

Санкт-Петербургский государственный университет

**ШАТРОВА Елизавета Вячеславовна**

**Выпускная квалификационная работа**

**ГЕОХИМИЯ МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАКОВИНАХ ПРЭСНОВОДНЫХ  
МОЛЛЮСКОВ ИЗ РЕК ЮЖНОГО ПРИУРАЛЬЯ**

Основная образовательная программа бакалавриата

«Геология»

Профиль «Геохимия»

Научный руководитель: д.г.-м.н.,

профессор Кузнецов Антон Борисович

Рецензент: к.г.-м.н. Зайцева Татьяна Сергеевна

Санкт-Петербург

2018

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	3
1. Геолого-географический обзор бассейна р. Белая .....	5
2. Карбонатные раковины как объект исследования .....	10
3. Геохимия элементов (Sr-Fe-Mn) .....	14
3.1. Изотопная характеристика Sr в карбонатных образованиях и ее применение.....	15
3.2.1. Геохимические особенности Sr, Fe, Mn.....	18
3.2.2. Поведение Sr, Fe, Mn в диагенезе карбонатов .....	22
4. Методика проведения работ .....	24
4.1. Рентгенофазовый анализ .....	24
4.2. Микронзондовый анализ .....	24
4.3. Определение концентраций примесных элементов .....	24
4.4. Определение изотопного состава стронция .....	25
5. Результаты.....	27
5.1. Рентгенофазовый анализ .....	27
5.2. Микронзондовый анализ .....	28
5.3. Атомно-эмиссионный анализ .....	30
5.4. Изотопный состав стронция .....	31
6. Обсуждения и выводы .....	33
Заключение.....	39
Список литературы.....	41

## Введение

Химический и изотопный состав в Мировом океане зависит от множества факторов. Однако один из важнейших – это континентальный речной сток, годовой объем которого составляет 42 тыс. км<sup>3</sup>. Вместе с речными водами в океан приносятся различные химические элементы, вынесенные из дренируемых горных пород. Питание океана осадочным материалом осуществляется из двух главных групп: экзогенных и эндогенных. Среди экзогенных источников важнейшую роль играет речной сток. В речных водах химические элементы мигрируют как во взвешенной, так и в растворенной форме. Соотношение растворенных и взвешенных форм химических элементов в речных водах в значительной степени зависит от их химических свойств (Перельман, 2016). Ряды подвижности элементов в речных водах определяются во многом геохимическим поведением при процессах выветривания. На границе река — море осаждаются основная масса взвешенного и часть растворенного материала. Это приводит к тому, что в океане резко преобладающей формой миграции большинства химических элементов является растворенная. Изучению геохимии речного стока посвящена данная работа.

Среди всего разнообразия приносимых химических элементов особое место занимает стронций. Его годовой объем, приносимый континентальными реками, на сегодня оценивается в пределах от  $2.21 \times 10^{12}$  г до  $2.73 \times 10^{12}$  г (Кузнецов и др., 2012). Изотопный состав Sr в реках строго зависит от петрографического и минералогического состава пород, которые размываются потоком (Wadleigh et al., 1985; Goldstein, Palmer, 1988). Изучение изотопного состава Sr в речном стоке позволяет нам оценивать не только вклад континентального стока в Мировой океан в настоящее время, но и изменчивость величины  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  под влиянием геологических факторов. Анализируя изотопный состав Sr рек, можно восстанавливать характеристики среды осадконакопления (петрографический фон) для докембрийских и фанерозойских палеобассейнов, как открыто-морских, так и озерных, а также коррелировать древние толщи между собой.

Всё это делает изучение изотопно-геохимических характеристик стронция в пресноводных и морских отложениях современных и палеобассейнов осадконакопления актуальным при решении различного рода геологических задач.

