя из находок в продуктах ГВ: «...различных мантийных элементов, в частности ртути и акцессорных минералов ...», а также интерпретации геофизических профилей, широко постулируется мнение о глубинных корнях грязевых вулканов, в том числе их связи с мантией». Только в Южном Каспии установлено более 100 следов восходящих глубинных газовых потоков [Хаустов, 2011], с которыми нередко связывают и эруптивные каналы ГВ. Такая пространственная ассоциация ведет, по всей видимости, к появлению в составе флюидов и твердых выносов ГВ глубинных компонентов фундамента или верхней мантии, играющих определенную роль в формировании геохимического облика продуктов ГВ [Шнюков и др., 2017].

Также отмечено, что при минералогических исследованиях сопочной брекции ГВ Западно-Черноморской впадины были «...неожиданно встречены акцессорные минералы-новообразования — самородное золото, серебро, сера, медь, железо, ряд необычных ... оксидов, оплавленные мелкие частицы пород» [Шнюков, Нетребская, 2014, с. 66, 67]. Исходя из сказанного авторы указанной работы считают возможным «...предлагать существование сквозных глубинных потоков углеводородов из мантии, образующих своего рода “трубы дегазации”...». В то же время анализ микроэлементного состава сопочных брекций и илов под указанным углом зрения практически не проводился. Ниже мы рассмотрим этот вопрос на предмет выявления признаков/следов воздей-

ствия на сопочные илы ГВ в различных регионах мантийной/ювенильной компоненты.

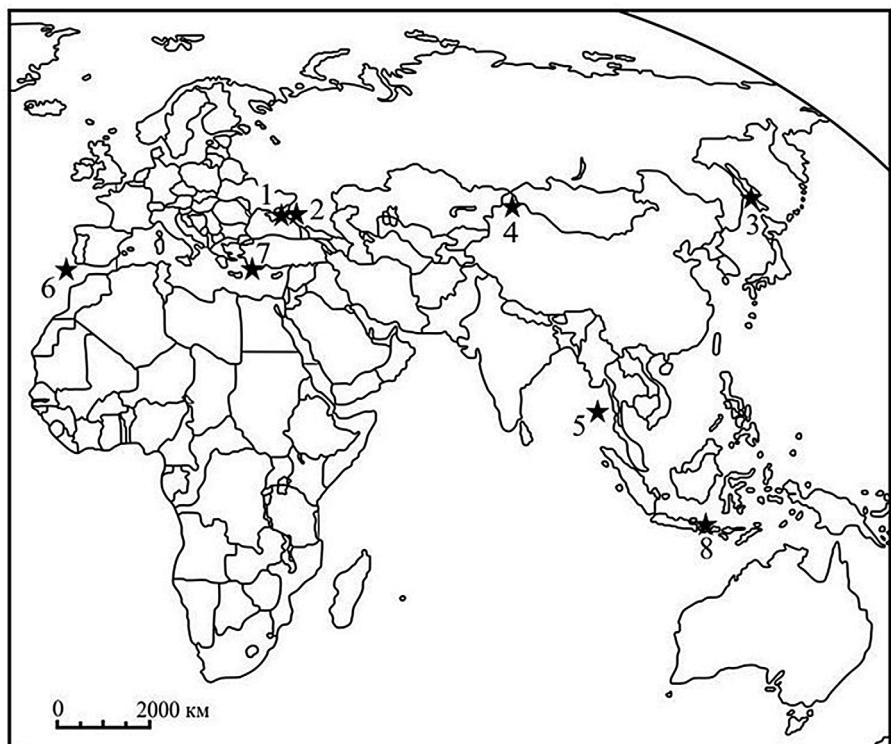
**Материалы и методы исследований.** Данных о распределении в валовых пробах сопочных илов ГВ редких и рассеянных элементов в литературе крайне мало. Они опубликованы для Керченского п-ова [Федоров и др., 2011; Мельчаков и др., 2017; Sokol et al., 2018] и Кавказа [Федоров и др., 2011; Лаврушин, 2012; Маслов, Шевченко, 2020], Сахалина [Сорочинская и др., 2008, 2009, 2015; Shakirov et al., 2018], Джунгарского бассейна, Северо-Западного Китая [Nakada et al., 2011; Wan et al., 2015], Андаманских о-вов [Vignesh et al., 2016], Кадисского залива [Mhammedi et al., 2008; Carvalho et al., 2018, 2019], Восточного Средиземноморья [Talas et al., 2015] и Восточной Явы [Agustawijaya et al., 2017] (рис. 1).

Керченско-Таманская грязевулканическая провинция отвечает наиболее глубоким частям Керченско-Таманского, Индоло-Кубанского и Туапсинского краевых прогибов, а также Керченско-Таманской складчатой зоне Северо-Западного Кавказа и Горного Крыма [Тверитинова и др., 2015] и ссылки в этой работе. Большинство ГВ расположено на Керченском (Крым) и Таманском (Северо-Западный Кавказ) полуостровах, значительное число их есть и в акваториях Азовского и Черного морей. ГВ в основном представляют собой пологие конусовидные сопки, сложенные сопочной брекчией.

По геолого-геофизическим данным корни многих ГВ в этом регионе локализованы на глубине 8–10 км, но в отдельных случаях достигают глубины более 10–25 км [Шнюков и др., 1992; Тверитинова и др., 2015; Федоров, 2018]. Основным источником сопочных брекций и илов ГВ считаются глины майкопской серии олигоцена–нижнего миоцена, сформированные преимущественно за счет тонкой алюмосиликокластики, транспортировавшейся в западную часть Индоло-Кубанского прогиба из южных районов Восточно-Европейской платформы [Лаврушин, 2012; Sokol et al., 2018] и ссылки в последней работе. Нами использованы оригинальные данные о распределении редких и рассеянных элементов, которое установлено методом ИСП МС в сопочных илах ГВ Костырино (Керченский п-ов), Азовское Пекло, Ахтанизовский, Гефест, Гладковский, Красный Октябрь, Миска, Разнокольский, Семигорский, Тиздар, Цимбалы, Шапсугский, Шуго (Северо-Западный Кавказ) (всего 42 валовых образца) и двух грязевых вулканов на о-ве Сахалин. Методика анализа подробно описана в работах [Федоров и др., 2011; Маслов, Шевченко, 2020]. Аналогичные сведения для ГВ Булганак заимствованы из работы [Sokol et al., 2018].

В южной части о-ва Сахалин известны крупные системы ГВ (Южно-Сахалинская и Пугачев-

Рис. 1. Районы распространения ГВ (показаны звездочками), данные о распределении редких и рассеянных элементов в сопочных илах которых рассмотрены нами: 1 — Керченский п-ов; 2 — Северо-Западный Кавказ; 3 — о-в Сахалин; 4 — Джунгарский бассейн; 5 — Андаманские о-ва; 6 — Кадисский залив; 7 — Восточное Средиземноморье; 8 — Восточная Ява



ская) и отдельные ГВ (Восточный, Лесновский и др.) [Мельников, Ильев, 1989; Мельников, 2011; Сорочинская и др., 2015; и др.]. Все они приурочены к полю распространения отложений быковской свиты верхнего мела (алевролиты и аргиллиты, мощность до 3000 м) и тяготеют к крупным субмеридиональным разломам [Сорочинская и др., 2009]. Данные о распределении редких и рассеянных элементов в сопочных илах ГВ Сахалина, полученные методом ИСП МС для 16 валовых образцов, заимствованы нами из публикаций [Сорочинская и др., 2015; Shakirov et al., 2018].

Джунгарский бассейн расположен в северо-западной части Китая между орогенными поясами северо-западного и северо-восточного Джунгара и Тянь-Шаня [Qiu et al., 2008; Wan et al., 2015]. Он сформирован в результате наложения в позднем палеозое—среднем кайнозое форландового бассейна на бассейн надрифтовой впадины. ГВ тяготеют к южной границе этого бассейна. В публикации [Wan et al., 2015] приведены данные о содержании Sc, V, Cr, Co, Ni, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, редкоземельных элементов (РЗЭ), Hf, Ta, Pb, Th и U в 18 валовых образцах сопочных илов ГВ Айкигоу и Байянгоу, полученные методом ИСП МС.

На Андаманских о-вах (Баратанг, Дигилпур и др.), входящих в состав островной дуги Санда, ГВ расположены в пределах ее аккреционной призмы и приурочены к системам мелких надвигов, по которым сопочные брекчии и илы выжимаются на дневную поверхность [Vignesh et al., 2016]. Считается, что в существенной части это материал

с погружающейся в зону субдукции океанической плиты. Мы заимствовали из работы [Vignesh et al., 2016] данные о содержании в 15 валовых образцах продуктов ГВ таких редких и рассеянных элементов, как Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Hf, Ta, Pb, Th и U.

Несколько ГВ (Салоники, Афина, Амстердам и др.) известно в Восточном Средиземноморье западнее Кипра на подводных горах Анаксимандра, относящихся к внешней невулканической зоне Кипрской дуги [Ten Veen et al., 2004; Lykousis et al., 2009; Talas et al., 2015; Шнюков и др., 2017; и др.]. Глубина моря варьирует здесь от 1300 до 2000 м. В публикации [Talas et al., 2015] приведены данные о среднем содержании As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Hg, La, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Sr, Th, Tl, V и Zn в продуктах названных ГВ, полученные методом ИСП МС.

В Кадисском заливе Атлантического океана ГВ (более 60) обнаружены в основном в восточной его части. Они были открыты на рубеже XX и XXI вв. [Gardner, 2000, 2001; Pinheiro et al., 2003; и др.], и с тех пор их интенсивно изучают [Шнюков и др., 2017]. Большинство ГВ расположено в мелководной части аккреционного комплекса [Gutscher et al., 2009], хотя некоторые встречаются на глубине от 1550 до 3880 м [Carvalho et al., 2019]. В составе сопочных брекчий ГВ преобладают породы среднего и верхнего миоцена, а также плиоцена. Источником их считаются олистостромовые толщи миоцена, в которых описаны обломки аргиллитов, глин, мергелей и известняков палеогена и верхнего мела [Шнюков и др., 2017] и ссылки в этой работе.

В публикации [Mhammedi et al., 2008] приведены сведения о содержании ограниченного ряда элементов-примесей (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb и U) в кернах донных осадков, отобранных гравитационными трубками. В статье [Carvalho et al., 2019] приведены медианные концентрации РЗЭ в сопочных илах ГВ Сагреш, Бонжардим, Соловьев и Порту (всего 46 валовых образцов), полученные методом ИСП МС.

Значительное число грязевых палеовулканов известно в Индонезийском архипелаге, однако есть здесь и действующие ГВ. Так, в публикации [Agustawijaya et al., 2017] охарактеризован ГВ Люси, расположенный в восточной части о-ва Ява. Сопочная брекчия этого ГВ представлена преимущественно глинистыми породами плейстоценовой формации Верхний Калибенг. В указанной публикации приведены значения концентрации РЗЭ в 24 валовых образцах сопочного ила, полученные методом инструментального нейтронно-активационного анализа.

Данные о содержании редких и рассеянных элементов в сопочных илах ГВ перечисленных выше районов мы сопоставили с аналогичными данными для среднего постархейского глинистого сланца (PAAS) — классического референтного объекта осадочной геохимии [Taylor, McLennan, 1985]. Концентрацию РЗЭ в сопочных илах нормировали на хондрит [Taylor, McLennan, 1985] и, кроме того, проанализировали распределение точек состава сопочных илов на ряде дискриминантных диаграмм.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Предполагается [Летников, 1999], что геохимическая специализация флюидных систем в значительной мере определяется глубиной их формирования и меняется по мере изменения зрелости (мощности) литосферы. Для флюидных систем тонкой океанической литосферы — это Au, Ag, Hg, Sb и As, для аналогичных систем мощной континентальной литосферы — Zr, Ta, Nb, РЗЭ, Be, U, Th и Y. Флюидные системы переходных между ними типов литосферы характеризуются Ni—Co—Pb—Cu—Mo—Zn или Sn—W—Be—Mn—Fe специализацией. В соответствии со сказанным, если сопочные илы ГВ подверглись в какой-то степени воздействию глубинных гидротермальных/флюидных процессов, то следы такого воздействия могут быть выявлены при сопоставлении их с теми или иными референтными геохимическими объектами, например, с PAAS или UCC (верхней континентальной корой).

Сопочные илы ГВ Керченского п-ова характеризуются относительно PAAS немного повышенным (1,16–1,32)·PAAS средним содержанием только Zn, Sr, Mo и Hf. Максимальная концентрация, превышающая пороговую величину 2,00·PAAS, свойственна здесь только Sr (2,89) и Hf (2,38) (рис. 2, а).

Для сопочных илов ГВ Северо-Западного Кавказа повышенные против PAAS средние значения концентрации характерны только для Sr и Mo (1,33· и 2,42·PAAS соответственно). В то же время максимальная концентрация значительно большего числа элементов превышает пороговое значение 2,00·PAAS. Это характерно для Sc, Cr, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Nb, Mo, Ba, Pb и U, но не для всех исследованных нами образцов (рис. 2, б).

В сопочном иле ГВ о-ва Сахалин только среднее содержание Sn выше в 1,55 раза, чем в PAAS. Средняя концентрация остальных элементов варьирует от 0,09· до 0,98·PAAS. Превышающая величину 2,00·PAAS максимальная концентрация характерна только для Mo (4,00) и Sn (3,75) (рис. 2, в).

Для сопочного ила ГВ в Джунгарском бассейне характерно несколько более высокое, чем в PAAS, среднее содержание Sr (1,64). Максимальная концентрация >2,00·PAAS присуща Sr, Ba, Pb и U (рис. 2, г).

Сопочные илы ГВ Андаманских о-вов обладают несколько или заметно более высокими, чем в PAAS, средними значениями концентрации Sc, Cr (1,32·PAAS), Co, Ni, Mo и Sn (4,50·PAAS). Максимальная концентрация этих же элементов, за исключением Cr, здесь выше 2,00·PAAS (рис. 2, д).

Среднее содержание всех определенных в сопочном иле ГВ Кадисского залива редких и рассеянных элементов меньше, чем в PAAS (за исключением Mo, рис. 2, е). Выше, чем 2,00·PAAS, здесь только максимальные значения концентрации Zn (2,74), Mo (12,61) и U (2,01).

Наконец, сопочные илы ГВ в Восточном Средиземноморье характеризуются средней концентрацией только Ni и Sr, превышающей содержание этих элементов в PAAS (рис. 2, ж). Для них же свойственна и более высокая, чем 2,00·PAAS, максимальная концентрация (5,82 и 3,57 соответственно).

К сожалению, в работе [Taylor, McLennan, 1985] нет сведений о содержании в PAAS таких элементов, как Au, Ag, Hg, Sb, As и Be. Но и в отсутствие этих данных можно видеть, что в большинстве рассмотренных выше случаев в той или иной степени повышенной относительно PAAS средней или максимальной концентрацией характеризуются не все индикаторные, по представлениям Ф.А. Летникова, ассоциации элементов для разных типов коры. Исключение — сопочные илы ГВ Андаманских о-вов; считается, что они сложены в существенной части материалом, выдавливаемым через разломы в аккреционной призме с погружающейся в зону субдукции океанической плиты [Vignesh et al., 2016].

В то же время на диаграммах Th—La—Sc [Taylor, McLennan, 1985], Ni—V—10Th [Bracciali et al., 2007] и Cr/Th—Th/Sc [Condie, Wronkiewicz, 1990;

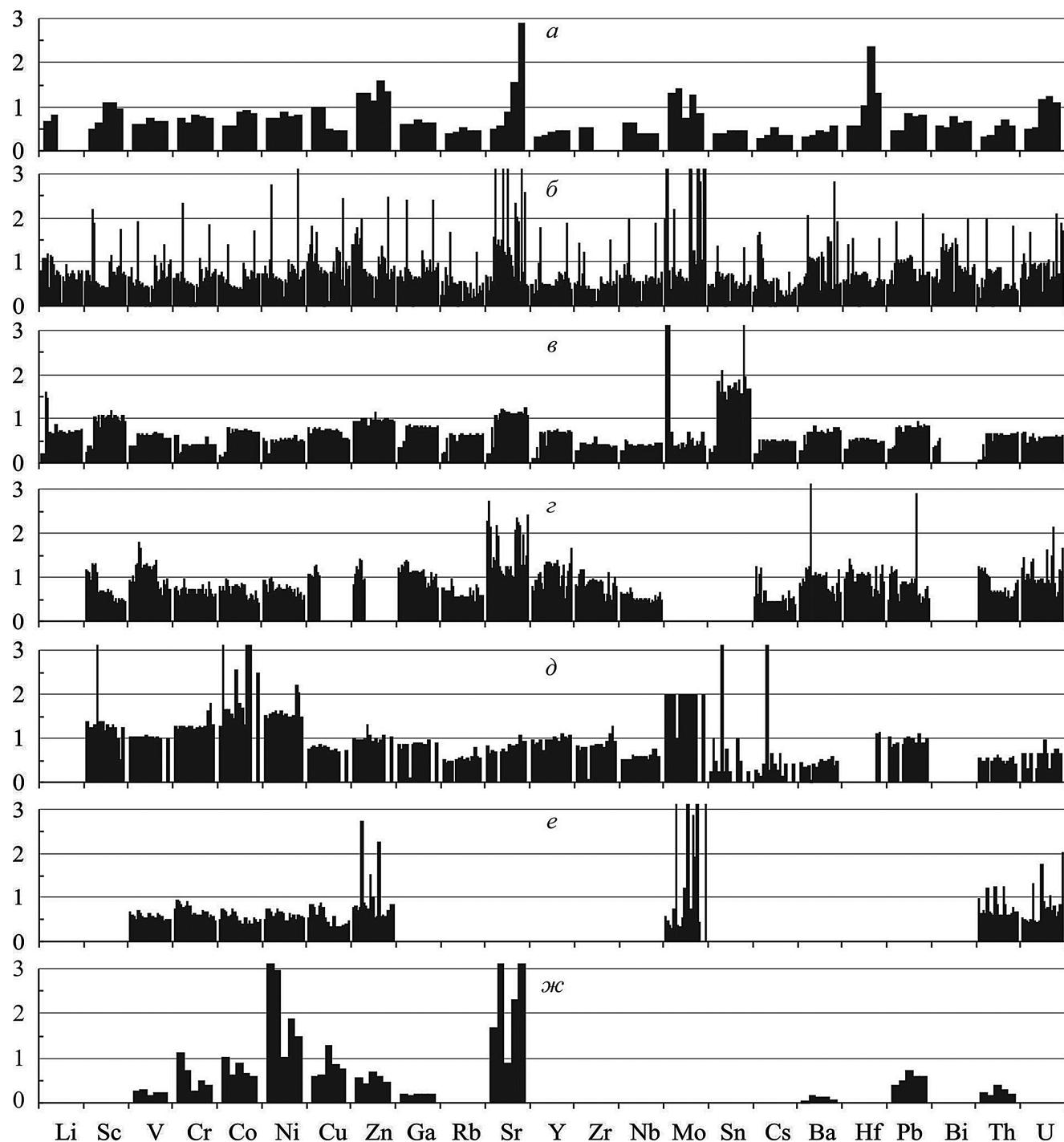


Рис. 2. Нормированное на PAAS содержание редких и рассеянных элементов (без РЗЭ) в сопочном иле грязевых вулканов в разных районах мира (число столбиков в ячейке каждого элемента соответствует числу проанализированных проб): *а* — Керченский п-ов; *б* — Северо-Западный Кавказ; *в* — о-в Сахалин; *г* — Джунгарский бассейн; *д* — Андаманские о-ва; *е* — Кадисский залив; *жс* — Восточное Средиземноморье

Bracciali et al., 2007] хорошо видно, что сопочные илы ГВ Андаманских о-вов действительно содержат больше, чем сопочные илы, других рассматриваемых нами объектов, продуктов пород основного состава (так называемый основной компонент на диаграмме  $\text{Cr/Th} - \text{Th/Sc}$ ) (рис. 3). Возможно, что свойственное им повышенное против PAAS среднее содержание Sc, Cr, Co, Ni, Mo и Sn объясняется этим обстоятельством. Точки сопочных илов ГВ большинства других объектов расположены на графиках  $\text{Th-La-Sc}$  и  $\text{Ni-V-10Th}$  приблизительно посередине между полями основных и кислых пород, тяготея при этом и к референтной точке PAAS. Таким образом, они сложены, по всей видимости, более зрелым/кислым материалом и по геохимическим характеристикам сопоставимы с обычными осадочными породами.