Концентрация стронция в речных водах очень низкая, поэтому для исследования изотопно-геохимических характеристик выбран материал, который обеспечил необходимую точность. Таким материалом являются карбонатные раковины моллюсков, которые при жизни захватывают химические элементы и осаждают его в стенках своих раковин. Основной целью

данной работы являлось выявление закономерностей изменения изотопного состава стронция, а также концентраций сопутствующих элементов от петрографического фона реки Белая, протекающей по территории республики Башкирия. Эта крупнейшая река Южного Приуралья, дренируя как породы Уральской складчатой системы, так и отложения Восточно-Европейской платформы, позволяет нам оценить вклад различных геологических обстановок на изучаемые изотопно-геохимические параметры. А связь через реки Кама и Волга с Каспийским морем делает Белую одним из важнейших поставщиков изотопов стронция в изолированный Каспийский бассейн.

## 1. Геолого-географический обзор бассейна р. Белая

Река Белая (Агидель), протекающая по территории республики Башкортостан, имеет площадь водосбора 142 тыс. км<sup>2</sup> при длине 1430 км (<http://bse.uaio.ru>) и более пятидесяти притоков. Среди крупнейших правобережных притоков выделяются – Уфа, Сим, Нугуш и Зилим. Главные левобережные притоки, составляющие водосбор реки – это Ашкадар, Уршак, Дёма и Сюнь (рис. 1).

По географическим характеристикам профиля русла можно выделить 3 основных участка. Рассмотрим далее кратко описания каждого участка вниз по течению.

Первый участок, горный, включает в себя исток реки, а также её юго-западное течение по скальным районам Уральских гор. Исток р. Белая находится к востоку от г. Ирмель, второй по величине вершины Южного Урала. Здесь, в верхнем течении, бассейн реки занимает широкие межгорные понижения, разделённые хребтами. В горной части бассейна долина реки имеет чередующиеся расширения и сужения. На участках расширений долины р. Белая течёт в низких заболоченных берегах. На участках сужений склоны долины крутые и обрывистые. В расширениях долины Белая формирует широкую пойму и извилистое русло. Ширина русла не превышает 50 м, глубина – 0.5–1.2 м. Протяжённость участка составляет примерно 400 км.

Второй участок, пенепленный, с преимущественно северным направлением течения начинается ниже устья р. Нугуш, где Белая выходит на равнину с постепенным расширением долины. Пойма относительно широкая, её ширина достигает 200 м (при ширине русла 60–70 м). Преобладает извилистое русло. Повышенные части крупных форм руслового рельефа сужают русло в межень в 30–50 м шириной. Ниже устья р. Сим в основании поймы вскрываются известняки и доломиты, что препятствует размыву берегов и способствует преобладанию относительно прямолинейного русла.

Третий участок начинается ниже впадения р.Уфа. Здесь р.Белая становится типично равнинной рекой с широкой левобережной поймой, изобилующей озёрами-старичами. Состав русловых отложений галечно-валунный и песчаный. В структуре руслового рельефа представлены активно смещающиеся крупные гряды. Ширина русла составляет 400–500 м (<http://water-rf.ru>).

Объём стока воды составляет около 30 км<sup>3</sup>/год. Основное питание реки обеспечивается талыми снеговыми и дождевыми водами. За счёт высоких весенних паводков в нижнем течении Белой изменения уровней воды на протяжении года достигают 11 м. С середины ноября по середину апреля воды реки замерзают.

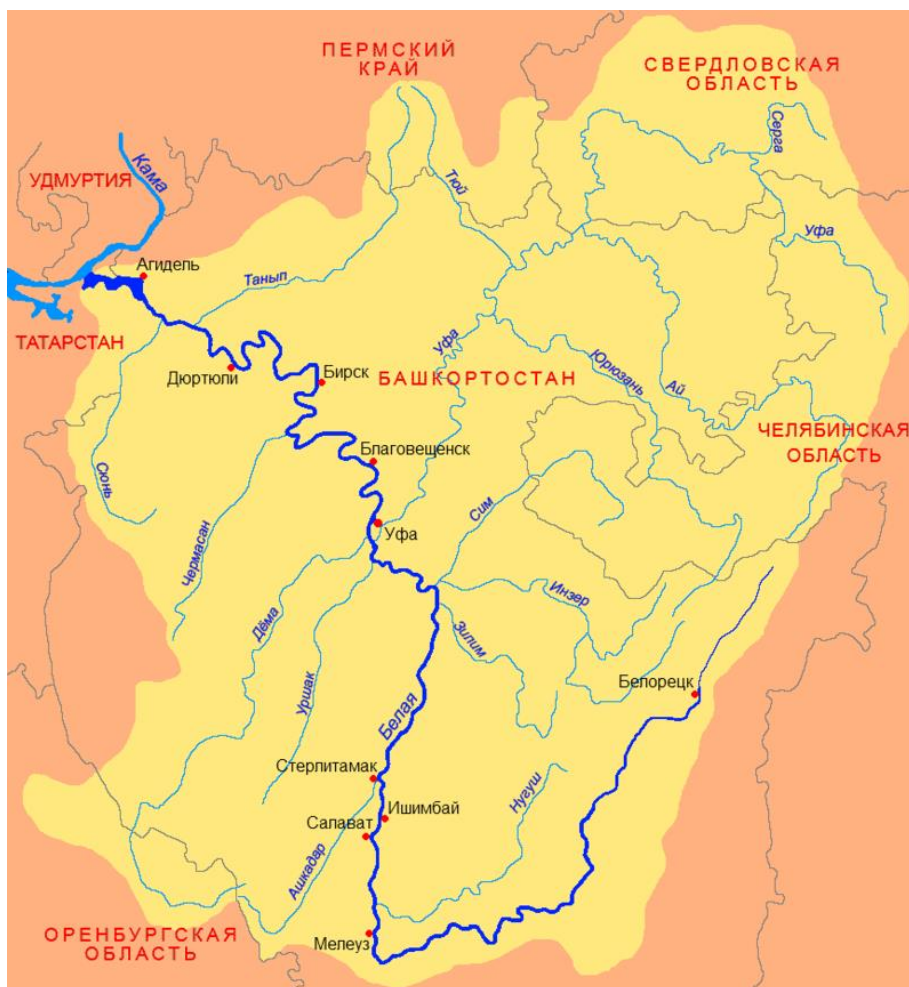


Рис. 1. Бассейн р. Белая

По химическому составу речная вода относится к гидрокарбонатному классу и кальциевой группе (<http://water-uf.ru>). Повышенная минерализация и жёсткость воды характерны для левобережных притоков, дренирующих западную, равнинную, часть бассейна.

Что касается геологии района, вдоль течения р. Белая происходит смена крупных геологических структур и изменение состава дренируемых пород (рис. 2). Закономерное изменение пород отчётливо отражается в рельефе и, соответственно, в профиле русла реки. Так три участка, выделенные выше по географическим признакам вдоль русла Белой, могут быть рассмотрены и с точки зрения геологической основы региона (рис. 3).

Начало река берёт на верхнепротерозойских породах Башкирского мегантиклинория. В истоках реки подвергаются размыву породы Уралтауского антиклинория Уфалейско-Уралтауской зоны: песчаники и алевролиты, конгломераты, известняки и доломиты, а также кварциты и глинистые сланцы. При пересечении руслом Тирлянкой синклинали в область размыва добавляются раннепалеозойские сланцы, кварциты, конгломераты, туфы,

туфобрекчии, ультрамафиты ордовика, сланцево-известково-песчаные отложения ордовика-силура и вулканогенно-осадочные толщи нижнего девона.

Далее река дренирует как палеозойские породы Зилаирского синклинория, так и рифейские толщи Маярдакского антиклинория. Здесь вновь размываются ультрамафиты ордовика, силурийские известняки, доломиты, песчаники и глинистые сланцы, девонские толщи разнообразного состава (от мраморов с прослоями сланцев и песчаников до базальтов и основных туфов). Что касается более древних, рифейских толщ, тут река протекает по доломитам и известнякам со строматолитами, кварцитам, песчаникам и сланцам.