Средняя сумма РЗЭ в сопочных илах исследуемых нами объектов варьирует от  $\sim 103$ – $106$  г/т (ГВ Булганак и грязевые вулканы о-ва Сахалин) до

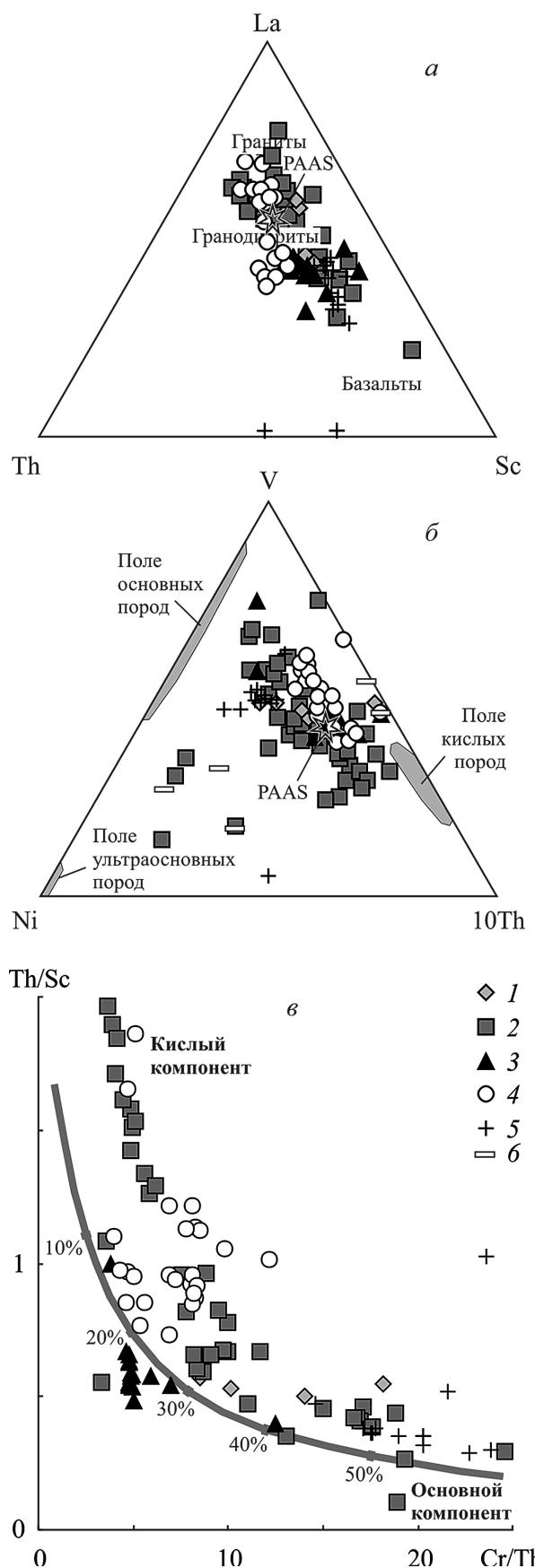


Рис. 3. Положение точек состава сопоченных илов грязевых вулканов из разных районов мира на диаграммах Th-La-Sc (a), Ni-V-10Th (б) и Cr/Th-Th/Sc (в): 1 — Керченский п-ов; 2 — Северо-Западный Кавказ; 3 — о-в Сахалин; 4 — Джунгарский бассейн; 5 — Андаманские о-ва; 6 — Восточное Средиземноморье

~180 г/т (Восточная Ява). Существенно отличаются также средние величины основных параметров нормированных на хондрит спектров распределения РЗЭ. Так, минимальная средняя величина  $(La/Yb)_N$ , равная  $5,1 \pm 0,6$ , характерна для сопочных илов ГВ о-ва Сахалин. Это позволяет предполагать, что в составе сопочных илов здесь велика роль продуктов основных магматических пород, но в то же время значение  $Eu/Eu^*$  среднее составляет здесь всего  $0,64 \pm 0,02$ , что не свойственно основным породам. Несколько выше параметр  $(La/Yb)_N$  в сопочных илах ГВ Джунгарского бассейна ( $6,5 \pm 0,8$ ), тогда как максимальное среднее значение  $(La/Yb)_N$ , равное  $22,3 \pm 4,8$ , характерно для продуктов ГВ Восточной Явы<sup>4</sup>. Это существенно выше, чем для средних архейских гранитов по данным работы [Condie, 1993]. Средние величины отрицательной европеевой аномалии в исследованной нами выборке варьируют от  $0,45 \pm 0,10$  (ГВ Восточной Явы) до  $0,80 \pm 0,08$  (ГВ в Кадисском заливе). В целом же сходство спектров распределения РЗЭ в референтных осадочных образованиях (PAAS [Taylor, McLennan, 1985], ES<sup>5</sup> [Haskin, Haskin, 1966], NASC [Gromet et al., 1984], RPSC [Мигдисов и др., 1994], WRAS и WRAC [Bayon et al., 2015]. Сравнение среднего речного взвешенного стока [Goldstein, Jacobsen, 1988], MUQ [Kamber et al., 2005], среднего взвешенного материала мировых рек [Viers et al., 2009] и сопочных илов ГВ всех исследованных нами объектов (рис. 4) дает основание полагать, что в составе последних нет какой-либо примеси материала магматических/мантийных эманаций.

На диаграмме Ce/La-Zr/Y (рис. 5) все точки составов образцов сопоченных илов ГВ из различных районов мира, представленные в нашей базе данных, попадают в поле С, т.е. в поле терригенных и туфогенных осадочных образований окраин континентов [Деков, 1994; Морозов, 2000]. Иными словами, это типичные терригенные образования без каких-либо примесей магматического/мантийного материала.

**Заключение.** Проанализированные нами данные о микроэлементном составе сопоченных илов ГВ в разных районах мира подтверждают представления о том, что в них признаки/следы воздействия мантийного/ювенильного компонента

<sup>4</sup> Впрочем, облик нормированных на хондрит спектров РЗЭ в сопочном иле ГВ Восточной Явы позволяет предполагать некорректность аналитических данных, приведенных в работе [Agustawijaya et al., 2017].

<sup>5</sup> ES — средний европейский сланец [Haskin, Haskin, 1966], NASC — составная проба североамериканских глинистых сланцев [Gromet et al., 1984], RPSC — составная проба глинистых пород Русской платформы [Мигдисов и др., 1994], WRAS и WRAC. Средний алеврит мировых рек и Средняя глина мировых рек соответственно [Bayon et al., 2015], MUQ — Средний тонкозернистый аллювиальный осадок Северо-Восточной Австралии [Kamber et al., 2005].

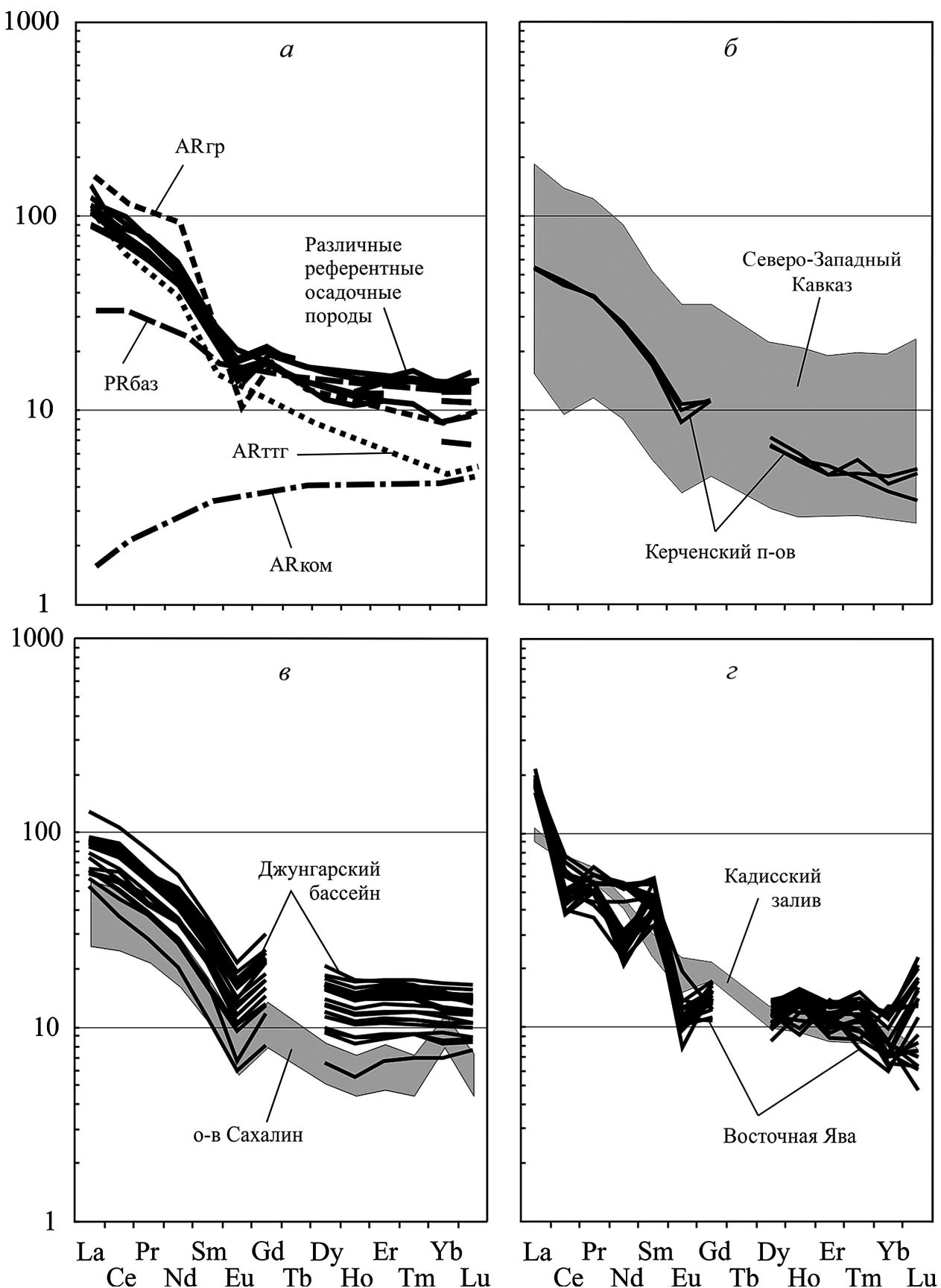


Рис. 4. Нормированное на хондрит распределение РЗЭ в сопочных илах грязевых вулканов в разных районах мира: *а* — различные типы магматических (ARgrp — архейские граниты, ARttg — породы архейских тоналит-трондемит-гранитных ассоциаций, ARkom — архейские коматиты, PRbas — протерозойские базальты (все по [Condie, 1993]) и осадочных пород, черные линии PAAS, ES, NASC, RPSC, WRAS, WRAC, средний речной сток, MUQ, средний мировой речной сток); *б* — грязевые вулканы Керченского п-ва и Северо-Западного Кавказа; *в* — грязевые вулканы о-ва Сахалин и Джунгарского бассейна; *г* — грязевые вулканы Кадисского залива и Восточной Явы

не наблюдаются. Это следует из сопоставления особенностей распределения ряда редких и расеянных элементов в сопочных илах и PAAS, выступающего в большинстве современных публикаций как референтный геохимический объект для тонкозернистых/глинистых пород. На это же указывают и особенности нормированных на хондрит спектров распределения редкоземельных элементов в сопочных илах ГВ различных районов мира, не имеющие принципиальных отличий от распределения лантаноидов в «обычных осадочных породах/отложениях».

**Благодарности.** Авторы признательны Е.И. Пижанковой, Д.Ю. Волкову, С.Н. Волковой, Л.И. Евдокимову, А.А. Клювяткину, Г.И. Комарову, А.Г. Курилко, В.И. Русанову, Н.Н. Русановой, и А.В. Шевченко за помошь в отборе проб, Н.С. Глушковой — за выполнение иллюстраций.

**Финансирование.** Интерпретация результатов выполнена в рамках госзадания ИО РАН № 0149-2019-0007. Полевые работы проведены при поддержке РФФИ (проект 18-05-00818).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Деков В. Гидротермальное осадкообразование в Тихом океане. М.: Наука, 1994. 208 с.
- Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления. М.: ГЕОС, 2012. 348 с.
- Летников Ф.А. Флюидные фации континентальной литосферы и проблемы рудообразования // Смирновский сборник. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1999. С. 63–98.
- Маслов А.В., Шевченко В.П. Систематика редких и рассеянных элементов в сопочном иле грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа // Геохимия. 2020. Т. 65, № 9. С. 886–910.
- Мельников О.А. О динамике и природе Пугачевской группы газоводокластитовых («грязевых») вулканов на Сахалине по данным визуальных наблюдений и орогидрографии // Вулканология и сейсмология. 2011. № 6. С. 47–59.
- Мельников О.А., Ильев А.Я. О новых проявлениях грязевого вулканизма на Сахалине // Тихоокеан. геология. 1989. № 3. С. 42–48.
- Мельчаков Ю.Л., Козаренко А.Е., Суриков В.Т. Геохимический эффект грязевого вулканизма Булганакского сопочного поля (Крым) // Современные проблемы состояния и эволюции таксонов биосферы. М.: ГЕОХИ РАН, 2017. С. 355–360.
- Мигдисов А.А., Балашов Ю.А., Шарков И.В. и др. Распространенность редкоземельных элементов в главных литологических типах пород осадочного чехла Русской платформы // Геохимия. 1994. № 6. С. 789–803.
- Морозов О.Л. Геохимия и литология пород аккреционной призмы хребта Пекульней (Центральная Чукотка) // Литология и полезные ископаемые. 2000. № 2. С. 192–213.
- Сорочинская А.В., Шакиров Р.Б., Веникова А.Л., Пестрикова Н.Л. Элементы-примеси в современной сопочной брекчии грязевых вулканов о. Сахалин // Вестн. КРАУНЦ. Науки о Земле. 2015. Вып. 25. № 1. С. 19–30.
- Сорочинская А.В., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И. Грязевые вулканы острова Сахалин (газогеохимия и минералогия) // Региональные проблемы. 2009. № 11. С. 39–44.
- Сорочинская А.В., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И. и др. Геохимические и минералогические особенности грязевых вулканов о-ва Сахалин // Вестн. ДВО РАН. 2008. № 4. С. 58–65.
- Тверитинова Т.Ю., Собисевич А.Л., Собисевич Л.Е., Лиходеев Д.В. Структурная позиция и особенности строения и формирования грязевого вулкана горы Карабетова // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2015. № 2. С. 106–122.
- Федоров Ю.А. Изотопный состав как индикатор обстановки генерации водных и углеводородных флюидов грязевых вулканов Таманского полуострова // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. С. 319–323.
- Федоров Ю.Н., Маслов А.В., Ронкин Ю.Л. Систематика элементов-примесей в продуктах извержений ряда грязевых вулканов Керченско-Таманской области (по данным ICP-MS) // Литосфера. 2005. № 5. С. 117–123.
- Хаустов В.В. О глубинных водах Южно-Каспийской впадины // Уч. зап. Электр. науч. журн. Курского государственного университета. 2011. № 1 (18). С. 241–248.
- Холодов В.Н. Грязевые вулканы: распространение и генезис // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2012. № 4. С. 5–27.
- Холодов В.Н. О происхождении грязевых вулканов // Геологія і корисні копалини Світового океану. 2019. Т. 15, № 4. С. 57–80.
- Шнюков Е.Ф., Алиев Ад.А., Рахманов Р.Р. Грязевой вулканизм Средиземного, Черного и Каспийского морей: специфика развития и проявления // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2017. № 2. С. 5–25.

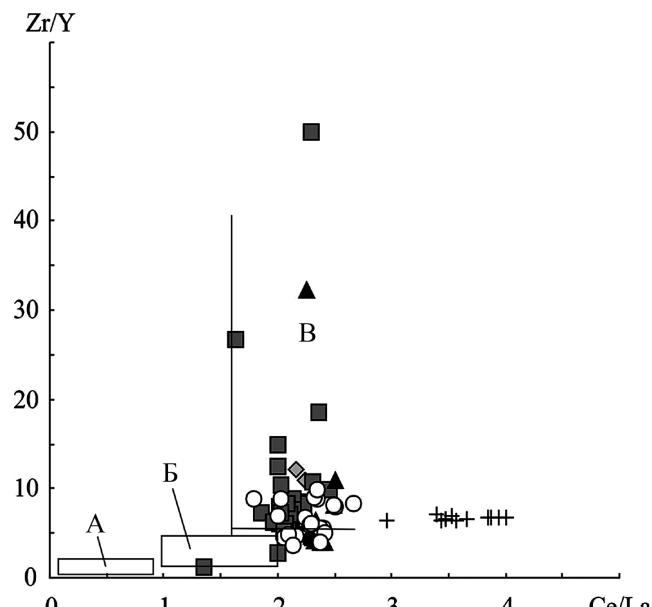


Рис. 5. Положение фигуративных точек состава сопочных илов ГВ в различных районах мира на диаграмме Ce/La–Zr/Y. Поля, по [Морозов, 2000]: А — гидротермальных, диагенетических и смешанных металлоносных осадков Тихого океана; Б — средние пелагические глины Мирового океана; И — терригенные и туфогенные осадки окраин континентов. Условные обозначения см. на рис. 4

- Шнюков Е.Ф., Гнатенко Г.И., Нестеровский В.А., Гнатенко О.В.* Грязевой вулканизм Керченско-Таманского региона. Киев: Наукова думка, 1992. 200 с.
- Шнюков Е.Ф., Нетребская Е.Я.* Глубинное геологическое строение грязевых вулканов Черного моря // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2014. № 2. С. 66–79.
- Agustawijaya D.S., Karyadi K., Krisnayanti B.D., Sutanto S.* Rare earth element contents of the Lusi mud: An attempt to identify the environmental origin of the hot mudflow in East Java–Indonesia // Open Geosci. 2017. Vol. 9. P. 689–706.
- Bayon G., Toucanne S., Skonieczny C. et al.* Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2015. Vol. 170. P. 17–38.
- Bracciali L., Marroni M., Pandolfi L., Rocchi S.* Geochemistry and petrography of Western Tethys Cretaceous sedimentary covers (Corsica and Northern Apennines): from source areas to configuration of margins. Sedimentary provenance and petrogenesis // Perspectives from petrography and geochemistry / Ed. by J. Arribas, S. Critelli, M.J. Johnsson // Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. 2007. N 420. P. 73–93.
- Carvalho L., Monteiro R., Figueira P. et al.* Rare earth elements in mud volcano sediments from the Gulf of Cadiz, South Iberian Peninsula // Sc. Total Environ. 2019. Vol. 652. P. 869–879.
- Carvalho L., Monteiro R., Figueira P. et al.* Vertical distribution of major, minor and trace elements in sediments from mud volcanoes of the Gulf of Cadiz: evidence of Cd, As and Ba fronts in upper layers // Deep Sea Res. Pt I. Oceanographic Res. Pap. 2018. Vol. 131. P. 133–143.
- Condie K.C.* Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales // Chem. Geol. 1993. Vol. 104, N 1–4. P. 1–37.
- Condie K.C., Wronkiewicz D.A.* The Cr/Th ratio in Precambrian pelites from the Kaapvaal Craton as an index of craton evolution // Earth Planet. Sci. Lett. 1990. Vol. 97, N 3–4. P. 256–267.
- Dimitrov L.I.* Mud volcanoes — the most important pathway for degassing deeply buried sediments // Earth Sci. Rev. 2002. Vol. 59. P. 49–76.
- Gardner J.M.* Gulf of Cadiz/Moroccan margin, mud diapirism and mud volcanism study, introduction and geological setting // Multidisciplinary Study of the Geological Processes on the North East Atlantic and Western Mediterranean Margins. IOC Technical Ser. 56. 2000. UNESCO. 101 p.
- Gardner J.M.* Mud volcanoes revealed and sampled on the western Moroccan continental margin // Geophys. Res. Lett. 2001. Vol. 28. P. 339–342.
- Goldstein S.J., Jacobsen S.B.* Rare earth elements in river waters // Earth Planet. Sci. Lett. 1988. Vol. 89. P. 35–47.
- Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L.* The «North American shale composite»: Its compilation, major and trace element characteristics // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1984. Vol. 48. P. 2469–2482.
- Gutscher M.A., Dominguez S., Westbrook G. et al.* Tectonic shortening and gravitational spreading in the Gulf of Cadiz accretionary wedge: Observations from multi-beam bathymetry and seismic profiling // Marine Petrol. Geol. 2009. Vol. 26. P. 647–659.
- Haskin M.A., Haskin L.A.* Rare earths in European shales: a redetermination // Science. 1966. Vol. 154. P. 507–509.
- Ivanov M.A., Hiesinger H., Erkeling G., Reiss D.* Mud volcanism and morphology of impact craters in Utopia Planitia on Mars: evidence for the ancient ocean // Icarus. 2014. Vol. 228. P. 121–140.
- Kamber B.S., Greig A., Collerson R.D.* A new estimate for the composition of weathered young upper continental crust from alluvial sediments, Queensland, Australia // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2005. Vol. 69. P. 1041–1058.
- Kopf A.J.* Significance of mud volcanism // Rev. Geophys. 2002. Vol. 40, N 2. 1005. DOI: 10.1029/2000RG000093
- Lykousis V., Alexandri S., Woodside J. et al.* Mud volcanoes and gas hydrates in the Anaximander Mountains (Eastern Mediterranean Sea) // Marin. Petrol. Geol. 2009. Vol. 26. P. 854–872.
- Manga M., Brumm M., Rudolph M.L.* Earthquake triggering of mud volcanoes // Marin. Petrol. Geol. 2009. Vol. 26. P. 1785–1798.
- Mascle J., Mary F., Praeg D. et al.* Distribution and geological control of mud volcanoes and other fluid/free gas seepage features in the Mediterranean Sea and nearby Gulf of Cadiz // Geo. Marin. Lett. 2014. Vol. 34. P. 89–110.
- Mazzini A., Etiope G.* Mud volcanism: An updated review // Earth Sci. Rev. 2017. Vol. 168. P. 81–112.
- Mazzini A., Svensen H., Planke S. et al.* When mud volcanoes sleep: Insight from seep geochemistry at the Dashgil mud volcano, Azerbaijan // Marin. Petrol. Geol. 2009. Vol. 26. P. 1704–1715.
- Mhammedi N.A., El Moumni B., El Hmaidi A. et al.* Mineralogical and geochemical study of mud volcanoes in north Moroccan atlantic margin // African J. Environ. Sci. and Technology. 2008. Vol. 2, N 11. P. 387–396.
- Nakada R., Takahashi Y., Tsunogai U. et al.* A geochemical study on mud volcanoes in the Junggar Basin, China // Appl. Geochim. 2011. Vol. 26. P. 1065–1076.
- Pinheiro L.M., Ivanov M.K., Sautkin A. et al.* Mud volcanism in the Gulf of Cadiz: results from the TTR-10 cruise // Marin. Geol. 2003. Vol. 195. P. 131–151.
- Qiu N.S., Zhang Z.H., Xu E.S.* Geothermal regime and Jurassic source rock maturity of the Junggar Basin, Northwest China // J. Asian Earth Sci. 2008. Vol. 31. P. 464–478.
- Shakirov R.B., Sorochinskaja A.V., Syrbu N.S. et al.* Geochemical features of Sakhalin Island mud volcanoes // Vietnam J. Earth Sci. 2018. Vol. 40, N 1. P. 56–69.
- Skinner J.A., Mazzini A.* Martian mud volcanism: terrestrial analogs and implications for formation scenarios // Marin. Petrol. Geol. 2009. Vol. 26. P. 1866–1878.
- Sokol E., Kokh S., Kozmenko O. et al.* Mineralogy and geochemistry of mud volcanic ejecta: A new look at old issues (a case study from the Bulganak Field, Northern Black Sea) // Minerals. 2018. Vol. 8. 344. DOI: 10.3390/min8080344
- Talas E., Duman M., Kucuksezgin F. et al.* Sedimentology and geochemistry of mud volcanoes in the Anaximander Mountain Region from the Eastern Mediterranean Sea // Marin. Poll. Bull. 2015. Vol. 95. P. 63–71.
- Taylor S.R., McLennan S.M.* The continental crust its composition and evolution. Oxford: Blackwell, 1985. 312 p.
- Ten Veen J.H., Woodside J.M., Zitter T.A. et al.* Neotectonic evolution of the Anaximander Mountains at the junction of the Hellenic and Cyprus arcs // Tectonophysics. 2004. Vol. 391, N 1. P. 35–65.
- Tinivella U., Giustianiani M.* An overview of mud volcanoes associated to gas hydrate system // Earth and Planet. Sci. «Updates in Volcanology — New Advances in Understanding Volcanic Systems». 2012. DOI: 10.5772/51270.

*Viers J., Dupre B., Gaillardet J.* Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: new insights from a new database // *Sci. Total Environ.* 2009. Vol. 407. P. 853–868.

*Vignesh A., Ramanujam N., Rasool Q., Swapan K.B.* Geochemical evidence for provenance, tectonic settings and presence of gas hydrate in mud volcano sediments of Andaman Islands // *Oil Gas Res.* 2016. Vol. 2, N 111. DOI: 10.4172/ogr.1000111

*Viola G., Andreoli M., Ben-Avraham Z. et al.* Offshore mud volcanoes and onland faulting in southwestern Africa: neotectonic implications and constraints on the regional stress field // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2005. Vol. 231. P. 147–160.

*Wan Z., Shi Q., Yuan Y. et al.* Sedimentary and geochemical signatures of mud volcanoes in the southern margin of the Junggar Basin, Northwestern China // *J. Earth Sci.* 2015. Vol. 27, N 2. DOI: 10.1007/s12583-015-0660-6.

Поступила в редакцию 27.01.2021

Поступила с доработки 28.01.2021

Принята к публикации 28.01.2021

УДК 553.72 (575.3)

Е.С. Казак<sup>1</sup>, Е.Г. Лебедева<sup>2</sup>, Н.А. Харитонова<sup>3</sup>, Г.А. Челноков<sup>4</sup>, Е.В. Еловский<sup>5</sup>

## ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИТТРИЯ В ВОДНЫХ СРЕДАХ: РОЛЬ ОРГАНОТРОФНЫХ БАКТЕРИЙ

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1

ФГБУН Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения РАН, 690022, Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159

ФГБУН Геологический институт РАН, 119017, Москва, Пыжевский пер, 7, стр. 1

Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1

Far East Geological Institute (FEGI FEB RAS), 690022, Vladivostok, Prospekt 100-letiya, 159

GIN RAS, 119017, Moscow, Pyzhevsky lane 7, bld. 1

Представлены результаты экспериментального изучения фракционирования редкоземельных элементов (РЗЭ) и иттрия (вместе REY) в природных водах в присутствии живых и инактивированных органотрофных бактерий (*Curtobacterium* sp., *Ralstonia* sp., *Pseudomonas* sp., *Bacillus* sp., *Brevibacterium* sp., *Microbacterium* sp.) при их различной концентрации и в разных условиях кислотности водной среды. Показано, что процесс фракционирования регулируется преимущественно двумя факторами: pH водного раствора и видом бактерий. Установлено значительное влияние кислотности воды на сорбционную емкость бактерий — для всех изученных штаммов выявлено снижение сорбции REY при увеличении pH, что обусловлено более низким поглощением REY на клеточных стенах бактерий. Отмечено, что процесс фракционирования (биосорбции) REY живыми бактериями протекает интенсивнее, чем в присутствии инактивированной биомассы микроорганизмов. При нейтральных значениях pH все изученные штаммы бактерий больше сорбируют легкие REY (лантан, празеодим, неодим), в более кислых растворах (pH 2) наблюдается увеличение значений  $K_d$  для тяжелых REY (лютесций, европий). Показано, влияние концентрации биомассы бактерий на процесс биосорбции REY. Сорбция REY снижается при увеличении концентрации как живых, так и инактивированных клеток бактерий.

**Ключевые слова:** редкоземельные элементы (РЗЭ), биосорбция, гетеротрофные бактерии, коэффициент сорбции, подземные воды, pH.

The paper presents the experimental results of the rare earth elements and yttrium (REY) biosorption in the natural surface waters and groundwater in the presence of living and inactivated organotrophic bacteria (*Curtobacterium* sp., *Ralstonia* sp., *Pseudomonas* sp., *Bacillus* sp., *Brevibacterium* sp., *Microbacterium* sp.,) under different environmental pH conditions. We find that the biosorption process is mainly regulated by two factors: the aqueous solution's pH and the bacteria strains concentration. The water acidity significantly effects on the bacteria sorption capacity for all studied strains. We discover a decrease in REY sorption with an increase in pH due to lower absorption of REY on the cell walls of bacteria. The process of REY biosorption proceeds more intensively by living bacteria than in the presence of inactivated microorganisms. We observe that at neutral pH values all studied bacterial strains sorb light REY (lanthanum, praseodymium, neodymium), in more acidic solutions (pH 2) the heavy ones (lutetium, europium). The REY sorption decreased with an increase in the living and inactivated bacterial concentration.

**Key words:** rare earth elements (REE), biosorption, rare earth elements yttrium (REY), geterotrophic bacteria, sorption coefficient, groundwater, pH.

**Введение.** Во всем мире вот уже более 15 лет активно используют группу редкоземельных элементов (РЗЭ) и иттрий (вместе REY) в ка-

честве маркеров для выявления областей питания подземных вод, для реконструкции процессов взаимодействия вода—порода, при определении

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра гидрогеологии, ст. науч. с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: Kanigu@mail.ru

<sup>2</sup> Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, лаборатория геохимии гипергенных процессов, ст. науч. с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: microbiol@mail.ru

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет кафедра гидрогеологии, Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения РАН, докт. геол.-минер. н., профессор, гл. науч. с.; e-mail: tchenat@mail.ru

<sup>4</sup> ГИН РАН, лаборатория тепломассопереноса, вед. науч. с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: geowater@mail.ru

<sup>5</sup> Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, лаборатория аналитической химии, мл. науч. с.; e-mail: matri@list.ru

пропорций смешения вод различного химического типа и т.д.

На процесс фракционирования РЭ во время водной миграции влияют pH и Eh воды, ее химический и газовый состав, температура раствора, а также присутствие взвесей (коллоидов) и микроорганизмов. Многие микроорганизмы, преимущественно бактерии, обладают способностью аккумулировать REY, что приводит к изменению содержания этих элементов в процессе их транспортировки водными потоками [Takahashi et al., 2005, 2007; Казак и др., 2018].

Обладая небольшими размерами, бактерии имеют очень высокую площадь поверхности на единицу массы и практически все эффективно адсорбируют растворенные ионы металлов из водных растворов посредством реализации различных механизмов (ионный обмен, комплексообразование, окислительно-восстановительные процессы и формирование нерастворимых соединений с ковалентными связями) [Beveridge, Doyle, 1989; Salton, Kim, 1994; Бузолева и др., 2006]. Не являются исключением редкоземельные элементы, на распределение которых в природных водах влияет не только их адсорбция на неорганических и органических веществах, образование растворимых комплексов с различными лигандами, но и биосорбция микроорганизмами [Балашов, 1976]. К сожалению, до сих пор, мало данных об адсорбции всех элементов группы (от La до Lu) на чистых культурах бактерий и, следовательно, нет четкого понимания потенциальной роли бактерий в процессах фракционирования REY. В ряде работ [Ferris, Beveridge, 1984; Markai et al., 2003; Merroun et al., 2003; Mullen et al., 1989; Ozaki et al., 2002; Texier et al., 2000; Кореневский и др., 1997] изучалась сорбция отдельных редкоземельных элементов (Sc, Sm, Y, Eu, La, Yb, Cm) на различных видах бактерий. В работе [Brantley et al., 2001] отмечена способность почвенной бактерии *Arthrobacter* sp. поглощать все REE, однако в силу низкой растворенной концентрации REE рассмотреть их распределение между бактериальной и водной фазами не удалось.

Первые результаты исследования адсорбции всех элементов группы REY на 5 видах бактерий (*Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Alcaligenes faecalis*, *Shewanella putrefaciens*, и *Pseudomonas fluorescens*) представлены в работах [Takahashi et al., 2005, 2007]. В ранней работе авторов [Казак и др., 2018] впервые были представлены результаты экспериментального исследования влияния гетеротрофных бактерий, широко распространенных в природных и техногенных водах Дальнего Востока, на фракционирование REY в условиях кислой среды (pH 2–4).

Цель нашей работы — продолжение экспериментального изучения биосорбции REY в природных водах чистыми культурами живых и

инактивированных органотрофных бактерий при разной концентрации биомассы и разной кислотности воды (pH 2, 4 и 7).

**Материалы и методы исследований.** Для изучения биосорбции REY из различных природных и техногенных вод Дальневосточного региона выделено 6 штаммов органотрофных бактерий, проявляющих устойчивость к REY. Выделенные чистые культуры микроорганизмов формировали круглые, выпуклые колонии желтого (*Microbacterium* sp., *Brevibacterium* sp.), розового (*Curtobacterium* sp.), молочного (*Bacillus* sp.) и бежевого цвета (*Pseudomonas* sp., *Ralstonia* sp.) и были представлены грамположительными и грамотрицательными палочками разной длины (0,40–5,14 мкм) (табл. 1, рис. 1). Морфологию и подвижность бактерий определяли на оптическом микроскопе «Axio Lab. A1» («Carl Zeiss»).

Дифференцирование бактерий по биохимическим свойствам их клеточной стенки проводили с помощью метода Грама [Руководство..., 1995]. Бактерии выращивали на питательной среде YK, указанной ранее в [Казак и др., 2018]. Предварительно чистые культуры бактерий засевали в чашки Петри с питательной средой и инкубировали при 30 °C в течение 24 час. Затем бактериальные суспензии в количестве 0,1 мл вносили в предварительно стерилизованные колбы с питательной средой объемом 500 мл (засевали две колбы одной бактерией) и культивировали в термостате при 25 °C (48 час), с целью накопления максимальной биомассы. По прошествии этого времени культивирования биомассу бактерий в первой колбе подвергали автоклавированию (15 мин, при 121 °C) с целью их инактивации, затем охлаждали. Бактерии из первой и второй колбы отделяли от питательной среды центрифугированием при 3000 об/мин в течение 15 мин, супернатант сливал и осадок промывали 5 раз раствором 1,0 мМ NaCl. Затем определяли сухой вес бактерий с помощью дегидратации суспензии (5 мл) в сушильном шкафу при 50 °C.

Сорбционные эксперименты проводили в полипропиленовых колбах объемом 50 мл. В колбы наливали 0,01 М раствор NaCl, куда вводили раствор REY, концентрация которого составляла 10 ppb (или 1 мкг/л). В стандартный раствор REY были добавлены бактериальные суспензии с различной концентрацией (0,005, 0,02 и 0,1 г/л) разных культур микроорганизмов (табл. 1). Исследовали сорбцию REY живыми и инактивированными культурами бактерий при разных условиях кислотности растворов (pH 2, 4, 7) и разном времени взаимодействия бактерий с REY (5 мин, 120 мин и 1 сут). После внесения биомассы образцы осторожно встряхивали на качалке при режиме 100 об/мин и через 5 мин, 120 мин и 1 сут, водную фазу отделяли от бактерий путем фильтрации с использованием стерильных мембранных

## Исходные данные эксперимента

№ п/п	Тип бактерий	Источник микроорганизмов	Род, вид выделенных бактерий	Начальная концентрация бактерий, г/л		
				pH 2	pH 4	pH 7
1	Грамотрицательные гетеротрофные бактерии	горячие источники влк. Мутновский, Камчатка	Curtobacterium sp.	0,005	0,005	0,005
		нейтральные воды хвостохранилищ Краснореченской обогатительной фабрики, Приморский край		0,02	0,02	0,02
		термальные воды Горячий ключ, Приморский край		0,1	0,1	0,1
2		нейтральные воды хвостохранилищ Краснореченской обогатительной фабрики, Приморский край	Pseudomonas sp.	0,005	0,005	0,005
		термальные воды Горячий ключ, Приморский край		0,02	0,02	0,02
		термальные воды Кульдур		0,1	0,1	0,1
3	Грамположительные гетеротрофные бактерии	термальные воды Кульдур	Ralstonia sp.	0,005	0,005	0,005
		подземные рассолы, Приморский край		0,02	0,02	0,02
		кислые техногенные воды хвостохранилищ Краснореченской обогатительной фабрики, Приморский край		0,1	0,1	0,1
4		термальные воды Кульдур	Brevibacterium sp.	0,005	0,005	0,005
		подземные рассолы, Приморский край		0,02	0,02	0,02
		кислые техногенные воды хвостохранилищ Краснореченской обогатительной фабрики, Приморский край		0,1	0,1	0,1
5		подземные рассолы, Приморский край	Microbacterium sp.	0,005	0,005	0,005
		кислые техногенные воды хвостохранилищ Краснореченской обогатительной фабрики, Приморский край		0,02	0,02	0,02
		кислые техногенные воды хвостохранилищ Краснореченской обогатительной фабрики, Приморский край		0,1	0,1	0,1
6		кислые техногенные воды хвостохранилищ Краснореченской обогатительной фабрики, Приморский край	Bacillus sp.	0,005	0,005	0,005
		кислые техногенные воды хвостохранилищ Краснореченской обогатительной фабрики, Приморский край		0,02	0,02	0,02
		кислые техногенные воды хвостохранилищ Краснореченской обогатительной фабрики, Приморский край		0,1	0,1	0,1

нитроцеллюлозных фильтров (25 мм, 0,22 мкм, Sartorius). Фильтрат подкисляли высокочистой концентрированной 5%-ной  $\text{HNO}_3$  и хранили до анализа при 4 °C. Первая процедура обеспечила отделение растворенных форм изучаемых элементов от сорбированных на клеточных стенках бактерий, а вторая — консервацию раствора и стабилизацию элементов в нем до непосредственных инструментальных испытаний.

Идентификацию выделенных бактерий осуществляли с использованием молекулярно-генетических методов 16S РНК в ТИБОХ ДВО РАН (г. Владивосток). Геномную ДНК выделяли с использованием набора AxyPrep Bacterial Genomic DNA Miniprep Kit («Axygen», США). ПЦР-амплификацию 16SrDNA проводили с использованием праймеров BF-20 (5'-AGAGTTGATCA/CTGGCTCAG-3') и BR2/22 (5'-TACGGTTACCTTGTACGACTT-3'). Поиск гомологичных последовательностей осуществляли на серверах NCBI (URL: <http://blast.ncbi.nlm.nih.gov>) и EMBL-EBI (URL: <http://www.ebi.ac.uk/ena>). Сборку последовательностей генов, множественные выравнивания и расчет генетических дистанций проводили с использованием программы MEGA v.6.

Для определения концентрации элементов в подкисленных фильтратах использовали квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой «Agilent 7700x» с фторопластовой системой введения образца в режиме анализа низкоминерализованных растворов. Корректировка дрейфа прибора и матричного эффекта осуществлялась по внутреннему стандарту In. Добавление In из его раствора с концентрацией 50 мкг/л в

анализируемый раствор было автоматизировано и реализовано непосредственно в системе ввода образца посредством смешивания двух потоков из двух трубок в один при направлении последнего напрямую в распылитель. Смешение потоков происходило таким образом, что разбавление по In составляло около 20 раз.

Доведение образца до распылителя осуществлялось в течение 10 с (длина передающих раствор трансмиссионных трубок была подобрана для обеспечения такого времени) с использованием блока автоматической подачи и перистальтического насоса, вращающегося со скоростью 0,5 об/с. На стабилизацию облака аэрозоля в распылительной камере и транспортировку анализов и внутреннего стандарта до квадруполя было отведено 5 с. При этом скорость перистальтического насоса снижалась до 6 об/мин и сохранялась постоянной при проведении всей следующей стадии и этапа ополаскивания носика капилляра, отбирающего раствор.

Детектирование Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Th происходило без использования режима с гелием по следующим аналитическим массам (Да) и в течение следующих периодов времени (с) соответственно: 89–0,26; 139–0,26; 140–0,29; 141–0,24; 146–1,5; 147–1,7; 151–0,54; 157–1,5; 159–0,24; 163–1,1; 165–0,26; 166–0,82; 169–0,25; 172–1,2; 175–0,26 и 232–0,48, а детектирование Sc — с использованием режима с гелием (основные параметры режима: скорость потока гелия через ячейку столкновений — 4,3 мл/мин; потенциальный барьер между октополем и квадруполем — 3 В) в течение 9,2 с (масса 45). На стабилизацию процесса столкновения гелия с веществом ионного пучка было отведено 5 с. Пере-

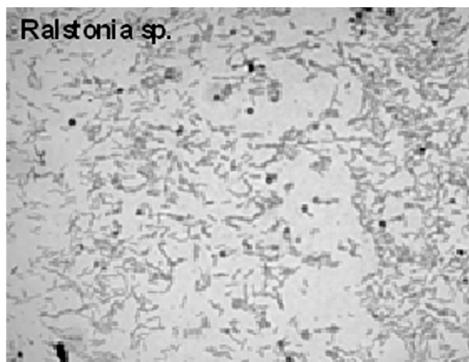
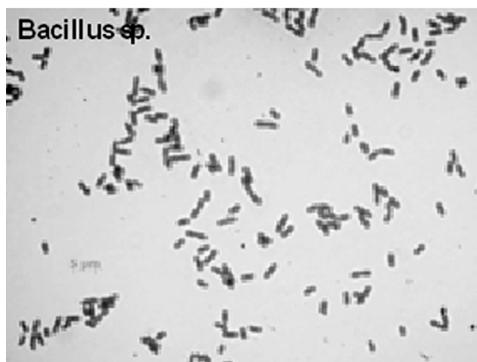
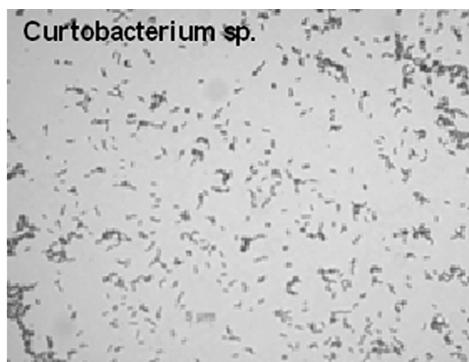


Рис. 1. Морфологические формы бактерий, выделенных из техногенных и природных вод Дальнего Востока: *Microbacterium* sp., *Curtobacterium* sp., *Bacillus* sp., *Ralstonia* sp., *Pseudomonas* sp., *Brevibacterium* sp.

ход в такой режим обоснован интенсивными мешающими влияниями на этой массе в режиме без использования активной октопольной системы.

Значительные интерференции на массе 45 вызваны содержащимся как в рабочем аргоне, так и в воздухе углекислым газом, дающем в условиях плазмы индуктивно связанного разряда при пневматическом распылении водных растворов следующие образования:  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ . Эти наложения в режиме с столкновением с гелием эффективно устраняются. Результирующее образование оксидных и гидроксидных ионов Се (точнее отношение масс 156/140 и 157/140 соответственно) было 0,935 и 0,0986% для режима без гелия и 0,325 и 0,0439% для режима с гелием. Время интегрирования подобрано таким образом, чтобы все аналиты детектировались с приблизительно одинаковыми импульсами, это правильный шаг на пути к определению всех изучаемых элементов с близкой ошибкой. Детектирование In проходило по 115 аналитическим массам в течение 0,35 и 1,6 с в режимах с пассивной и активной

ячейкой столкновений соответственно. Детектирование и аналитов, и внутреннего стандарта шло по одной точке на массу. Число повторов составляло 3 раза. В рамках времени интегрирования число сканирований (повторов) составляло 100. Таким образом, общее время сбора информации составило 82,85 с.

Функционирование блока автоматической подачи образцов было запрограммировано таким образом, чтобы за 30 с до конца этапа сбора информации конец отбирающего капилляра отправился в пункт своего прополаскивания 5%-ным раствором  $\text{HNO}_3$ . В этом растворе носик находился в течение 35 с (30 с — это время, эквивалентное находящемуся в трансмиссионных трубках количеству аналитического раствора, необходимого для анализа при 6 оборотах вращения перистальтического насоса в минуту). Положительный эффект от этого мероприятия — сокращение общего времени анализа, сокращение количества аналитического раствора и увеличение количества промывающего раствора, проходящего через распылительную

камеру, что в итоге снижает действие негативного эффекта памяти.

Заключительным этапом инструментального цикла стало промывание системы введения образца посредством подачи в течение 90 с при 0,5 оборотах/с 5%-ным раствором  $\text{HNO}_3$  перистальтического насоса. Расчет концентрации REY выполнен методом внешнего калибровочного графика.

Для описания распределения REY между водным раствором и различными видами бактерий использовали коэффициент распределения  $K_d$ :

$$K_d = \frac{[\text{REY}]_{\text{sorb}}}{[\text{REY}]_{\text{dis}}} = \frac{[\text{REY}]_{\text{init}} - [\text{REY}]_{\text{dis}}}{[\text{REY}]_{\text{dis}}},$$

где  $[\text{REY}]_{\text{sorb}}$  — содержание REY, адсорбированных на бактериях, мкг/кг;  $[\text{REY}]_{\text{dis}}$  — содержание REY в растворе, мкг/кг;  $[\text{REY}]_{\text{ini}}$  — начальная концентрация REY, мкг/кг.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** В основе микробной биосорбции металлов лежат процессы взаимодействия ионов с поверхностями структуры клеток, а также их метаболитами и экзополимерами. Сорбция ионов металлов (в том числе REY) микроорганизмами может быть активной (аккумуляция) и пассивной. Аккумуляция — более сложный механизм и происходит за счет метаболических процессов включения металлов в структуры только живых клеток по механизмам ионного обмена, адсорбции, комплексо- и хелатообразования с функциональными группами на поверхности клеточных оболочек. Пассивная биосорбция может происходить как на поверхности живых, так и мертвых микроорганизмов в ходе физико-химических взаимодействий ионов с клеточными структурами и не зависит от метаболической активности клеток. Ее механизм обусловлен наличием специфических функциональных групп во внешней оболочке микроорганизма.