Ниже течение реки меняет направление на юг и вдоль Зюраткульского разлома спускается до Ямантауского антиклинория, пересекает его и впадает в юго-западном направлении в Лемезинско-Нугушскую зону с широко распространёнными отложениями верхнего палеозоя: известняки, мергели, аргиллиты, песчаники девона, к которым прибавляются доломиты и кремни карбона. В этой же зоне появляются редкие выходы пермских отложений, представленных известняками, солями (гипсы, ангидриты) и песчано-аргиллитовыми комплексами.

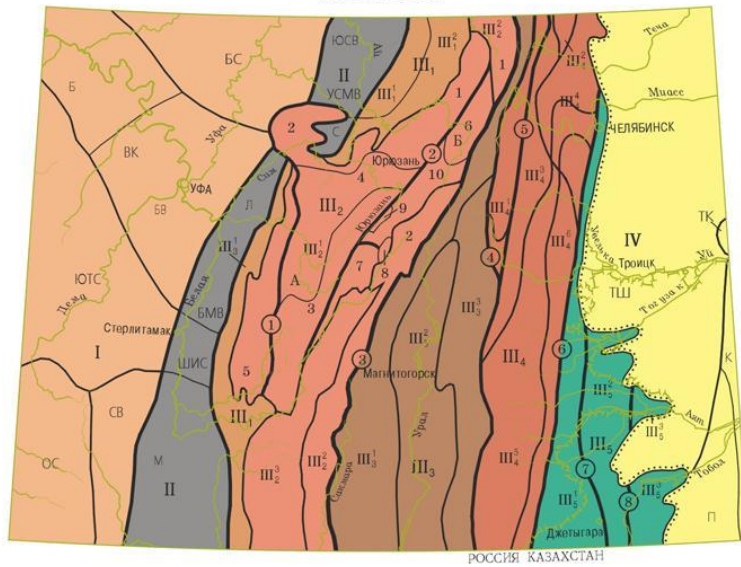
Затем река делает резкий поворот на север и, пересекая Шихано-Ишимбайскую седловину и Бельскую мегавпадину, дренирует породы Предуральского краевого прогиба. Здесь размываются пермские породы: песчаники и аргиллиты, известняки и доломиты, гипсы и ангидриты, а также каменная соль. Здесь же размываются и неогеновые песчано-глинистые молодые толщи.

Наконец, в районе слияния с реками Уфа и Дёма течение р. Белая приобретает северо-западное направление, в котором она выходит на Волго-Уральскую антеклизу с типичными для осадочного чехла Восточно-Европейской платформы песчано-эвапоритовыми отложениями пермского возраста. И после пересечения Благовещенской впадины, Верхнекамской мегавпадины и Бирской седловины с теми же породами чехла река приходит к своему устью.

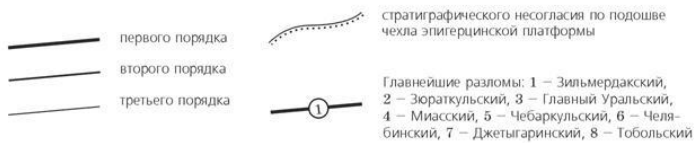
Возвращаясь к описанию трех выделенных суббасейнов (рис. 4), следует отразить их главные характеристики. Первая треть русла р. Белая формирует горный суббасейн реки, где она протекает по преимущественно верхнепротерозойским породам антиклинориев, а также раннепалеозойским породам синклинориев. Важно отметить, что представленные здесь докембрийские кристаллические породы, содержат изначально большие концентрации рубидия и, как следствие, много радиогенного стронция ( $^{87}\text{Sr}$ ), который затем поступает в речные воды при выветривании.