Эффективность биосорбции металлов и, соответственно, REY определяется различными факторами: жизнеспособностью и видом микроорганизмов, концентрацией их клеток и сорбируемого металла в растворе, температурой, pH среды и ее химическим составом, а также временем, в течение которого микроорганизмы контактируют с раствором, насыщенным REY. При оптимальном соотношении вышеперечисленных факторов возможно достижение максимальной эффективности микробной сорбции REY из водных сред.

Грамположительные и грамотрицательные бактерии устроены по-разному [Salton, Kim, 1994; Возная, 1979; Гусев, Минеева, 1992]. Грамположительные бактерии имеют клеточную стенку толщиной от 20 до 80 нм, состоящую преимущественно из множества слоев пептидогликана (до 90% ее сухой массы), а также тейховой кислоты, полисахаридов, белков и липидов (рис. 2).

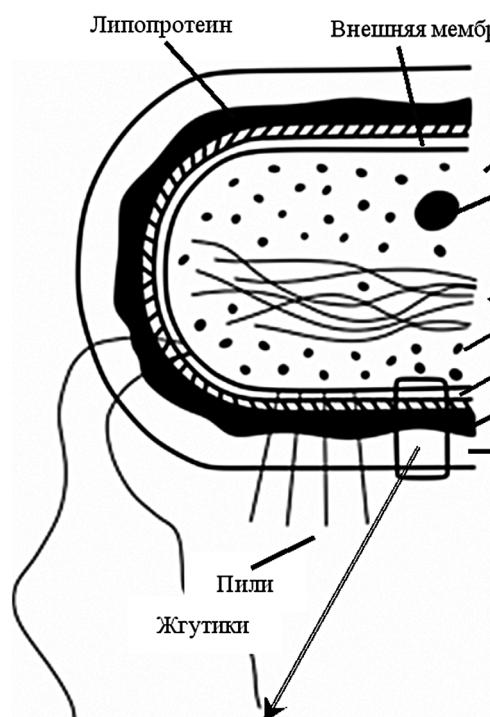
У грамотрицательных бактерий строение клеточной стенки намного сложнее (рис. 2), чем у грамположительных, так как она многослойна, и в ее состав входит гораздо больше макромолекул разного химического типа. Внутренняя клеточная стенка грамотрицательных бактерий достаточно тонкая (2–3 нм) и состоит из пептидогликана. На пептидогликановом каркасе находится пластичный волнистый слой, толщина которого значительно превышает размеры монослоя пептидогликана (до 10 нм), на котором расположены полисахариды, липиды и фосфолипиды, липополисахариды (30–40% поверхности внешнего слоя), липопротеины и белки.

В ходе проведения эксперимента выявлено постоянное перераспределение содержания REY между всеми штаммами бактерий и раствором, а также установлено значительное влияние кислотности среды на сорбционную емкость бактерий (рис. 3–8). В большинстве случаев наибольшая сорбция REY бактериями выявлена в начале эксперимента, затем отмечается их десорбция с поверхности клетки и иногда снова сорбция.

Для всех рассматриваемых штаммов (как живых, так инактивированных) установлено увеличение сорбции с повышением pH воды. Наиболее эффективно процесс сорбции протекает при pH 7, в то время как в кислых условиях (pH 2) сорбируется меньшее количество REY (рис. 3–8). При дальнейшем повышении щелочности среды, скорее всего, следует ожидать дальнейшего увеличения эффективности биосорбции REY вплоть до достижения оптимальной величины pH среды, которая будет больше 7.

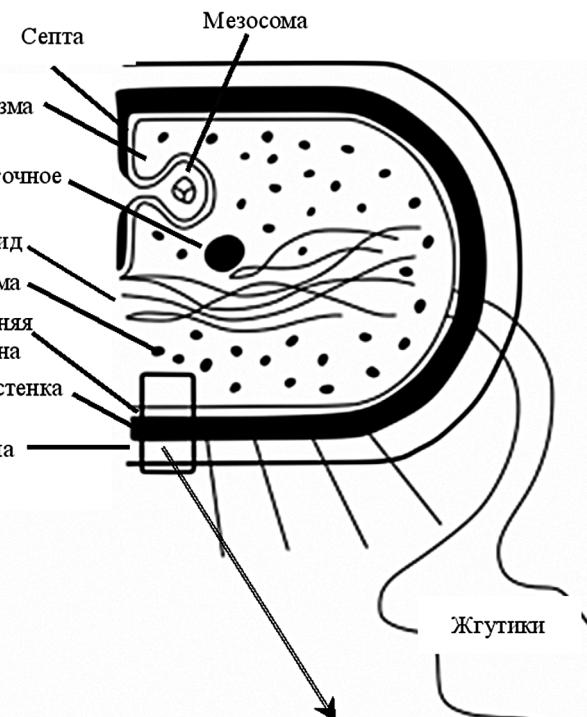
Снижение эффективности биосорбции ряда REY со снижением кислотности среды также отмечено в работе [Takahashi et al., 2007] для бактерий чистых культур (*Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Alcaligenes faecalis*, *Shewanella putrefaciens*, *Pseudomonas fluorescens*), а также для штаммов *Microbacterium* sp., *Curtobacterium* sp., *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas putida*, *Bacillus pumilis* в работе [Казак и др., 2018]. Снижение сорбции REY бактериями при увеличении кислотности среды связано с протонированием поверхности клеточных стенок бактерий при низких значениях pH и регулируется процессами приспособления микроорганизмов к неблагоприятным условиям среды. При низких значениях pH (т.е. с высокой концентрацией протонов) положительно заряженные металлы и протоны конкурируют за сорбционные места на клеточных стенках бактерий, что приводит к более низкому поглощению REY [Châtellier, Fortin, 2004; Doyle et al., 1980; Fein et al., 2001; Takahashi et al., 2007]. Ряд исследователей [Harris, Ramelow, 1990; Zhou, Kiff, 1991] считают, что снижение поглощения металлов при снижении pH до 2, вероятно, является результатом увеличения концентрации иона  $\text{H}_3\text{O}^+$ , который может прочно связываться

### Грамотрицательная бактерия



Клеточная оболочка грамотрицательной бактерии

### Грамположительная бактерия



Клеточная оболочка грамположительной бактерии

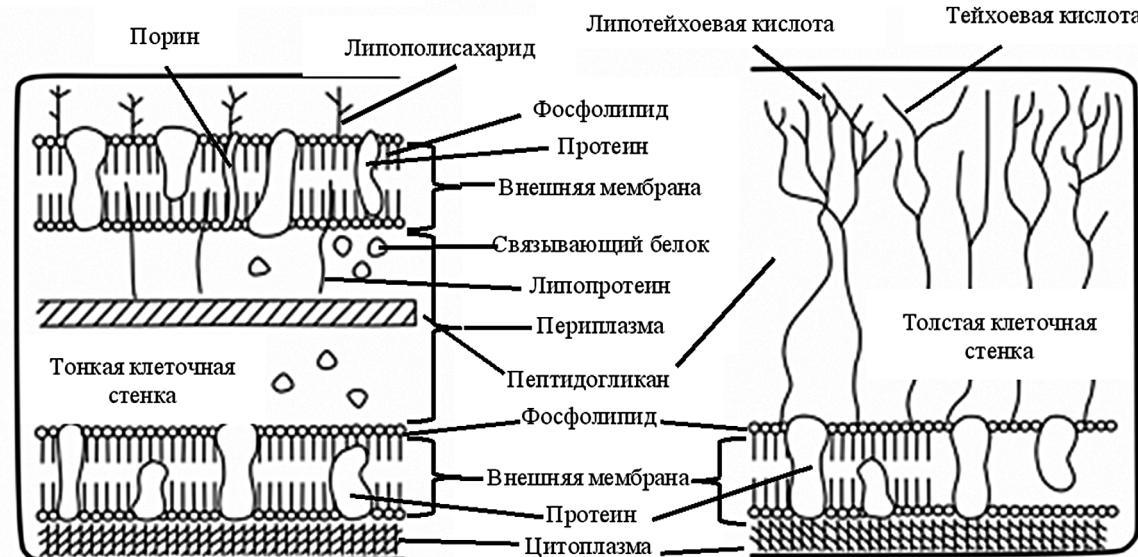


Рис. 2. Строение грамположительной и грамотрицательной бактерии, по [Salton, Kim, 1994]

с лигандами клеточной стенки бактерий. Ионы металлов должны конкурировать с  $\text{H}_3\text{O}^+$  в ходе сорбции, что приводит к их более низкому поглощению, чем при оклонейтральных величинах pH.

При изучении влияния концентрации бактерий на эффективность биосорбции REY установлено, что чем выше концентрация микроорганизмов, тем ниже значения коэффициента сорбции

REY как для инактивированных, так и для живых культур (рис. 3–5; рис. 6, *a*, *b*, *в*, *д*, *е*; рис. 7–8), за исключением значений  $K_d$  на мертвых культурах *Microbacterium* sp. при pH 7, где при концентрации микроорганизмов 0,02 г/л наблюдается увеличение  $K_d$  (рис. 6, *г*).

В ходе проделанной работы выявлена разная скорость биосорбции REY в зависимости от усло-

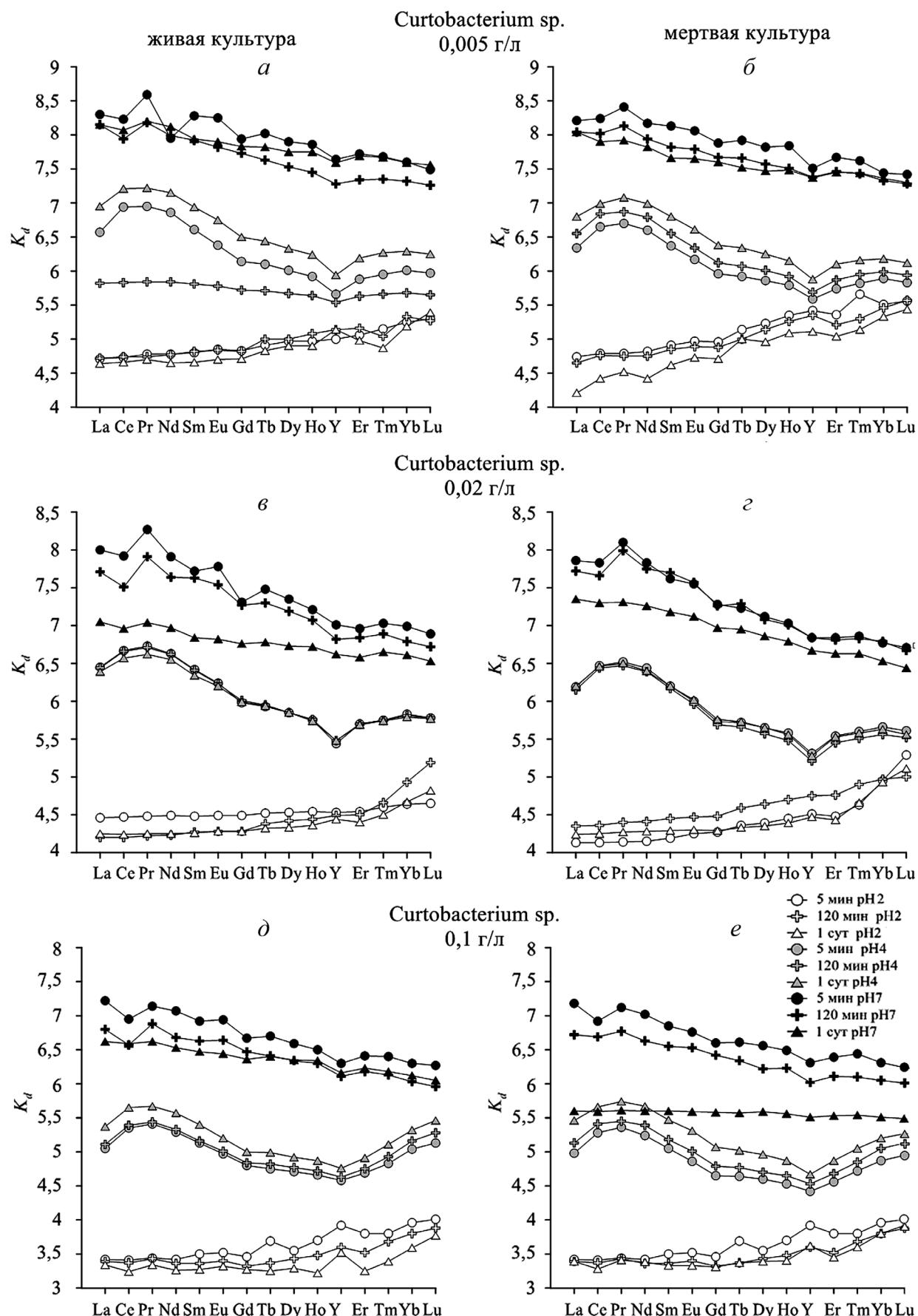


Рис. 3. Изменение коэффициента сорбции REY ( $K_d$ ) на живых (*a, c, d*) и мертвых (*b, e*) клетках *Curtobacterium* sp. при разных значениях pH среды (2, 4 и 7) и для разной начальной концентрации бактерий (0,005, 0,02 и 0,1 г/л) через 5 мин, 120 мин и 1 сут с начала эксперимента

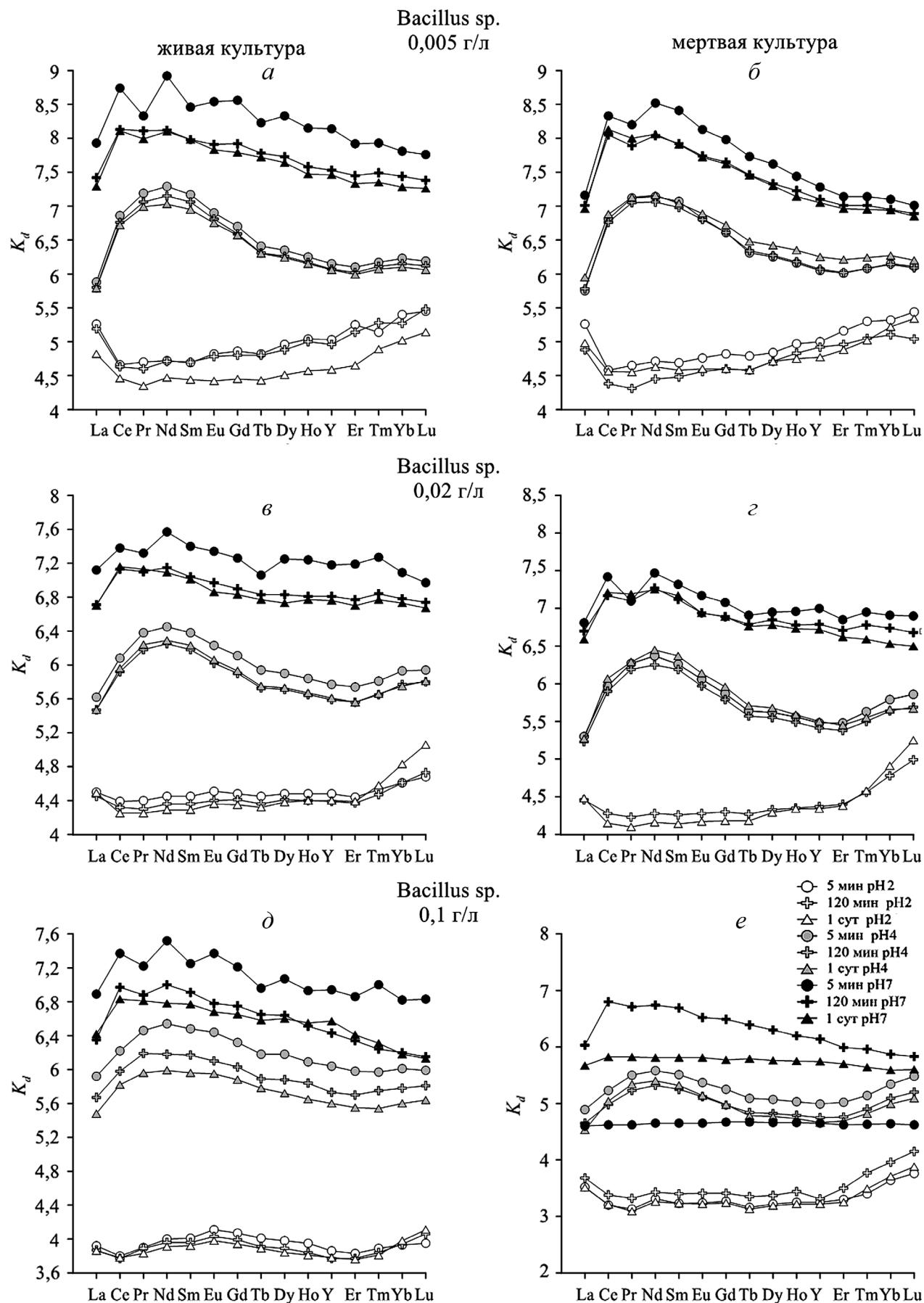


Рис. 4. Изменение коэффициента сорбции REY ( $K_d$ ) на живых (*а*, *в*, *д*) и мертвых (*б*, *с*, *е*) клетках *Bacillus* sp. при разных значениях pH среды (2, 4 и 7) и для разной начальной концентрации бактерий (0,005, 0,02 и 0,1 г/л) через 5 мин, 120 мин и 1 сут с начала эксперимента

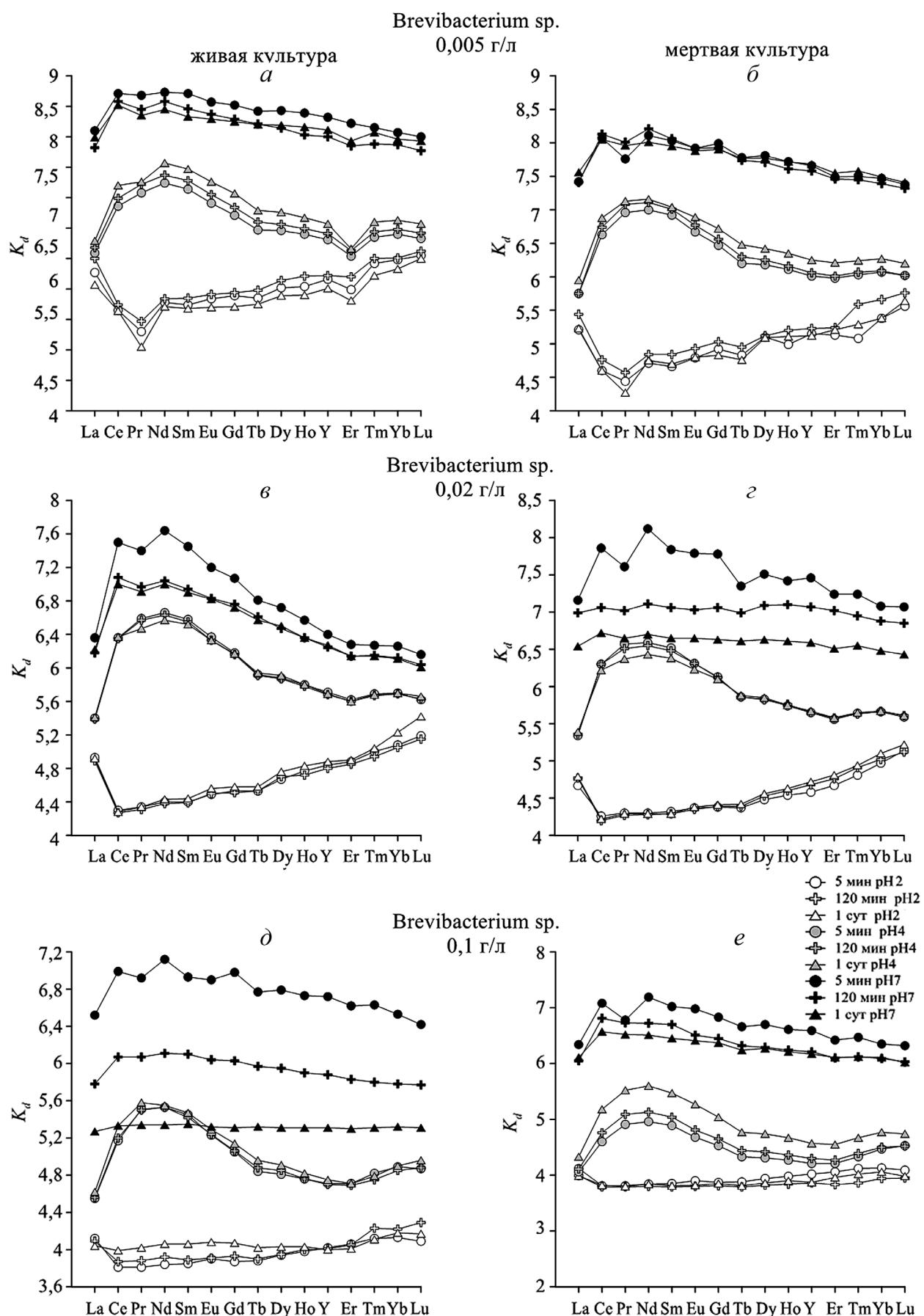


Рис. 5. Изменение коэффициента сорбции REY ( $K_d$ ) на живых (*а*, *в*, *д*) и мертвых (*б*, *г*, *е*) клетках *Brevibacterium sp.* при разных значениях pH среды (2, 4 и 7) и для разной начальной концентрации бактерий (0,005, 0,02 и 0,1 г/л) через 5 мин, 120 мин и 1 сут с начала эксперимента

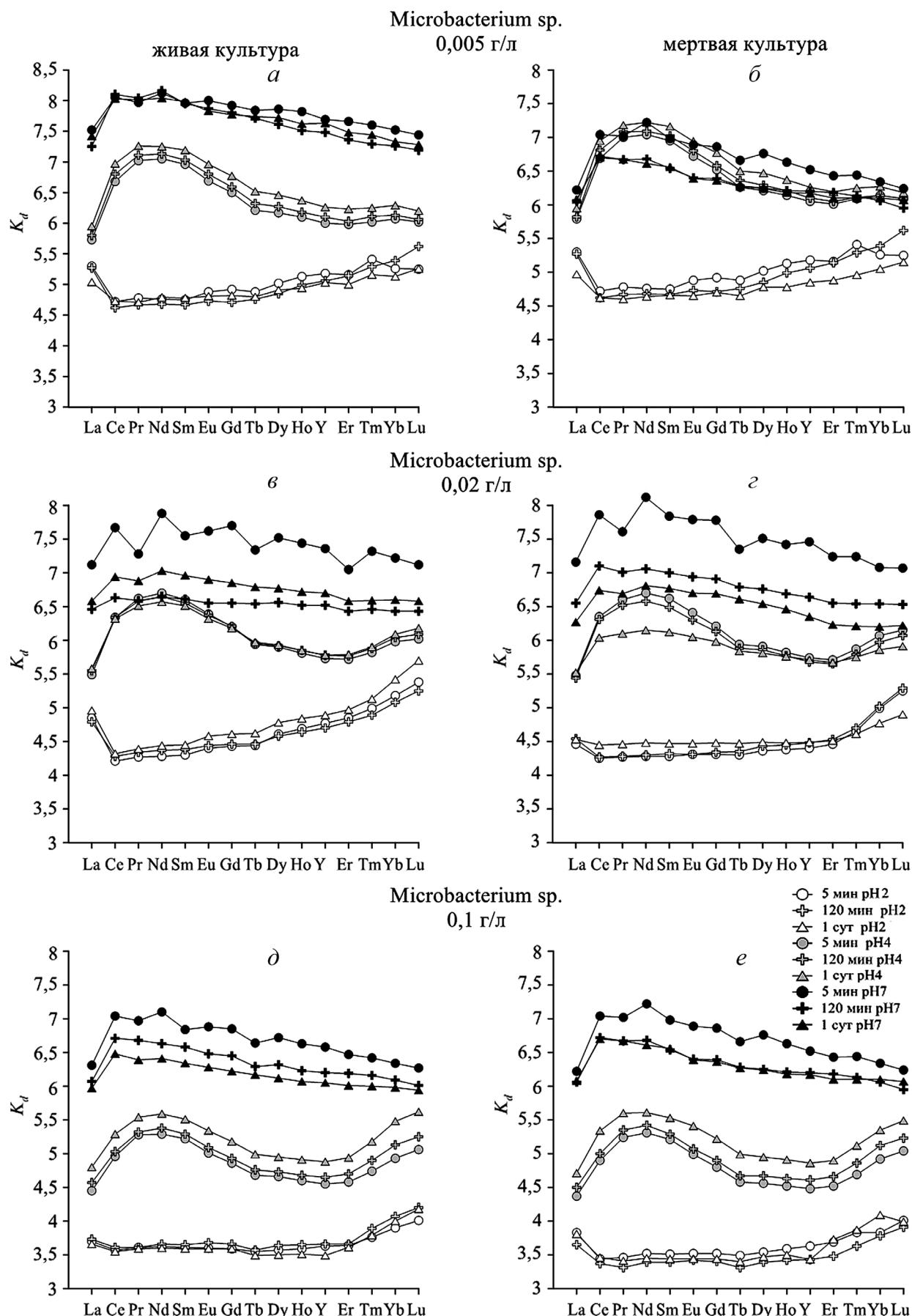


Рис. 6. Изменение коэффициента сорбции REY ( $K_d$ ) на живых ( $\alpha, \beta, \delta$ ) и мертвых ( $\beta, \gamma, \epsilon$ ) клетках *Microbacterium sp.* при разных значениях pH среды (2, 4 и 7) и для разной начальной концентрации бактерий (0,005, 0,02 и 0,1 г/л) через 5 мин, 120 мин и 1 сут с начала эксперимента

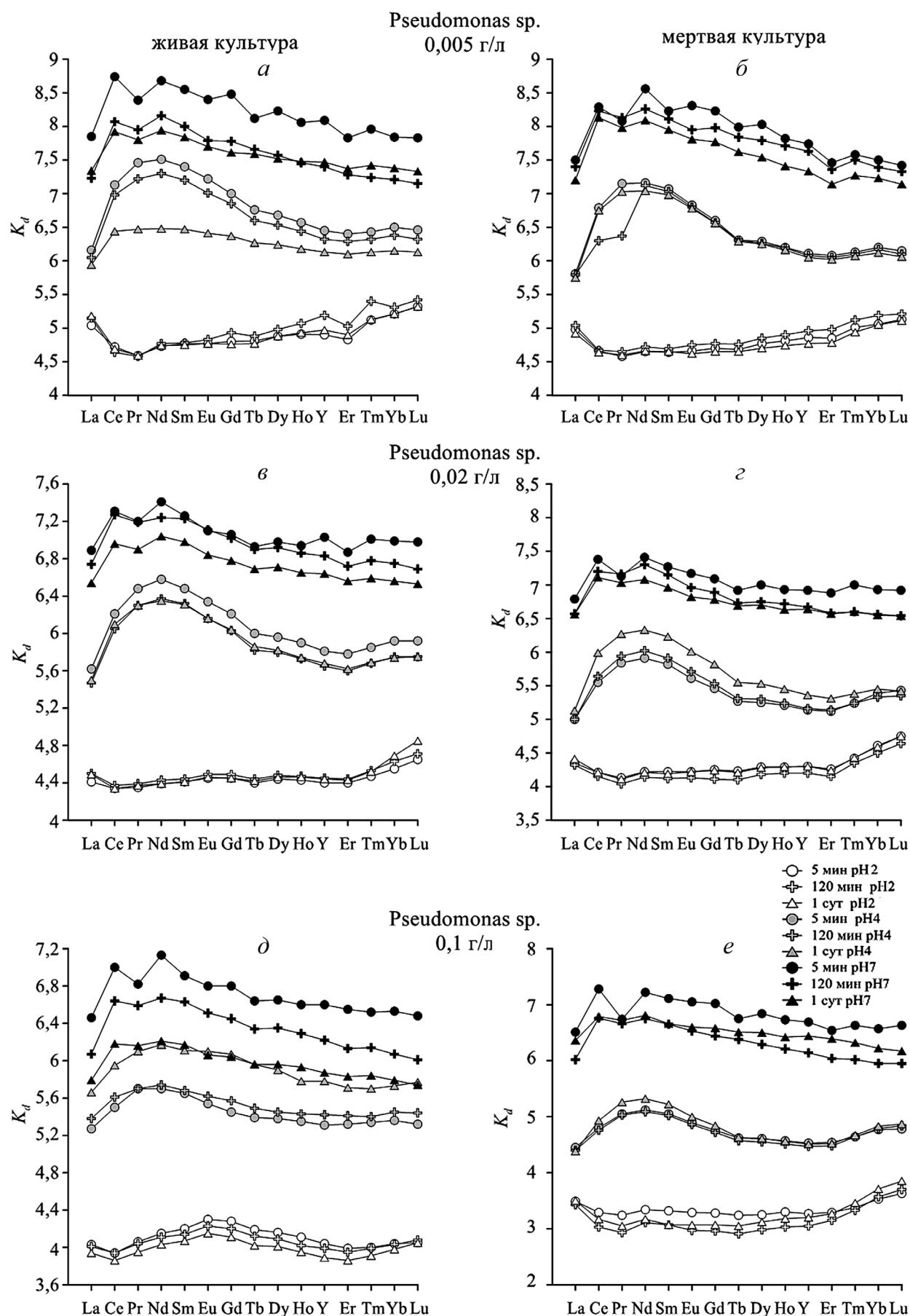


Рис. 7. Изменение коэффициента сорбции REY ( $K_d$ ) на живых (а, в, д) и мертвых (б, г, е) клетках *Pseudomonas* sp. при разных значениях pH среды (2, 4 и 7) и для разной начальной концентрации бактерий (0,005, 0,02 и 0,1 г/л) через 5 мин, 120 мин и 1 сут с начала эксперимента

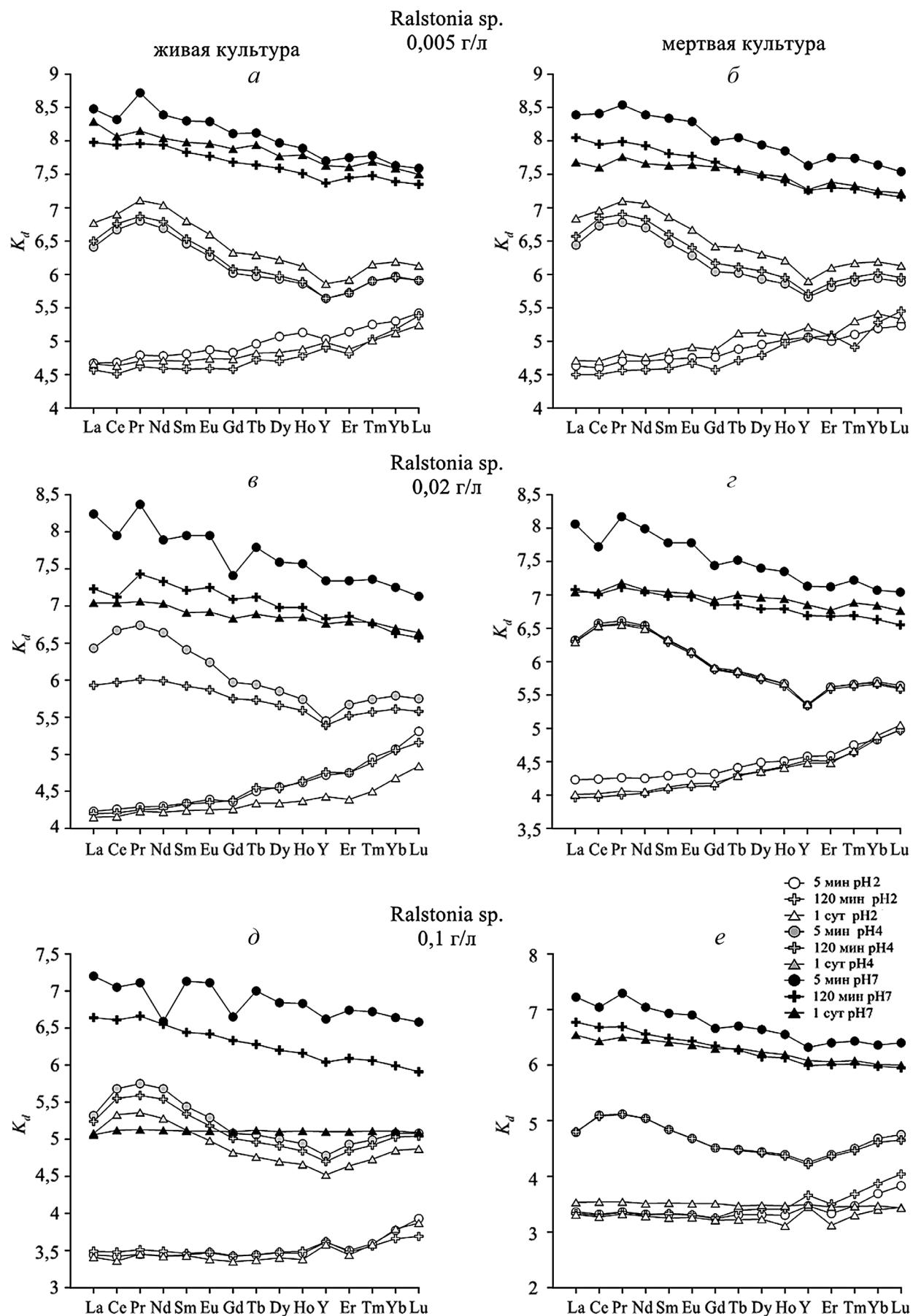


Рис. 8. Изменение коэффициента сорбции REY ( $K_d$ ) на живых (a, б, д) и мертвых (б, в, е) клетках Ralstonia sp. разных значениях pH среды (2, 4 и 7) и для разной начальной концентрации бактерий (0,005, 0,02 и 0,1 г/л) через 5 мин, 120 мин и 1 сут с начала эксперимента

вий среды. Максимальные значения коэффициента сорбции для большинства REY как на живых, так и на инактивированных клетках *Curtobacterium* sp., независимо от их начальной концентрации, достигнуты после 5 мин эксперимента при pH 7 (рис. 3) и pH 2 (рис. 3, *a*–*e*, *d*, *e*). При pH 4 сорбция происходила медленнее, максимальные величины  $K_d$  были получены на 1 сут (рис. 3). Максимальные значения  $K_d$  на мертвых культурах бактерий *Bacillus* sp. для большинства REY при pH 2 были достигнуты только на 120-й мин эксперимента (рис. 4, *g*, *e*), при pH 4 — на 1 сут (рис. 4, *b*, *g*), в остальных случаях, как для живых, так и для мертвых клеток, — через 5 мин (рис. 4). В случае сорбции на живых и мертвых культурах *Brevibacterium* sp. со снижением pH увеличивалось время достижения максимальных величин  $K_d$  REY: при pH 7 — через 5 мин (рис. 5), при pH 4 — через 1 сут (рис. 5, *a*, *b*, *d*, *e*), при pH 2 — через 120 мин (рис. 5, *a*, *b*) и через 1 сут (рис. 5, *c*–*d*).

Для бактерий *Microbacterium* sp. при pH 4 (рис. 6, *a*, *b*, *d*, *e*) и pH 2 (рис. 6, *c*, *g*) максимальные значений  $K_d$  для большинства REY были достигнуты на 1 сут эксперимента, при pH 7 — через 5 мин для всех случаев (рис. 6).

Максимальная сорбция REY на живых и мертвых клетках *Pseudomonas* sp. достигнута быстро — через 5 мин при pH 7 (рис. 7) и в ряде случаев при pH 4 (рис. 7, *a*–*c*) и pH 2 (рис. 7, *c*–*e*). В остальных случаях для достижения эффективной биосорбции понадобилось больше времени (1 сут при pH 4 (рис. 7, *c*–*e*) и 120 мин при pH 2 (рис. 7, *a*–*c*)).

Наибольшие величины коэффициента сорбции для большинства REY на бактерии *Ralstonia* sp. были зафиксированы только через 1 сут на живых и мертвых клетках при содержании 0,005 г/л при pH 4 (рис. 8, *a*, *b*) и на мертвых клетках при pH 2 (рис. 8, *b*). Во всех остальных случаях максимальные величины  $K_d$  измерены через 5 мин (рис. 8).

Экспериментально установлено, что скорость обменной реакции определяется видом бактерий и величиной pH: чем больше pH среды, тем быстрее биосорбция REY на микроорганизмах. Так, во всех случаях, когда pH 7, максимальные значения  $K_d$  REY измерены уже через 5 мин от начала эксперимента. При подкислении среды происходит снижение сорбционной способности биомассы по-разному у каждого вида бактерий, однако общую закономерность установить не удалось. Хотя на основании результатов предыдущих исследований [Казак и др., 2018] ожидалось, что грамотрицательные бактерии с защитной внешней мембраной в клеточной стенке будут более устойчивы к изменению кислотно-щелочных условий среды и, соответственно, будут иметь больший потенциал для биосорбции в кислых растворах. Кроме того, какая-либо закономерность в изменении скорости биосорбции в зависимости от концентрации бактерий также не отмечена.

В ходе эксперимента установлена селективность биосорбции REY в зависимости от pH и вида бактерии. С уменьшением pH наблюдается увеличение  $K_d$  для тяжелых редкоземельных элементов (HREE) на всех рассматриваемых бактериальных штаммах. При pH 7 значения  $K_d$  легких редкоземельных элементов (LREE) значительно превышают  $K_d$  для HREE. Наибольшее фракционирование отдельных REY наблюдается в момент максимальной эффективности сорбции, при этом больше всего сорбируется:

- при pH 7 — Pr (*Curtobacterium* sp., *Ralstonia* sp.), La (*Curtobacterium* sp.), Nd (*Bacillus* sp., *Brevibacterium* sp., *Microbacterium* sp., *Pseudomonas* sp.);
- при pH 4 — Pr (*Curtobacterium* sp., *Ralstonia* sp.) и Nd (*Bacillus* sp., *Brevibacterium* sp., *Microbacterium* sp., *Pseudomonas* sp.);
- при pH 2 — Lu (*Curtobacterium* sp., *Bacillus* sp., *Brevibacterium* sp., *Microbacterium* sp., *Pseudomonas* sp., *Ralstonia* sp.) и Eu (*Pseudomonas* sp.).

Наименьшими значениями  $K_d$  характеризуются:

- при pH 7 — Lu (*Curtobacterium* sp., *Bacillus* sp., *Brevibacterium* sp., *Microbacterium* sp., *Pseudomonas* sp., *Ralstonia* sp.) и La (*Brevibacterium* sp., *Microbacterium* sp., *Pseudomonas* sp.);
- при pH 4 — Y (*Curtobacterium* sp., *Ralstonia* sp.), La (*Bacillus* sp., *Brevibacterium* sp., *Microbacterium* sp., *Pseudomonas* sp.);
- при pH 2 — La (*Curtobacterium* sp., *Ralstonia* sp.), Ce (*Bacillus* sp., *Brevibacterium* sp., *Microbacterium* sp., *Pseudomonas* sp.), Pr (*Bacillus* sp., *Pseudomonas* sp.) и Y (*Bacillus* sp.)

Однозначная зависимость селективной сорбции REY от типа клеточной стенки бактерий не выявлена. В целом полученные результаты согласуются с результатами предыдущих исследований [Казак и др., 2018]. Селективность биосорбции REY бактериями чистых культур (*B. subtilis*, *E. coli*, *A. faecalis*, *S. putrefaciens*, *P. fluorescens*) отмечена в работах [Takahashi et al., 2005, 2007], где обнаружено, что максимальной сорбции среди REY подвергаются Sm и Eu, а активными сорбционными центрами на стенках бактерий служат фосфорильные и другие соединения.

Наиболее вероятный механизм биосорбции REY, скорее всего, заключается в быстром поглощении REY из раствора клетками бактерий за счет хемосорбции. В работах [Takahashi et al., 2005, 2007; Кореневский и др., 1997] представлены данные о взаимосвязи сорбции REY с фосфат-содержащими соединениями микробных клеток, таких, как фосфаты, полифосфаты, нуклеиновые кислоты, фосфолипиды, фосфорилированные полисахариды (рис. 2). Колебания процессов сорбции–десорбции REY на микроорганизмах, наблюдаемые в процессе эксперимента (рис. 3–8), могут быть связаны, скорее всего, с выделением ферментов или трансфераз, которые способствуют

частичному извлечению REY из клеточных стенок. Более того, трансферазы обладают способностью перемещать функциональные группы от одной молекулы к другой, в том числе перемещать фосфатные группы между соединениями и, таким образом, колебать процесс сорбции.

**Заключение.** Экспериментально установлено, что скорость и эффективность биосорбции REY в большей степени определяются кислотно-щелочными условиями среды по сравнению с видом микроорганизмов и их начальной концентрацией в растворе: чем больше pH, тем быстрее и эффективнее протекает процесс биосорбции REY. Для всех видов бактерий при pH 7 максимальные значения  $K_d$  REY достигнуты уже через 5 мин после начала эксперимента. Снижение эффективности сорбции REY бактериями при увеличении кислотности среды, скорее всего, связано с протонированием поверхности стенок бактерий при низких значениях pH и регулируется процессами приспособления микроорганизмов к неблагоприятным условиям среды.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 267 с.
- Бузолева Л.С. Безвербная И.П., Журавель Е.В., Калитина Е.Г. Микробиологический мониторинг качества морской среды окраинных морей Российского Дальнего Востока // Океанология. 2006. Т. 46. С. 55–62.
- Возная Н.Ф. Химия воды и микробиология: Учеб. пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1979. 340 с.
- Гусев М.В., Минеева Л.В. Микробиология. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992. 464 с.
- Егоров Н.С. Руководство к практическим занятиям по микробиологии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995. 224 с.
- Казак Е.С., Калитина Е.Г., Харитонова Н.А. и др. Биосорбция редкоземельных элементов и иттрия в водной среде гетеротрофными бактериями // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2018. № 2. С. 73–80.
- Кореневский А.А., Сорокин В.В., Каравайко Г.И. Взаимодействие ионов РЭ с клетками *Candida utilis* // Микробиология. 1997. Т. 66. С. 198–205.
- Beveridge T.J., Doyle R.J. Metal ions and bacteria. N.Y.: Wiley, 1989. 461 р.
- Brantley S.L., Liermann L., Bau M., Wu S. Uptake of trace metals and rare earth elements from hornblende by a soil bacterium // Geomicrobiol. J. 2001. Vol. 18. P. 37–61.
- Châtellier X., Fortin D. Adsorption of ferrous ions onto *Bacillus subtilis* cells // Chem. Geol. 2004. Vol. 212. P. 209–228.
- Doyle R.J., Matthews T.H., Streips U.N. Chemical basis for selectivity of metal ions by the *Bacillus subtilis* cell wall // J. Bacteriology. 1980. Vol. 143. P. 471–480.
- Fein J.B., Martin A.M., Wightman P.G. Metal adsorption onto bacterial surfaces: development of a predictive approach // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2001. Vol. 65. P. 4267–4273.
- Ferris F.G., Beveridge T.J. Binding of a paramagnetic metal cation to *Escherichia coli* K-12 outer-membrane vesicles // FEMS Microbiol. Lett. 1984. Vol. 24. P. 43–46.
- Harris P.O., Ramelow G.J. Binding of metal ions by particulate biomass derived from *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda* // Environm. Sci. & Technol. 1990. Vol. 24. P. 220–228.
- Markai S., Andrès Y., Montavon G., Grambow B. Study of the interaction between europium (III) and *Bacillus subtilis*: fixation sites, biosorption modeling and reversibility // J. Colloid and Interface Sci. 2003. Vol. 262. P. 351–361.
- Merroun M.L., Ben Chekroun K., Arias J.M., González-Muñoz M.T. Lanthanum fixation by *Myxococcus xanthus*: cellular location and extracellular polysaccharide observation // Chemosphere. 2003. Vol. 52. P. 113–120.
- Mullen M.D., Wolf D.C., Ferris F.G. et al. Bacterial sorption of heavy metals // Appl. and Environm. Microbiology. 1989. Vol. 55. P. 3143–3149.
- Ozaki T., Gillow J., Francis A. et al. Association of Eu(III) and Cm(III) with *Bacillus subtilis* and *Halobacterium salinarum* // J. Nuclear Sci. and Technol. 2002. Vol. 39. P. 950–953.
- Salton M.R.J., Kim K.-S. Medical Microbiology. Chpt. 2. Structure. Texas, Univ. of Texas Medical Branch, 1994. 1273 p.
- Takahashi Y., Châtellier X., Hattori K.H. et al. Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats // Chem. Geol., 2005. Vol. 219. P. 53–67.
- Takahashi Y., Hirata T., Shimizu H. et al. A rare earth element signature of bacteria in natural waters // Chem. Geol. 2007. Vol. 244. P. 569–583.
- Texier A.-C., Andrès Y., Illemassene M., Le Cloirec P. Characterization of lanthanide ions binding sites in the cell wall of *pseudomonas aeruginosa* // Environm. Sci. & Technol. 2000. Vol. 34. P. 610–615.
- Zhou J.L., Kiff R.J. The uptake of copper from aqueous solution by immobilized fungal biomass // Chem. Technol. and Biotechnol. 1991. Vol. 52. P. 317–330.