**СХЕМА  
ТЕКТОНИЧЕСКОГО РАЙОНИРОВАНИЯ**

Масштаб 1:5 000 000



Границы структурных подразделений:



**УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ**

ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКАЯ ЭПИКАРЕЛЬСКАЯ ПЛАТФОРМА  
Волго-Уральская антеклиза



Своды: БС – Башкирский, ЮТС – Южно-Татарский (Кандринский выступ), ОС – Оренбургский (Шарльковский выступ), ВК – Верхнекамская мегавпадина. Седловина – Б – Бирская. Впадины: БВ – Благовещенская, СВ – Салмышская



МЕГАЗОНА ПЕРЕХОДНЫХ СТРУКТУР  
Предуральский краевой прогиб  
УСМВ – Уфимско-Соликамская мегавпадина: С – Симская мулда, ЮСВ – Юрюзано-Сылвенская впадина. БМВ – Бельская мегавпадина: ШИС – Шихано-Ишимбайская седловина, Л – Лемезинская, М – Мраковская впадины



УРАЛО-СИБИРСКАЯ ЭПИГЕРЦИНСКАЯ ПЛАТФОРМА

Уральская складчатая система – III  
Западно-Уральская мегазона внешней складчатости. III<sub>1</sub> – Михайловско-Ункурдинская зона, III<sub>1</sub><sup>1</sup> – Уфимский амфитеатр, III<sub>1</sub><sup>2</sup> – Лемезинско-Нугузская зона Центрально-Уральская мегазона.



III<sub>2</sub> – Башкирская зона. А – западная подзона, структуры: 1 – Таратауский, 2 – Каратауский и 3 – Ямантауский антиклинорий, 4 – Инзерский синклинорий и Месединская седловина, 5 – Алатауский антиклинорий. Б – восточная подзона, структуры: 6 – Таганайский и 7 – Маярдакский антиклинорий, 8 – Тирлянская и 9 – Юрюзанская синклинали, 10 – Верхнебельский синклинорий. III<sub>2</sub><sup>2</sup> – Уфалейско-Уралтауская зона, структуры: 1 – Уфалейский и 2 – Уралтауский антиклинорий. III<sub>2</sub><sup>3</sup> – Зилаирский синклинорий Магнитогорская мегазона.



Зоны: III<sub>3</sub><sup>1</sup> – западная, III<sub>3</sub><sup>2</sup> – центральная, III<sub>3</sub><sup>3</sup> – восточная



Восточно-Уральская мегазона.  
Зоны: III<sub>4</sub><sup>1</sup> – Сысерто-Ильменогорская, III<sub>4</sub><sup>2</sup> – Сосвинско-Коновская, III<sub>4</sub><sup>3</sup> – Арамилско-Сухтелинская, III<sub>4</sub><sup>4</sup> – Алапаевско-Теченская, III<sub>4</sub><sup>5</sup> – Челябинско-Суундукская, III<sub>4</sub><sup>6</sup> – Брединская



Зауральская мегазона.  
Зоны: III<sub>5</sub><sup>1</sup> – Нижнесанарско-Текельдытауская, III<sub>5</sub><sup>2</sup> – Троицко-Карашаутская, III<sub>5</sub><sup>3</sup> – Денисовская



Западно-Сибирская плита  
Структуры чехла: ТШ – Троицко-Шаимское поднятие, ТК – Тюменско-Курганская мегавпадина, П – Прииргизская моноклиза, К – Кустанайская седловина

Рис. 2. Схема тектонического районирования бассейна р. Белая (ВСЕГЕИ, лист N40(41))

При пересечении рекой переходного суббассейна преобладают палеозойские осадочные толщи, содержащие много карбонатных пород. Их особенность заключается в том, что значение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в карбонатах значительно ниже, чем кристаллических и силикатных породах.

При выходе же р. Белая на равнину в составе осадочного чехла преобладают карбонатные породы и пермские сульфаты, в которых наблюдается самое низкое отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  среди всех пород палеозойского возраста.



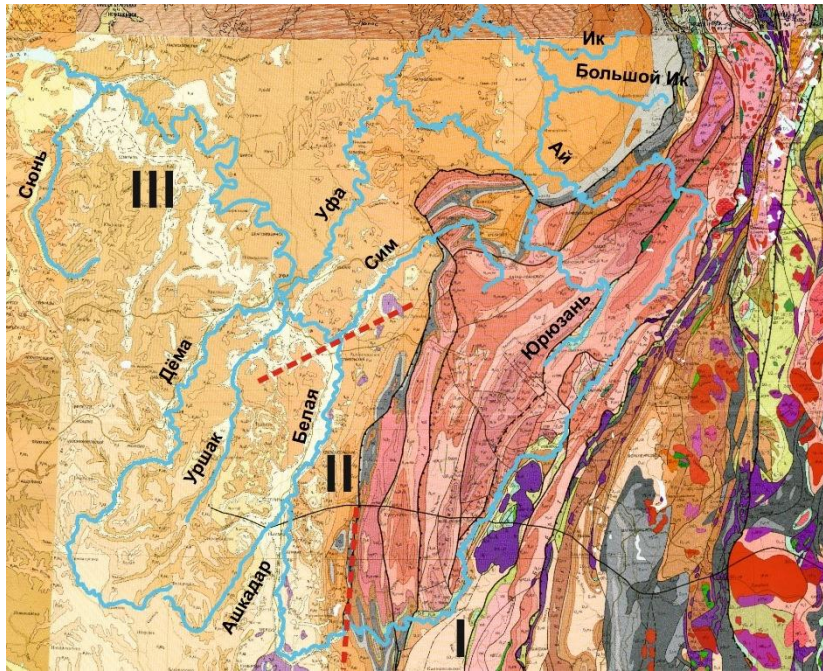


Рис. 3. Суббассейны бассейна р. Белая. Пунктиром показаны условные границы. Римскими цифрами – обозначения суббассейнов: I – горный; II – переходный; III – типично равнинный.  
Масштаб 1:2150000