При изучении влияния начальной концентрации бактерий на эффективность биосорбции REY установлено, что чем больше концентрация микроорганизмов, тем ниже величины коэффициента сорбции REY, причем как для мертвых, так и для живых культур.

Во всех опытах выявлена избирательность биосорбции микроорганизмов к REY в зависимости от pH и вида бактерии, однако отчетливая зависимость селективной биосорбции от типа клеточной стенки бактерий не установлена.

Обнаружено, что с увеличением кислотности среды значения  $K_d$  для HREE, как на грамотрицательных, так и на грамположительных бактериях, значительно превышают таковые для LREE. При pH 2 всеми видами бактерий эффективнее сорбируются Lu и Eu (*Pseudomonas* sp.), при pH 4 и 7 часть бактерий (*Curtobacterium* sp., *Ralstonia* sp.) более всего предпочитает Pr, другая часть (*Bacillus* sp., *Brevibacterium* sp., *Microbacterium* sp., *Pseudomonas* sp.) — Nd.

Поступила в редакцию 20.01.2021

Поступила с доработки 28.01.2021

Принята к публикации 28.01.2021

УДК 556.3

Н.Е. Сизов<sup>1</sup>, С.П. Поздняков<sup>2</sup>, Н.Н. Муромец<sup>3</sup>

## ВЛИЯНИЕ ПЛАНОВОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПРОВОДИМОСТИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ ОТКАЧЕК В ИЗОЛИРОВАННОМ НЕОГРАНИЧЕННОМ ПЛАСТЕ

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1

*Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1*

Приводятся результаты численного моделирования кустовых откачек в неоднородном водоносном пласте с плановой изменчивостью проводимости, описываемой моделью стационарного случайного поля логарифма проводимости с заданным масштабом корреляции в плане. Рассмотрен случай сопоставимых плановых размеров куста и масштаба корреляции. Параметры модели неоднородности проводимости пласта получены из данных опытных опробований, проведенных в пределах Южно-Воронежского месторождения подземных вод. Моделирование показало, что усредненные результаты интерпретации данных кустовых откачек соответствуют среднегеометрическому значению поля проводимости пласта, что подтверждает полученный ранее приближенный теоретический результат для модели мелкомасштабной неоднородности и расширяет его на практически важный случай соизмеримости размеров куста и элементов геофильтрационной неоднородности в плане. Таким образом, наши исследования подтвердили возможность применения стандартных методов прослеживания при обработке данных кустовой откачки в условиях плановой неоднородности для оценки эквивалентной проводимости пласта в области расположения куста скважин.

**Ключевые слова:** опытно-фильтрационные опробования, геофильтрационная неоднородность, эквивалентная проводимость, Южно-Воронежское месторождение подземных вод, численное моделирование, метод Джейкоба–Купера.

The paper presents the results of numerical simulation of cluster pumping test in an heterogeneous aquifer with transmissivity variability described by the model of a stationary random field of its logarithm with a given scale of correlation in the plan. The case of comparable planar distance to observation wells and correlation scale is considered. Parameters of the model of transmissivity heterogeneity of the simulated aquifer are obtained from the data of experimental tests carried out within the limits of the South Voronezhskoye groundwater field. The simulation has shown that the average results of interpretation of these cluster pumping data correspond to the geometric value of the transmissivity, which confirms the previously obtained approximate theoretical result for the model of small-scale heterogeneity and extends it to an almost important case of similarity of cluster well test planar sizes and spatial scale of heterogeneity. Thus, the present study has confirmed the possibility to apply standard methods in processing of cluster pumping data under planned heterogeneity conditions to estimate the equivalent aquifer transmissivity in the well cluster location area.

**Key words:** cluster well test, hydraulic heterogeneity, equivalent transmissivity, Yuzhno-Voronezhskoye groundwater field, numerical modeling, Jacob–Cooper methods.

**Введение.** Опытно-фильтрационное опробование (ОФО) повсеместно используется как основной метод оценки геофильтрационных параметров водоносных пластов. При этом традиционно считается [Боревский и др., 1973; Мироненко и др., 1978], что наиболее надежные расчетные величины параметров могут быть получены при интерпретации кустовых опытных откачек. Это связано с тем, что анализ понижений в наблюдательных скважинах позволяет провести диагностику и

обосновать выбор расчетной геофильтрационной схемы. Затем при оценке параметров по выбранной схеме кустовой опыт, с одной стороны, позволяет избежать проблем, связанных со скрин-эффектом, влияющим на ход понижений в центральной скважине, а с другой — дает оценку параметров не в точке расположения центральной скважины, а их эффективные значения в пределах некоторой области, плановые размеры которой не меньше расстояний до наблюдательных скважин с зафик-

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра гидрогеологии, инженер, магистр геологии; *e-mail*: wwwwww@list.ru

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра гидрогеологии, доцент, заведующий кафедрой, профессор, докт. геол.-минер. н.; *e-mail*: spozd@mail.ru

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра гидрогеологии, ст. науч. с.; *e-mail*: nedaj@mail.ru

сированными понижениями напора [Мироненко и др., 1978].

Для оценки параметров по данным ОФО наиболее часто используются аналитические решения соответствующих геофильтрационных задач. Так, например, для схемы неограниченного в плане и изолированного в разрезе пласта оценка проводимости ( $T$ ) и пьезопроводности ( $a$ ) основана на широко известном решении Ч. Тейса для динамики понижений напора при работе скважины с постоянным расходом [Мироненко и др., 1978]. Однако одна из важнейших предпосылок, при которых получено это решение, — постоянство этих параметров в пространстве, что, строго говоря, не выполняется в большинстве водоносных пластов. По-видимому, одним из первых на это обратил внимание Л.С. Язвин [Боревский и др., 1973], который еще с использованием моделирования на аналоговой технике исследовал влияние случайной плановой неоднородности проводимости на понижения напоров в наблюдательных скважинах и связал отклонения в этих графиках от асимптотического представления решения Тейса моделью Джейкоба–Купера [Мироненко и др., 1978; Синдаловский, 2011] с коэффициентом вариации поля проводимости. При этом им был сделан вывод, что получаемое при обработке комбинированных графиков понижений напора значение проводимости можно рассматривать как эффективный параметр для исследуемого неоднородного пласта.

М.И. Швидлер [Швидлер, 1963] впервые в рамках модели случайного изотропного поля проводимости с известным масштабом пространственной корреляции ( $I_h$ ) в плане с использованием метода малых возмущений провел теоретический анализ стационарного потока к скважине, а затем расширил этот подход на нестационарный режим [Швидлер, 1985]. Он показал, что при нестационарном режиме откачки влияние неоднородности на понижения напора можно рассмотреть для случая крупномасштабной модели неоднородности, т.е. случая, когда характерный радиус зоны возмущения  $r_D \approx \sqrt{at} \ll I_h$  и характерное расстояние до точки наблюдений  $r < I_h$ , а также для случая мелкомасштабной модели, когда  $r_D$  и  $r > I_h$ . При этом оказалось, что математическое ожидание эффективного значения проводимости для этих моделей получается разным для одного и того же поля плановой изменчивости этого параметра, а для мелкомасштабной модели это значение соответствует эффективной проводимости двумерной неоднородной среды.

Для описания и анализа влияния фильтрационной неоднородности на геофильтрацию в неоднородных пластах с 1980-х гг. широко применяется подход, в котором используется модель случайного нормально распределенного поля логарифма коэффициента фильтрации  $Y = \ln K$  с параметрами:  $M\{Y\} = \bar{Y}$ ;  $\text{var}\{Y\} = \sigma^2$  [Фирмани, 2006].

Пространственная изменчивость поля  $Y(x)$ , где  $x = \{x_1, x_2, x_3\}$  — ортогональная система координат, описывается экспоненциальной или Гауссовой автокорреляцией с разным масштабом корреляции в вертикальном  $I_v$ ,  $x=x_3$  и горизонтальном  $I_h$ ,  $x=x_1, x_2$  направлениях и, соответственно, коэффициентом геометрической анизотропии  $\varepsilon = I_v/I_h$ . Для такой модели случайного поля при фильтрации с постоянным средним горизонтальным градиентом получено общее выражение для эффективного коэффициента фильтрации в горизонтальном направлении в неограниченной среде  $K_{efh}$  в виде [Гельхар, 1993]:

$$K_{efh} = \exp \left[ \bar{Y} + \sigma^2 \left( \frac{1}{2} - \alpha(\varepsilon) \right) \right], \quad (1)$$

где

$$\alpha = \frac{\varepsilon}{2(1-\varepsilon^2)} \left( -\frac{1}{2} \sqrt{1-\varepsilon^2} \arctg \frac{\sqrt{1-\varepsilon^2}}{\varepsilon} - \varepsilon \right).$$

Частные случаи выражения (1) для характерных значений коэффициента анизотропии  $\varepsilon$  следующие: для модели двумерного планового потока — среднегеометрическое значение эффективного коэффициента фильтрации:  $\varepsilon \rightarrow \infty$ ;  $K_{efh} = K_G = \exp(\bar{Y})$ , для модели слоистого пласта — среднеарифметическое значение эффективного коэффициента фильтрации  $\varepsilon \rightarrow 0$ ;  $K_{efh} = K_A = \exp(\bar{Y} + 1/2\sigma^2)$  и для изотропного случая значение больше, чем среднегеометрическое, и меньше, чем среднеарифметическое:  $\varepsilon = 1$ ;  $K_{efh} = K_f = \exp(\bar{Y} + 1/6\sigma^2)$ . Для строго одномерного потока величина эффективного коэффициента фильтрации равна среднегармоническому значению:  $K_{efh} = K_H = \exp(\bar{Y} - 1/2\sigma^2)$ .

Основные теоретические результаты по исследованию фильтрации к скважине, совершенной по степени и характеру вскрытия пласта, при использовании описанной выше модели поля пространственной изменчивости логарифмов значений коэффициента фильтрации получены методом малых возмущений. Суть этого метода состоит в представлении понижения напора при работе скважины в неоднородной среде как суммы расчетного понижения в однородной среде и бесконечного ряда малых поправок-возмущений, учитывающих флюктуации поля понижений за счет поля фильтрационной неоднородности. Для получения аналитического результата в этом ряду сохраняются только первые члены, что приводит к получению приближенного решения возмущенной задачи, т.е. описываемые ниже результаты приближенные, они формально справедливы при  $\sigma^2 < 1$  и тем более точны, чем меньше величина  $\sigma^2$ . Эти результаты применительно к проблеме стационарного режима фильтрации к скважине изложены в работах [Даган и др., 2007; Индельман и др., 1975–1983, 1996], а нестационарного — в [Индельман, 2003]. Выводы из этих исследований, связанные с

оценкой математического ожидания эквивалентного значения проводимости  $T_{eq}$ , т.е. величины проводимости, определяемой с использованием зависимостей для однородного пласта, сводятся к следующему.

Для стационарного режима откачки в случае двумерного потока в плане ( $\varepsilon \rightarrow \infty$ ) деформация линий тока, сходящихся к центральной скважине, зависит от безразмерного расстояния — соотношения расстояния до наблюдательной скважины  $r$  и масштаба пространственной корреляции проводимости пласта  $I_h$  ( $\bar{r} = r/I_h$ ). При малой величине безразмерного расстояния ( $\bar{r} < 1$ ) фильтрация в плане преимущественно одномерная — радиальная, а при большой величине этого параметра преимущественно двумерная. При этом для пласта постоянной мощности  $m$  эквивалентное значение проводимости стремится к среднегармонической величине  $T_{eq} = K_h m$ , а при большом значении ( $\bar{r} > 1$ ) — к среднегеометрической:  $T_{eq} = K_G m$ . Для общего случая трехмерной изменчивости коэффициента фильтрации, когда мощность пласта существенно превышает вертикальный масштаб корреляции ( $m > I_v$ ), при малых безразмерных расстояниях  $T_{eq} = K_A m$ , а для больших — эквивалентная проводимость зависит от геометрической анизотропии и определяется как  $T_{eq} = K_{eff} m$ .

Для нестационарного режима откачки с постоянным дебитом наибольший интерес представляет результат, полученный П. Индельманом [Индельман и др., 2003], который показал, что для случая большой продолжительности откачки аппроксимацию математического ожидания кривых понижений при помощи модели Джейкоба–Купера можно представить в виде

$$\hat{S}(r, t) = \frac{Q}{4\pi T_{eq}} \ln \frac{2,25at}{r^2}; \quad a = \frac{T_A}{\mu^*} = \frac{K_A m}{\mu^*}, \quad (2)$$

где  $\hat{S}$  — математическое ожидание понижения напора,  $T_A$  — среднеарифметическая величина проводимости,  $\mu^*$  — коэффициент упругой водотдачи пласта.

Уравнение (2) справедливо при масштабах безразмерного времени  $\tau_{I_h} = \frac{at}{I_h^2}$  и безразмерного расстояния до точки наблюдений  $\bar{r}$ :  $\tau_{I_h} > 10^2 \div 10^4$ ;  $\bar{r} > 0,1 \div 1$ , т.е. для случая, когда характерный радиус зоны возмущения  $r_D = \sqrt{at} > 10 \div 100 I_h$ , а точка наблюдений лежит в пределах этого радиуса. Таким образом, этот результат обобщает анализ М.И. Швидлера [1985] модели мелкомасштабной неоднородности в планово-радиальном двумерном потоке и подтверждает справедливость идеи о том, что кустовые опытные откачки в напорных пластах позволяют определить эффективную проводимость неоднородного водоносного пласта.

В водоносных горизонтах преимущественно флювиального генезиса, как правило, характерные

значения полевого масштаба вертикальной изменчивости  $\ln K$  фильтрации изменяются в пределах  $n \cdot 10^{-1} \div 10^1$  м, а горизонтальной —  $n \cdot 10^1 \div 10^3$  м [Гельхар, 1993]. Проведение длительных кустовых опытных откачек в таких пластах с расстояниями до наблюдательных скважин в десятки и сотни метров в случае напорного режима фильтрации, согласно приведенным выше результатам, позволяет выйти на режим, отвечающий модели мелкомасштабной неоднородности и, следовательно, получить оценку эффективной проводимости неоднородного водоносного пласта, усредненные, полученные по разным кустам скважин. Однако при этом остается ряд вопросов, требующих дополнительного исследования: в частности, есть ли систематические отличия между проводимостью, оцененной по площадному и временному прослеживанию, как влияет изменчивость проводимости в пределах опытного куста на величину эквивалентной проводимости, полученной по обработке временных кривых для разных наблюдательных скважин; как связана оценка вариации эквивалентной проводимости, полученной по разным кустам с дисперсией  $\ln K$ . Для ответа на подобные вопросы целесообразно использовать численные эксперименты по моделированию притока к скважинам в неоднородной среде с известной моделью изменчивости поля логарифмов значений коэффициента фильтрации. Пример эффективности применения такого численного анализа, выполненного для проверки приближенных теоретических результатов, достигнутых в [Даган и др., 2007; Гельхар и др., 1993], и подтверждающий их обоснованность можно найти в [Фирмани и др., 2006]. В связи с вышеизложенным цель наших исследований — анализ модельных экспериментов, имитирующих ОФО неоднородного водоносного пласта с реалистичной моделью пространственной изменчивости поля значений коэффициента фильтрации, построенной путем интеграции данных о локальной изменчивости гранулометрического состава водовмещающих отложений и проведенных ранее кустовых откачек.

**Обоснование модели геофильтрационной изменчивости.** В качестве модельного объекта исследований выбран четвертичный водоносный горизонт палеодолины р. Дон в Воронежской области, сложенный крупно-разнозернистыми песками, супесями и суглинками [Муромец и др., 2018; Поздняков и др., 2019], имеющим среднюю мощность 25–45 м и проводимость около 2000 м<sup>2</sup>/сут. Выбор этого водоносного пласта для обоснования модели геофильтрационной изменчивости обусловлен тем, что на территории палеодолины, относящейся к Южно-Воронежскому месторождению пресных подземных вод, в 1980-х гг. проведены масштабные поисково-оценочные гидрогеологические исследования, включая изучение пространственной изменчивости фильтрационных свойств. Для этого

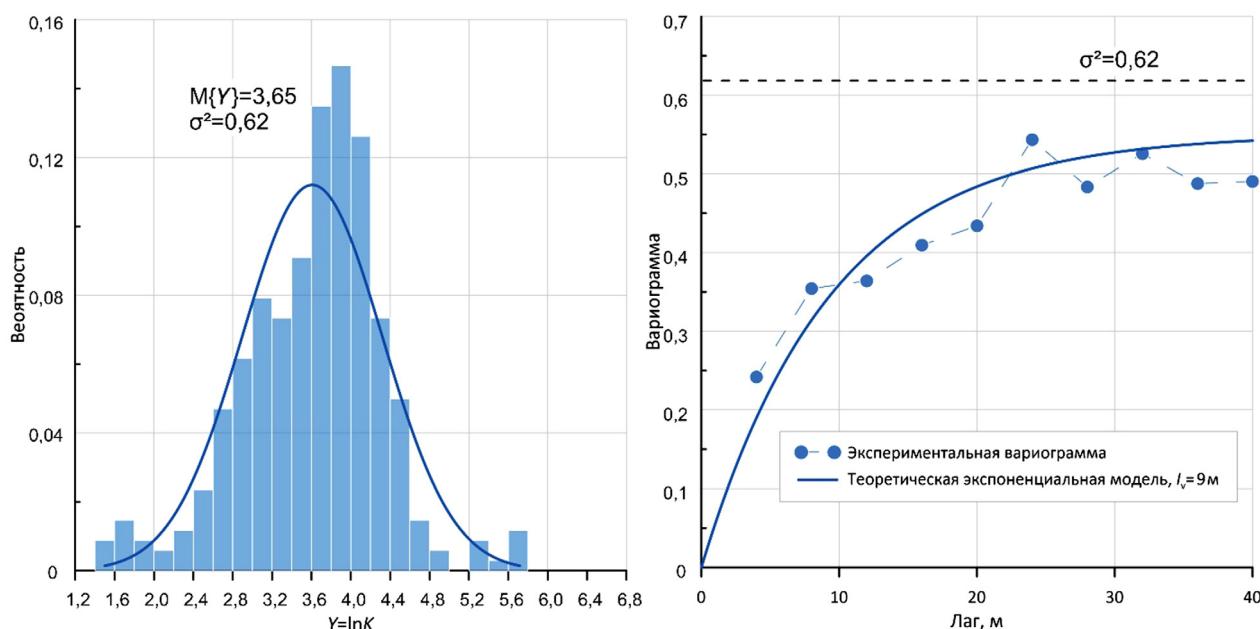


Рис. 1. Распределение (слева) и вертикальная вариограмма (справа) логарифмов коэффициентов фильтрации, рассчитанных по данным гранулометрического состава

был выполнен гранулометрический анализ 340 образцов, отобранных из 28 поисково-разведочных скважин и проведено 18 кустовых опытных откачек для оценки проводимости целевого горизонта. Эти данные использовались для построения модели случайного поля неоднородности логарифма коэффициента фильтрации ( $\ln K$ ). Оцененная по данным 18 откачек проводимость пласта, меняющаяся от 700 до 2500 м<sup>2</sup>/сут, была пересчитана на выборку средних по кусту значений коэффициента фильтрации как отношение значения средних значений мощности по каждому кусту скважин. В результате получена выборка из 18 значений со среднегеометрической величиной коэффициента фильтрации  $K_g^{cl} = 49$  м/сут и его среднеарифметическое значение  $K_A^{cl} = 56$  м/сут. Локальная модель изменчивости значений коэффициента фильтрации строилась на основе кривых гранулометрического состава. Для этого использована зависимость типа Козени–Кармана, связывающая коэффициент фильтрации с квадратом эффективного диаметра в виде

$$K = C d_g^2, \quad (3)$$

где  $d_g$  — среднегеометрический диаметр частиц, определяемый для каждой пробы по кривой гранулометрического состава,  $C$  — коэффициент пропорциональности, одинаковый для всех проб.

Выбор такой упрощенной формы зависимости связан с тем, что из лабораторных данных был известен только гранулометрический состав, полученный ситовым методом. Поэтому неизвестную величину  $C$  в зависимости (3) калибровали по данным о среднеарифметическом коэффициенте фильтрации откачек следующим образом:

$$C = K_g^{cl} \hat{d}_g^{-2}, \quad (3)$$

где  $\hat{d}_g$  — выборочное среднее среднегеометрического диаметра.

Гистограмма распределения полученных локальных коэффициентов фильтрации приведена на рис. 1. Из анализа этого рисунка следует, что анализируемая выборка из 340 значений рассчитанных значений коэффициента фильтрации достаточно хорошо описывается логнормальным законом распределения.

На рис. 1 также приведена эмпирическая вариограмма, построенная для вертикального направления, и ее аппроксимация теоретической экспоненциальной моделью. Из последней следует, что вертикальный масштаб корреляции  $\ln K$  составляет 9 м. Представительных вариограмм в горизонтальном направлении по используемой выборке получить не удалось, так как расстояния между поисково-разведочными скважинами оказались больше, чем характерное расстояние выхода вариограммы в горизонтальном направлении на плато. Поэтому характерный горизонтальный масштаб корреляции  $\ln K$  по исходным данным оценить не удалось.

Для последующего моделирования ОФО выполнен апскейлинг трехмерного поля  $\ln K$  к двумерному в плане полю проводимости пласта. Для этого связь между локальной проводимостью в точке с плановыми координатами  $(x_1, x_2)$  и полем значений коэффициента фильтрации представляется в виде:

$$T(x_1, x_2) = \int_0^m k(x) dx_3. \quad (5)$$

Как показано в [Индельман, 2003], двумерная случайная функция  $Y_T(x_1, x_2) = \ln T$  при определении проводимости согласно зависимости (5) в случае

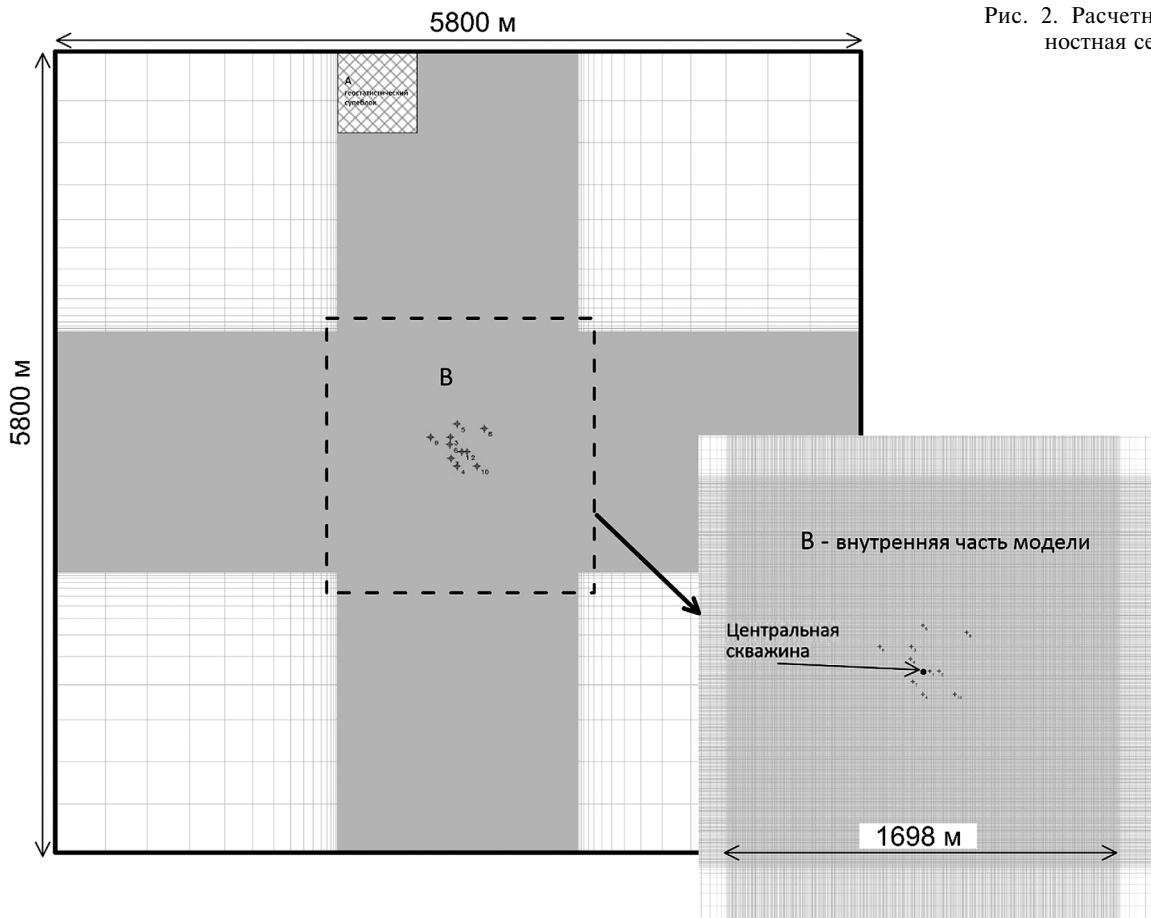


Рис. 2. Расчетная конечно-разностная сетка модели

экспоненциальной корреляции  $\ln K$  имеет следующие статистические параметры:

$$M\{Y_T\} = \bar{Y}_T \approx \ln m + \bar{Y} + \frac{1}{2\sigma^2[1-\phi(\bar{m})]},$$

$$\text{Var}\{Y_T\} = \sigma_T^2 \approx \sigma^2\phi(\bar{m}); \quad \bar{m} = \frac{m}{1,25I_v}, \quad (6)$$

$$\phi(\bar{m}) = 2\bar{m}^{-2}[\exp(-\bar{m}) + \bar{m} - 1].$$

Соотношения (6) позволяют вычислить статистические параметры планового поля проводимости при известных статистических параметрах трехмерного поля коэффициента фильтрации. Результаты этих расчетов для средней мощности пласта  $m=40$  м приведены в табл. 1.

Таблица 1

Статистические параметры поля значений коэффициента фильтрации и рассчитанные по ним параметры поля проводимости пласта

Параметр	$Y(x_1, x_2, x_3) = \ln K$	$Y_T(x_1, x_2) = \ln T$
Математическое ожидание	$\bar{Y}=3,65$	$\bar{Y}=7,5$
Дисперсия	$\sigma^2=0,62$	$\sigma_T^2=0,25$
Масштаб корреляции по вертикали, м	$I_v=9$	нет

Поскольку по исходным данным не удалось определить горизонтальный масштаб корреляции, его величина для проводимости принята равной

300 м ( $I_h=300$  м). Выбор такого масштаба обусловлен тем, что, с одной стороны, он попадает в характерный интервал плановой корреляции  $\ln K$  отложений флювиального генезиса, а с другой — дальние наблюдательные скважины в опытных кустах часто расположены на расстоянии нескольких сотен метров. В качестве теоретической модели пространственной корреляции значений  $\ln T$  в плане принята экспоненциальная модель вариограммы  $\gamma_T(r')$

$$\gamma_T(r') = \sigma_T^2 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{r'}{I_h}\right) \right], \quad (7)$$

$$r' = \sqrt{(x'_1 - x''_1)^2 + (x'_2 - x''_2)^2}.$$

**Методика численного эксперимента.** В качестве расчетной схемы для имитации ОФО в неоднородном пласте использована схема изолированного напорного неограниченного пласта, описываемая моделью Тейса для постоянной проводимости пласта. Для моделирования ОФР используется MODFLOW 2005 [Харбо, 2005]. Для детального учета неоднородности проводимости используется плановая конечно-разностная сетка с размерами 600×600 блоков, из которых область 566×566 блоков — внутренняя часть модели, а 17 блоков по краям — внешняя часть модели. Размер внутренних блоков составлял 3×3 м, т.е. внутренняя зона размером 1698×1698 м равномерно разбита на

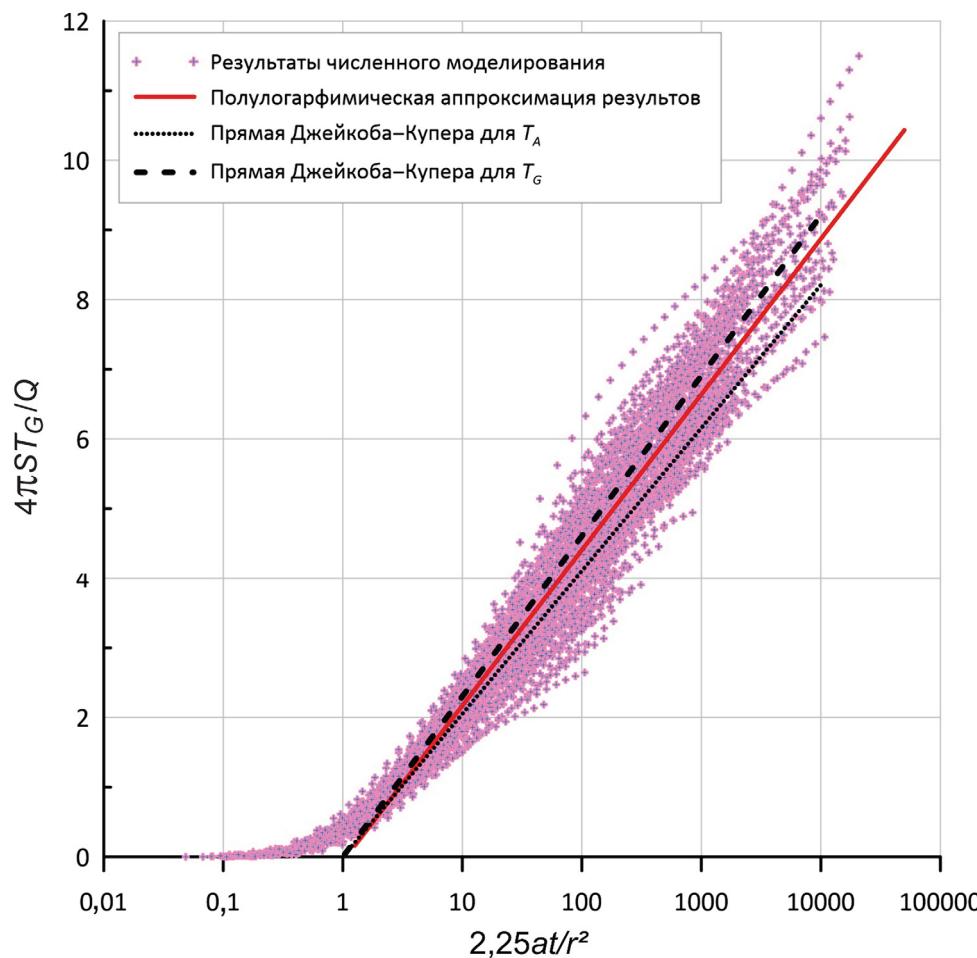


Рис. 3. Модельные графики комбинированного прослеживания в однородном и неоднородном пласте

одинаковые блоки. Размер этих блоков составляет 0,01 от  $I_h$ , а плановый размер области детальной разбивки, таким образом, составляет более пяти значений горизонтального масштаба корреляции  $\ln T$ . Размер внешних блоков постепенно увеличивался при удалении от центра модели в диапазоне от 5 до 350 м, при этом общая площадь модели составляла 5800×5800 м, или 19,3×19,3 масштаба плановой корреляции проводимости (рис. 2).

Для задания поля проводимости во внутренней части модели применен Гауссовский симулятор DSSIM, входящий в пакет геостатистического моделирования SGeMs [Поздняков и др., 1999] и позволяющий проводить безусловное моделирование случайного нормально распределенного поля с заданными параметрами распределения и вариограммой. Внешнюю часть модели для стохастического моделирования  $\ln T$  разбивали на квадратные суперблоки с длиной стороны  $L_{sb}=600$  м. В каждый суперблок случайным образом задавалось значение  $\ln T$  из распределения, имеющее математическое ожидание  $\bar{Y}_T$  и дисперсию  $\sigma_{sb}^2$ , рассчитываемую, согласно [Индельман, 2003], как

$$\sigma_{sb}^2 = \sigma_T^2 \varphi^2 \frac{L_{sb}}{1,25I_h}. \quad (8)$$

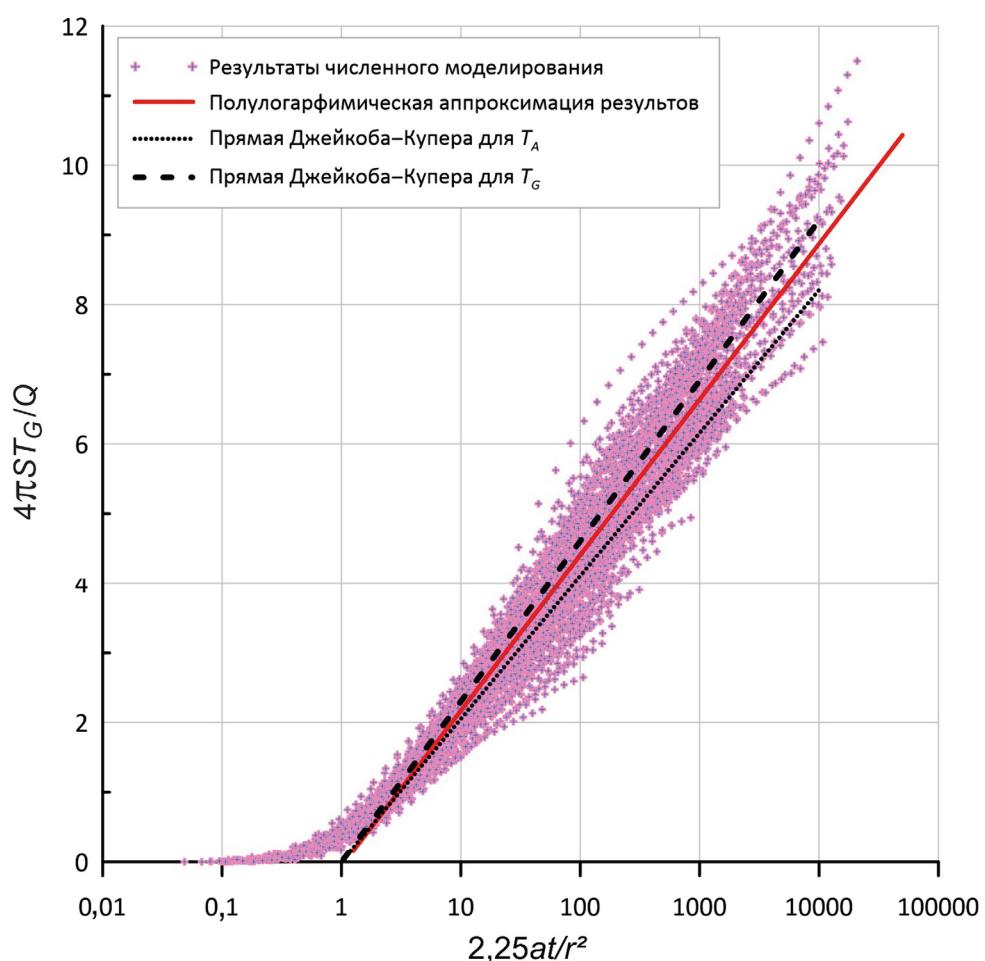
Во всех блоках численной модели, попадающих в один геостатистический суперблок,

использовалось значение  $\ln T$  этого суперблока. Полученные таким образом реализации поля  $\ln T$  в узлах сеточных блоков модели затем пересчитывали в поле проводимостей для MODFLOW 2005. Упругая водоотдача пласта принята постоянной и равной  $10^{-3}$ . Начальные условия — постоянный напор и нулевое понижение  $S(x_1, x_2)=0$  во всей расчетной области.

Для имитации кустового опыта центральная скважина размещена в центре модели в блоке с координатами 301, 301. Дебит откачки ( $Q_w$ ) постоянный и равен  $1500 \text{ м}^3/\text{сут}$ , а ее продолжительность  $t_p = 3$  сут. Помимо откачивающей скважины, на модели задано 10 точек наблюдений — наблюдательных скважин, расположенных случайно во внутренней зоне модели с расстоянием от 30 до 255 м от центральной скважины (рис. 2).

Выбранное время опыта, характерное для продолжительности кустовых откачек, таково, что при используемых параметрах упругой емкости и средней проводимости пласта область влияния откачки выходит далеко за внешние границы модели. Поэтому для моделирования неограниченного водоносного горизонта в ограниченной области модели на внешней границе области применяется граничное условие 3-го рода, реализованное в MODFLOW 2005 пакетом GHB (General Head Boundary) [Даган и др., 2007], требующее

Рис. 4. Графики комбинированного прослеживания понижений напоров для всех точек наблюдений и 25 реализаций поля проводимости



задания понижения на внешней границе и параметра проводимости границы  $T_{ghb}$ . При задании этих расчетных параметров предполагается, что внешняя граница расположена на расстоянии, равном радиусу влияния откачки [Мироненко и др., 1978]  $R_{ghb} = 3\sqrt{at_p}$ , а понижение на ней равно нулю. Значение  $T_{ghb}$  в каждом граничном блоке, расположенном на расстоянии  $R_b$  от центральной скважины, рассчитывается исходя из того, что доля общего расхода потока, формирующегося за счет реализации упругой емкости, экспоненциально падает с расстоянием [Мироненко и др., 1978]. Это ведет к следующему выражению для  $T_{ghb}$ :

$$T_{ghb} = \frac{\Delta l_b T_G}{R_b \ln \frac{R_{ghb}}{R_b}} \exp \frac{R_b}{4at_p}, \quad (9)$$

где  $\Delta l_b$  — ширина граничного блока,  $T_G$  — среднегеометрическое значение проводимости.

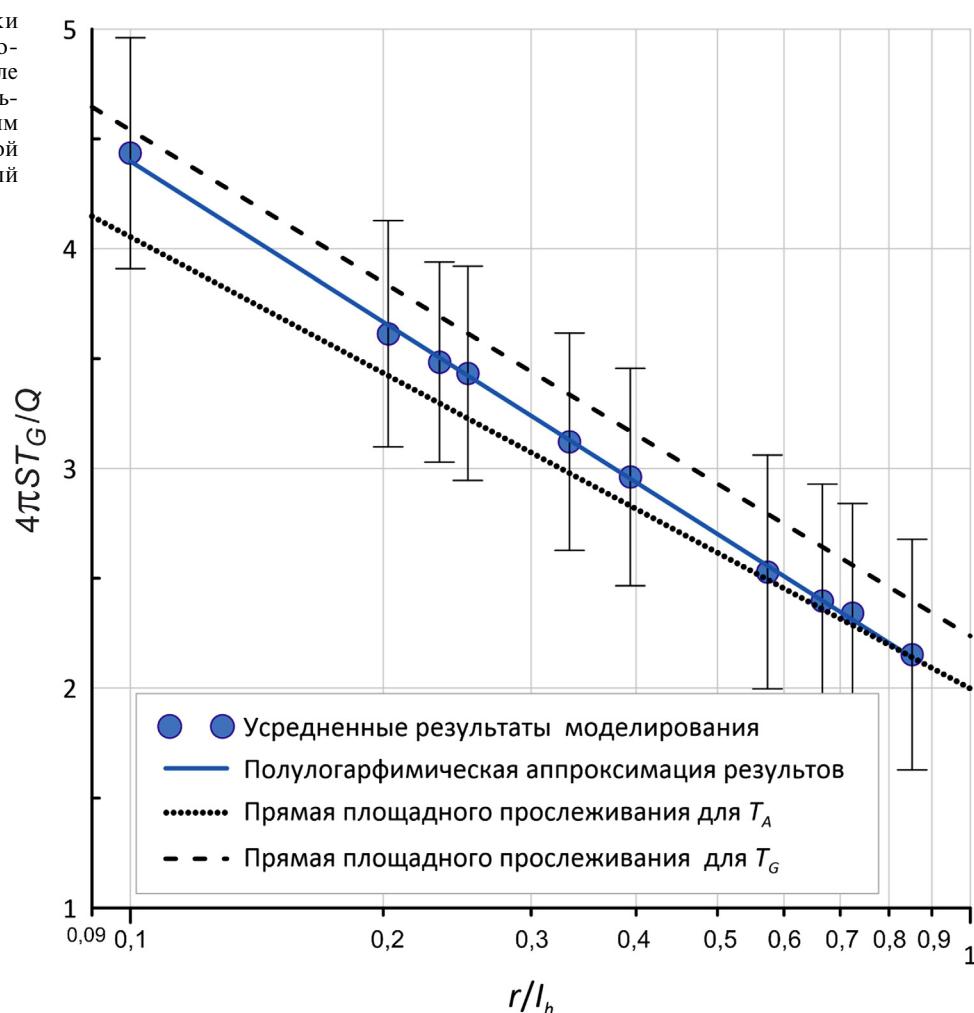
На рис. 3 показаны результаты моделирования откачки с использованием выбранной расчетной сетки и граничных условий, представленные в виде стандартных диагностических графиков комбинированного прослеживания  $S = \lg(t/r^2)$  для всех 10 точек наблюдений для случая, когда проводимость пласта постоянна во всей расчетной области и равна  $1500 \text{ м}^2/\text{сут}$ . Аппроксимация пря-

мой линейного участка графика и оценка по нему геофильтрационных параметров методом Джейкоба–Купера дают расчетное значение проводимости  $1530 \text{ м}^2/\text{сут}$  и расчетное значение упругой водоотдачи, равное  $0,98 \cdot 10^{-3}$ . Таким образом, сеточные ошибки, связанные с численным решением задачи, составляют около 2%. Для сравнения на этот же график вынесен результат моделирования для одного из вариантов неоднородного поля проводимости, для которого ее среднеарифметическое значение в пределах радиуса 300 м от центральной скважины составляет  $1500 \text{ м}^2/\text{сут}$ . На рис. 3 видно, что для неоднородного пласта понижения гораздо хуже ложатся на одну прямую комбинированного прослеживания, чем для однородного пласта.

**Анализ результатов моделирования ОФО.** Для анализа влияния неоднородности на ОФО сформировано 25 реализаций поля проводимости и для каждой из них выполнено моделирование трехсуточной откачки. Результаты прослеживания понижений в 10 точках рассматривались как журналы наблюдений в опытных скважинах и обрабатывались в системе ANSDIMAT [Синдаловский, 2011] с использованием временного, площадного и комбинированного прослеживания для получения эквивалентных величин проводимости.