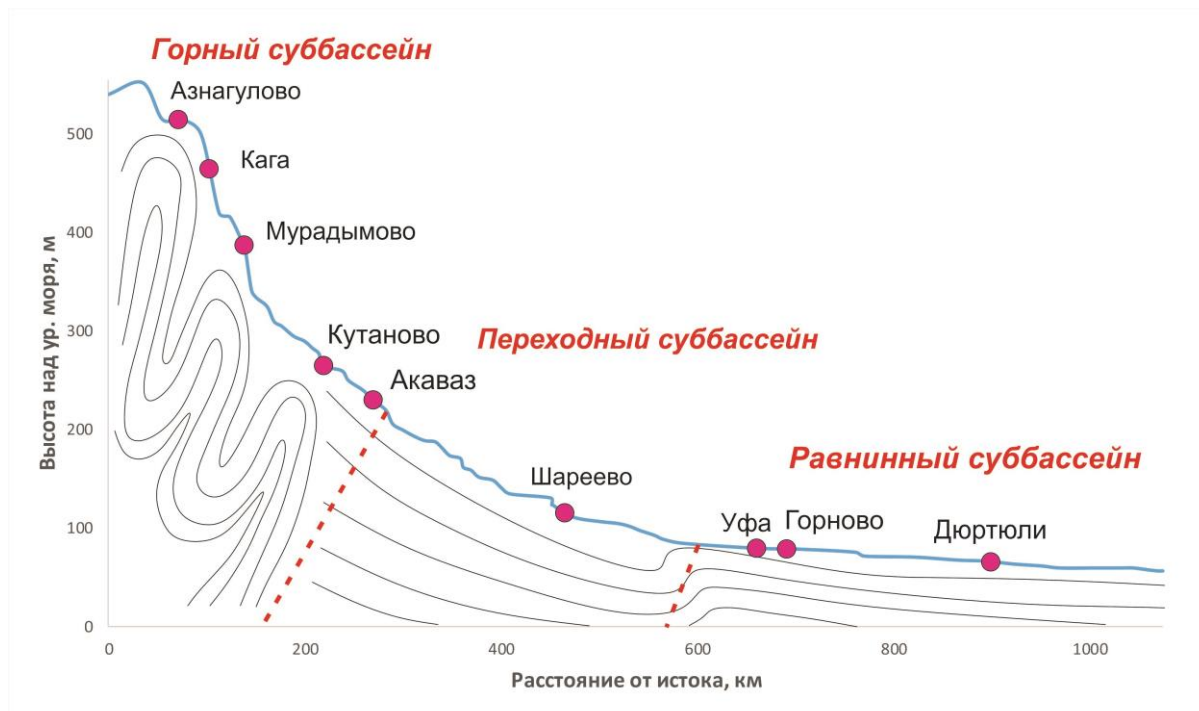


Рис. 4. Профиль р. Белая. Схематично показаны структурные особенности суббассейнов, а также их границы

## 2. Карбонатные раковины как объект исследования

Для изучения изотопно-геохимического состава речных вод в данной работе были использованы карбонатные раковины современных пресноводных моллюсков, обитающих в водах реки Белая. Для понимания, почему же были выбраны именно эти представители речной фауны, следует дать краткую характеристику их жизненного цикла и принципов наращивания моллюсками раковин.

Пресноводные и наземные моллюски Южноуральского региона стали изучаться с 60-х годов прошлого столетия, когда исследование видового разнообразия моллюсков приобрело целенаправленный характер. На данный момент описано всё видовое разнообразие региона и выделены основные малакокомплексы для большинства подразделений стратиграфической шкалы четвертичного периода (Осипова, 2011).

Среди множества видов моллюсков в бассейне р. Белая самым распространённым является вид перловиц (*Unio*) из семейства унионид (*Unionidae*) (рис. 5). Этот вид обитает во многих регионах мира, предпочитая пресные и относительно прозрачные водоёмы и реки. Зарождение вида произошло на границе триасового и юрского периодов (Рябчикова, Рычкова, 2015). Несмотря на то, что размеры и форма раковин унионид могут сильно варьировать, принцип наращивания раковины остаётся неизменным для всех видов.



Рис. 5. Раковина моллюска вида *Unio*

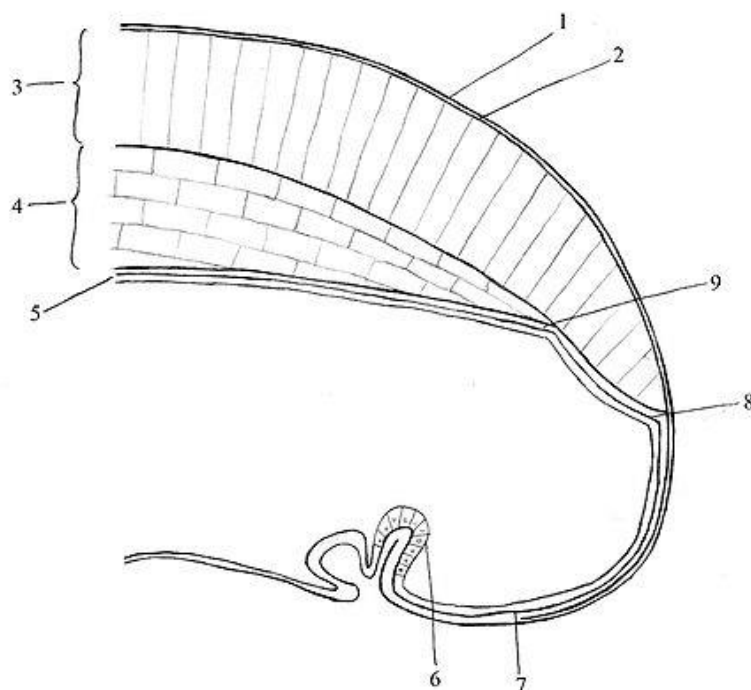
Важными экологическими характеристиками местообитаний для состава раковин сообществ перловиц вероятнее всего являются скорость течения и гидрологический режим в целом, состав грунтов и грунтовых вод, гидрохимические параметры и т.д. (Пузаченко и др., 2007). Важно отметить, что такой параметр, как изотопный состав стронция (отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ), строго коррелирует в первую очередь с петрографическим составом размываемых пород, что будет показано далее.