Для обобщения результатов для каждой реализации поля рассчитаны локальные оценки средн-

Рис. 5. Усредненные графики площадного прослеживания понижений напора на 2,5 суток после начала откачки. Размер вертикальной линии равен двум стандартным отклонениям понижений в каждой точке наблюдений, рассчитанный по всем 25 реализациям



арифметического ( $\hat{T}_A$ ) и среднегеометрического ( $\hat{T}_G$ ) значений проводимости в блоках, лежащих на расстоянии  $<300$  м от центральной скважины.

На рис. 4 вынесены все данные комбинированного прослеживания в виде связи нормированного безразмерного понижения  $\bar{s}=4\pi STG/Q$  с безразмерным временем  $\tau=2,25at/r^2$ , причем для каждой реализации при расчете величин безразмерного понижения и времени значения  $T_G$  и  $T_A$  брали по локальным оценкам полученным для данного поля. Согласно зависимости (2) усредненные данные по всем реализациям при больших безразмерных значениях времени ( $\tau>1$ ) должны ложиться на прямую  $\bar{s}=\ln t$ . Эта прямая показана на рис. 4 и обозначена как прямая Джейкоба–Купера для  $T_G$ . Для сравнения на этом же рисунке показана логарифмическая аппроксимация Джейкоба–Купера для  $T=T_A$ . Результаты аппроксимации всех данных полулогарифмическим графиком с использованием метода наименьших квадратов показывают, что уклон аппроксимирующей прямой ближе к уклону прямой  $\bar{s}=\ln t$ , чем к логарифмической аппроксимации Джейкоба–Купера для  $T=T_A$ , т.е. результаты моделирования в целом подтверждают приближенный теоретический анализ П. Индельмана [Индельман, 2003] — математическое ожидание эквивалентной

проводимости стремится к ее среднегеометрической величине. При этом это оценка сверху, т.е. полученное математическое ожидание проводимости, судя по уклону, несколько больше, чем среднегеометрическое значение.

На рис. 4 приведен подобный график для площадного прослеживания для фиксированного момента времени — 2,5 сут после начала откачки. Выбор этого момента времени соответствует характерным значениям масштаба

$$\tau_{I_h} = \frac{at}{I_h^2}; \bar{r} = \frac{r}{I_h} = 0,1 \div 0,9, \text{ т.е. и характерный радиус}$$

зоны возмущения, и характерные расстояния до точек наблюдений не соответствуют строго теоретической модели мелкомасштабной неоднородности. Из анализа рис. 5, тем не менее, следует, что логарифмическая аппроксимация осредненных данных площадного прослеживания лежит ближе к прямой, для которой в качестве расчетной эквивалентной проводимости используется среднегеометрическое значение, чем к той, для которой используется среднеарифметическое значение. Однако линия, аппроксимирующая зависимость понижения от логарифма радиуса, лежит между теоретическими прямыми для среднегеометрического и среднегармонического значений проводимости.

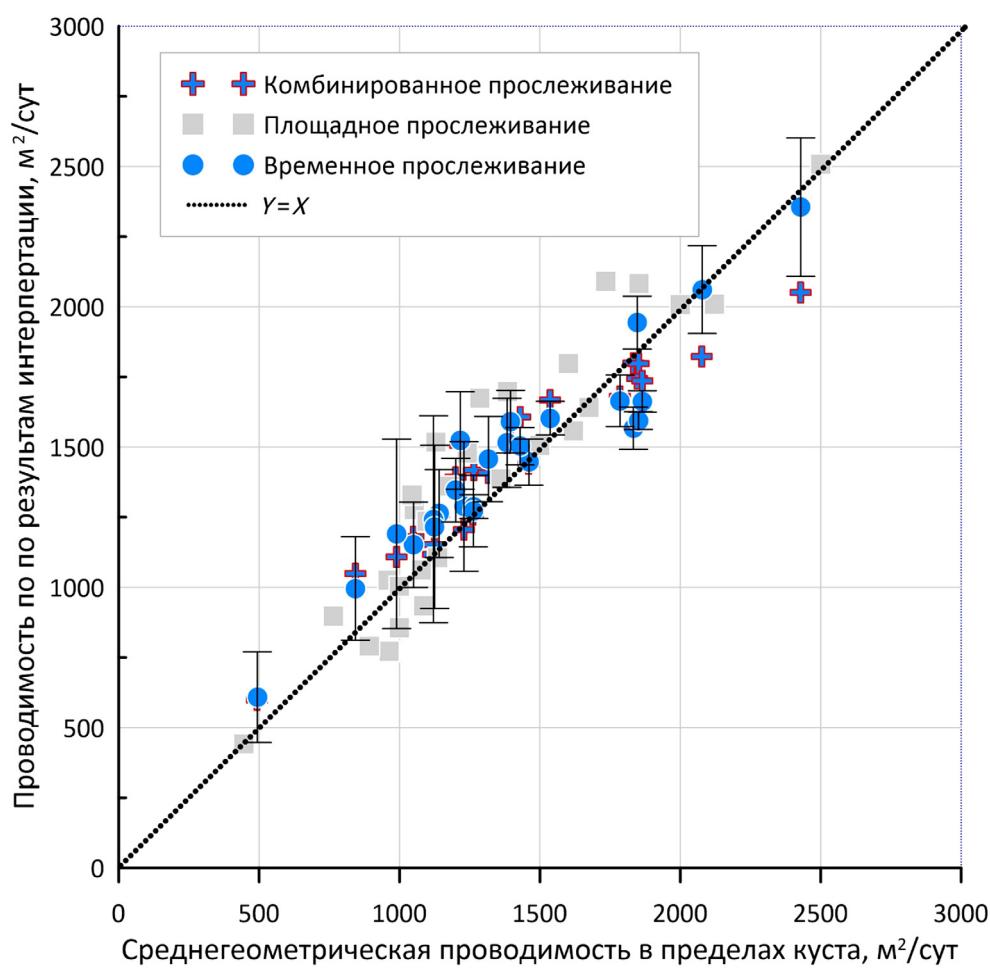


Рис. 6. Корреляционная диаграмма величин эквивалентной проводимости, оцененной при интерпретации ОФО и среднегеометрической проводимости пласта в области расположения точек наблюдения

мости, т.е. обработка площадного прослеживания в данном случае дает оценку снизу математического ожидания эквивалентной проводимости.

Таким образом, анализ усредненных по всем реализациям результатов моделирования показывает, что даже при невыполнении критерииев модели мелкомасштабной неоднородности результаты интерпретации данных кустовых откачек в среднем соответствуют среднегеометрическому значению проводимости пласта.

При переходе от усредненных по реализациям значений к интерпретации отдельного кустового опыта приведенные результаты означают, что кустовое опробование должно давать значение эквивалентной проводимости, соответствующее среднегеометрическому значению поля  $\hat{T}_G$  в области расположения наблюдательных скважин. На рис. 6 показана корреляционная диаграмма оценок среднегеометрических  $\hat{T}_G$  значений проводимости для каждой реализации поля и значений, полученных при интерпретации тремя методами прослеживания (площадное, временное и комбинированное). Из анализа этого рисунка следует, что корреляционная связь между результатами интерпретации и среднегеометрической проводимостью достаточно тесная, а уравнение регрессии — линия  $Y=X$ , т.е. результат обработки кустового опробования, действительно, дает

оценку именно среднегеометрического значения в области расположения наблюдательных скважин.

Для оценки связи локального значения проводимости в блоке  $T_{bl}$  с точкой опробований и величины эквивалентной проводимости, определенной по временному прослеживанию в этой точке, на рис. 7 представлена корреляционная диаграмма из 250 пар значений расчетной эквивалентной проводимости, полученной по всем 25 вариантам поля и всем 10 точкам наблюдений. При анализе этого рисунка хорошо видно, что размах эквивалентной проводимости, определенной по временному прослеживанию, существенно меньше, чем размах значений поля локальной проводимости. Соотношение дисперсии логарифмов локальной проводимости в точке опробования и расчетной эквивалентной проводимости в этой точке составляет  $\sim 3,7$ , а корреляция между ними достаточно невелика ( $R=0,50$ ).

В табл. 2 приведены результаты оценки статистических параметров поля проводимости по данным обработки моделирования ОФО в сравнении с данными обработки реальных кустовых опытов. Для сравнения добавлены статистические параметры исходного моделируемого поля проводимости из табл. 1. Из данных табл. 2 следует, что статистические параметры обработки виртуальных и реальных откачек достаточно близки. Меньшее

Рис. 7. Связь между эквивалентной проводимостью, оцененной методом временного прослеживания, и значением поля проводимости в точке опробований.

$R=0,50$



значение дисперсии  $\ln T$  для виртуальных откачек, чем для реальных, связано, по-видимому, с тем, что в реальных откачках меняются не только фильтрационные свойства целевого горизонта, но и его мощность. Это увеличивает суммарную дисперсию выборки эквивалентной проводимости, полученной по реальным откачкам. При этом обработка результатов моделирования совершенно естественно показывает меньшую величину дисперсии эквивалентного  $\ln T$ , чем та дисперсия, которая использовалась при стохастическом моделировании поля проводимости. Это связано с усреднением влияния элементов неоднородности на кривые понижения напоров. Иными словами, переход от выборочной дисперсии поля проводимости, полученной при оценке параметров кустовыми откачками, к «истинной» дисперсии поля проводимости требует даунскейлинга. Этот даунскейлинг может быть выполнен с использованием зависимости (8) для соотношения дисперсий блочной и точечной величин при известном масштабе корреляции  $I_h$ .

**Заключение.** Численный анализ кустовых ОФО в неоднородном водоносном пласте с реалистической моделью пространственной изменчивости поля проводимости напорного пласта и характерным размером куста наблюдательных скважин, соизмеримым с пространственным масштабом корреляции геофильтрационной неоднородности, позволяет сделать следующие выводы.

В рассмотренном характерном для реальных кустовых опробований случае, когда плановый размер куста скважин и масштаб пространственной корреляции проводимости имеют примерно одинаковый порядок, не выполняется критерий теоретически изученной модели мелкомасштабной неоднородности. Однако моделирование откачек показало, что даже при невыполнении этих критериев усредненные результаты интерпретации данных кустовых откачек соответствуют среднегеометрическому значению поля проводимости пласта. Таким образом, результаты моделирования подтверждают полученный ранее приближенный

Таблица 2

Выборочные статистические параметры поля проводимости пласта по данным моделирования ОФО и обработки реальных кустовых откачек

Оценки параметров логнормального распределения $Y=\ln T$	Обработка моделирования 25 ОФО			Обработка 18 полевых кустовых опытов	Исходное моделируемое поле проводимости
	комбинированное прослеживание	площадное прослеживание	временное прослеживание		
Среднее, 019	7,24	7,15	7,24	7,26	7,5
Дисперсия, 017	0,07	0,15	0,09	0,17	0,25

теоретический результат для модели мелкомасштабной неоднородности и расширяет его на практически важный случай соизмеримости размеров куста и элементов геофильтрационной неоднородности в плане.

При обработке кустовой откачки с помощью стандартных аналитических методов временного, площадного и комбинированного прослеживания полученные значения эквивалентной проводимости соответствуют среднегеометрическому значению поля проводимости, осредненному в пределах этого куста. При анализе неоднородности с использованием данных для ряда кустовых откачек получаемая дисперсия логарифмов эквивалентной

проводимости меньше, чем дисперсия истинного поля проводимости. Для ее оценки по данным о дисперсии логарифмов эквивалентной проводимости требуется знание масштаба пространственной изменчивости этого поля.

Таким образом, наши исследования подтвердили возможность применения стандартных методов прослеживания при обработке данных кустовой откачки в условиях плановой неоднородности для оценки эквивалентной проводимости пласта в области расположения куста скважин.

**Финансирование.** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 16-17-10187).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Боревский Б.В., Самсонов Б.Г., Язвин Л.С.* Методика определения параметров водоносных горизонтов по данным откачек. М.: Недра, 1973. 304 с.
- Мироненко В.А., Шестаков В.М.* Теория и методы интерпретации опытно-фильтрационных работ. М.: Недра, 1978. 325 с.
- Муромец Н.Н., Самарцев В.Н., Хакимова А.А., Васильевский П.Ю.* Влияние фильтрационной неоднородности донных отложений на разгрузку подземных вод в бассейне малой реки в естественных и нарушенных условиях // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2018. № 1. С. 89–98.
- Поздняков С.П., Сизов Н.Е., Лехов В.А.* Размер зоны санитарной охраны водозаборной скважины в слоисто-неоднородном пласте // Инженерная геология. 2019. Т. 14, № 2. С. 74–81.
- Синдаловский Л.Н.* ANSDIMAT — программный комплекс для определения параметров водоносных пластов. СПб.: Наука, 2011. 335 с.
- Швидлер М.И.* Фильтрационные течения в неоднородных пористых средах. М.: Гостоптехиздат, 1963. 136 с.
- Швидлер М.И.* Статистическая гидродинамика пористых сред. М.: Недра, 1985. 287 с.
- Dagan G, Lessoff S.R.* Transmissivity upscaling in numerical aquifer models of steady well flow: conditional statistics // Water Resour. Res. 2007. Vol. 43, N 10. P. V. doi.org/10.1029/2007WR006028.
- Harbaugh, A.W.* MODFLOW-2005, The U.S. Geological Survey modular ground-water model—the Ground-Water Flow Process // U.S. Geol. Surv. Techniques and Methods 6-A16. 2005. P. V. DOI: org/10.3133/tm6A16.
- Firmani G., Fiori A., Bellin A.* Three-dimensional numerical analysis of steady state pumping tests in heterogeneous confined aquifers // Water Resour. Res. 2006. Vol. 42, W03422. DOI: 10.1029/2005WR004382.
- Gelhar L.W.* Stochastic subsurface hydrology. Prentice-Hall, 1993. 390 p.
- Indelman P.* Transient pumping well flow in weakly heterogeneous formations // Water Resour. Res. 2003. Vol. 39, N 10. P. V. 7-1–7-10. DOI: org/10.1029/2003WR002036.
- Indelman P., Fiori A., Dagan G.* Steady flow toward wells in heterogeneous formations: Mean head and equivalent conductivity // Water Resour. Res. 1996. Vol. 32, N 7. P. 1975–1983.
- Pozdniakov S.P., Tsang C.F.* A semianalytical approach to spatial averaging of hydraulic conductivity in heterogeneous aquifers // J. Hydrology. 1999. Vol. 216, N 1-2. P. 78–98.
- Remy N., Boucher A., Wu J.* Applied Geostatistics with SGeMS. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2009.

Поступила в редакцию 29.11.2020

Поступила с доработки 28.01.2021

Принята к публикации 28.01.2021

## ПРАВИЛА ПОДГОТОВКИ СТАТЕЙ К ПУБЛИКАЦИИ В ЖУРНАЛЕ «ВЕСТНИК МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. Серия 4. ГЕОЛОГИЯ»

Для публикации в журнале принимаются статьи сотрудников, аспирантов и студентов МГУ (в том числе в соавторстве с представителями других организаций). Текст сопровождается выпиской из протокола заседания кафедры, актом экспертизы, сведениями обо всех авторах: фамилия, имя и отчество (полностью), кафедра, должность, ученое звание, ученая степень, телефон домашний и рабочий, мобильный, *e-mail* (обязательно). Статьи принимают на геологическом факультете МГУ, комн. 515а.

### Требования к оформлению статьи и краткого сообщения

1. Суммарный объем статьи (включая рисунки и список литературы) не должен превышать 24 страницы, объем краткого сообщения суммарно составляет 6 страниц. Рекомендуется стандартизировать структуру статьи, используя подзаголовки, например: **введение, теоретический анализ, методика, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, заключение (выводы)** и пр.

2. К статье на отдельной странице прилагаются аннотация (6–8 строк) и ключевые слова (6–8) на русском языке, а также аннотация и ключевые слова на английском языке. На отдельной странице необходимо приложить перевод фамилий, инициалов авторов и названия статьи на английский язык.

3. Перед заголовком работы необходимо проставить УДК.

4. Текст должен быть подготовлен в редакторе Word с использованием шрифта Times New Roman 12. Имя файла может содержать до 8 символов и иметь расширения .doc или .txt. Текст должен быть распечатан через 2 интервала, поля со всех сторон по 2,5 см. Текст представляют на отдельном носителе (компакт-диске) и в 2 экз. распечатки. Страницы следует пронумеровать.

5. Рисунки, фотографии, таблицы, подрисуночные подписи прилагаются отдельно в 2 экз. в конце статьи. Каждая таблица должна быть напечатана на отдельной странице тем же шрифтом, через 2 интервала, иметь тематический заголовок и не дублировать текст. Таблицы нумеруются арабскими цифрами по порядку их упоминания в тексте. Все графы в таблицах должны иметь заголовки и быть разделены вертикальными линиями. Сокращения слов в таблицах не допускаются. Материал по строкам должен быть разделен горизонтальными линиями.

6. Формулы, математические и химические знаки должны иметь четкое написание.

7. Размерность всех физических величин должна соответствовать Международной системе единиц (СИ).

8. Список литературы должен содержать в алфавитном порядке все цитируемые и упоминаемые в тексте работы, иностранная литература помещается после отечественной тоже по алфавиту. При ссылке на изобретение необходимо указать год, номер и страницу «Бюллетеня изобретений». Ссылки на неопубликованные работы не допускаются (возможны ссылки на устное сообщение и автореферат кандидатской или докторской диссертации). Библиографическое описаниедается в следующем порядке: фамилии и инициалы авторов, название статьи, полное название работы, место издания, издательство, год издания (для непериодических изданий), для периодических — фамилии и инициалы авторов, название статьи, название журнала, год выпуска, том, номер, страницы. Ссылка на литературный источник в тексте приводится так: «В работе [Иванов и др., 1999] указано, что...».

9. Никакие сокращения слов, имен, названий, как правило, не допускаются. Разрешаются лишь общепринятые сокращения названий мер, физических, химических и математических величин и терминов и т.д. Все аббревиатуры, относящиеся к понятиям, методам аналитическим и обработки данных, а также к приборам, при первом употреблении в тексте должны быть расшифрованы.

10. Каждый рисунок должен быть выполнен на белой бумаге в виде компьютерной распечатки на лазерном принтере. Для растровых (тоновых) рисунков использовать формат TIFF с разрешением 600 dpi; векторные рисунки необходимо предоставлять в формате программы, в которой они сделаны; для фотографий использовать формат TIFF с разрешением не менее 300 dpi. Рисунки и фотографии должны быть черно-белыми, четко выполнены и представлены в 2 экз. Компьютерный вариант должен иметь расширения .tiff или .cdr (Corel Draw) и предоставляться на отдельном носителе (компакт-диске), рисунки следует записывать в той программе, в которой они сделаны. На обороте всех иллюстраций указывают их номер, фамилию автора и название статьи. **Обращаем ваше внимание на то, что текст и рисунки предоставляются на отдельных дисках.**

11. Подрисуночные подписи прилагаются на отдельной странице и оформляются согласно требованиям, изложенным в п. 4.

12. Статьи, не отвечающие перечисленным требованиям, не принимаются.

13. Дополнения в корректуру не вносятся.

14. Редакция журнала оставляет за собой право производить сокращение и редакционные изменения текста статей.

**Плата за публикацию не взимается.**  
Благодарим вас за соблюдение наших правил  
и рекомендаций!

<http://www.geol.msu.ru/vestnik/index.htm>

**УЧРЕДИТЕЛИ:**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова;  
геологический факультет МГУ

**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:**

**Д.Ю. ПУЩАРОВСКИЙ** — главный редактор, доктор геолого-минералогических наук, профессор, академик РАН  
**Е.А. ВОЗНЕСЕНСКИЙ** — зам. главного редактора, доктор геолого-минералогических наук, профессор  
**Р.Р. ГАБДУЛЛИН** — ответственный секретарь, кандидат геолого-минералогических наук, доцент  
**И.М. АРТЕМЬЕВА** — профессор Университета Копенгагена, Дания  
**А.Б. БЕЛОНОЖКО** — профессор Университета Стокгольма, Швеция  
**М.В. БОРИСОВ** — доктор геолого-минералогических наук, профессор  
**А.В. БРУШКОВ** — доктор геолого-минералогических наук, профессор  
**А.А. БУЛЫЧЕВ** — доктор физико-математических наук, профессор  
**М.Л. ВЛАДОВ** — доктор физико-математических наук, профессор  
**Т.В. ГЕРЯ** — профессор Швейцарского Федерального технологического университета (ETH Zurich)  
**М.С. ЖДАНОВ** — профессор Университета Солт-Лейк-Сити, США  
**Н.В. КОРОНОВСКИЙ** — доктор геолого-минералогических наук, профессор  
**Д.Г. КОЩУГ** — доктор геолого-минералогических наук, профессор  
**А.В. ЛОПАТИН** — доктор биологических наук, профессор  
**А.М. НИКИШИН** — доктор геолого-минералогических наук, профессор  
**А.Р. ОГАНОВ** — профессор Университета Стони-Брук, США  
**А.Л. ПЕРЧУК** — доктор геолого-минералогических наук  
**Ю.В. РОСТОВЦЕВА** — доктор геолого-минералогических наук, профессор  
**С.П. ПОЗДНЯКОВ** — доктор геолого-минералогических наук  
**В.И. СТАРОСТИН** — доктор геолого-минералогических наук, профессор  
**А.В. СТУПАКОВА** — доктор геолого-минералогических наук, доцент  
**В.Т. ТРОФИМОВ** — доктор геолого-минералогических наук, профессор  
**И.В. ШПУРОВ** — доктор технических наук

Редактор А.Е. ЛЮСТИХ

**Адрес редакции:**

*e-mail:* vmu\_red@mail.ru

*Журнал зарегистрирован в Министерстве печати и информации РФ.*

*Свидетельство о регистрации № 1552 от 14 февраля 1991 г.*

Подписано в печать 28.04.2020. Формат 60×90<sup>1/8</sup>.

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.

Усл. печ. л. 12,7. Уч.-изд. л. 15,5. Тираж экз.

Изд. № 11724. Заказ

---

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 15  
(ул. Академика Хохлова, 11)

Тел.: (495) 939-32-91; *e-mail:* secretary@msupublishing.ru

**ISSN 0201-7385**  
**ISSN 0579-9406**

ИНДЕКС 70995 (каталог “Роспечать”)  
ИНДЕКС 34114 (каталог “Пресса России”)

---

---