Строение раковин моллюсков вида перловиц типично для карбонатных двустворок (рис. 5). Как известно, раковина – это наружное защитное скелетное образование, покрывающее тело многих беспозвоночных животных (<https://ru.wikipedia.org>). У раковин двустворок выделяют три основных слоя в строении раковины (рис. 6):

- Периостракум – тонкий наружный слой, полностью сложенный органическим веществом – белком конхиолином;
- Остракум – средний слой, где появляется минеральная составляющая, представленная кристаллическими призмами карбоната кальция, которые покрыты оболочкой из конхиолина (аналог хитина);
- Гипостракум, он же перламутровый слой, - внутренний слой, состоит из пластин карбоната кальция, всё так же обёрнутых белком.

С помощью специальных желёз в мантии, находящейся под внешними слоями, моллюск фильтрует воду, в которой обитает. Соответственно он захватывает необходимые ему химические элементы из воды через систему фильтрации. Моллюск забирает ионы, нужные ему для питания и наращивания стенок. Поглощая кальций-ион и углекислотный анион  $\text{HCO}_3$ , моллюск отбраковывает катионы водорода. При этом он создает благоприятную среду для осаждения карбоната кальция, который в конечном счёте идёт на наращивание стенок раковины.

Что же формируется в процессе роста раковинного покрова? Выделяется три минеральные фазы, встречающиеся в карбонатных раковинах моллюсков. Все эти фазы являются полиморфными модификациями друг друга: кальцит, арагонит и ватерит. Стоит отметить, что арагонит наиболее распространен как в древних образцах, так и в современных моллюсках. Перламутровый слой (гипостракум) состоит исключительно из арагонита. Что касается ватерита, то эта редкая полиморфная модификация карбоната кальция формируется у некоторых видов моллюсков в случае репарации раковинных дефектов.



*Рис. 6. Схема строения края раковины: 1 - наружный слой perioстракума; 2 - внутренний слой perioстракума; 3 - остракум; 4 - гипостракум; 5 - мантийный эпителий; 6 - железа perioстракума; 7 - место секреции внутренней части perioстракума; 8 - место секреции остракума; 9 - место секреции гипостракума*

Время жизни перловиц семейства унионид (*Unionidae*) варьирует в зависимости от условий обитания, но в целом дольше 15-ти лет этот индивид моллюсков не живёт ([ecosystema.ru](http://ecosystema.ru)). Раковина у моллюска появляется уже в зародышевом состоянии. Она может нарастать даже внутри жабр «родителя», который может быть как материнской особью, так и нераздельнополой. После данного этапа, личинки отправляются паразитировать на рыбах, перемещаясь таким образом на большие для них расстояния. В конечном итоге уже взрослые моллюски, отсоединившись от рыбы, остаются обитать на дне рек и озёр, где и происходит дальнейший рост раковины.

Возвращаясь к целям данной работы, надо сказать, почему же химический и изотопный анализы раковин современных перловиц из реки Белая будут отражать состав речной воды. Как было описано выше, благодаря фильтрации, моллюск забирает необходимый ему для существования кальций из воды. Однако вследствие геохимического сродства элементов, вместе с кальцием происходит захват таких ионов, как магний, железо, марганец и стронций. В итоге получаем, что, проанализировав изотопно-геохимические характеристики карбонатных раковин перловиц, мы получаем информацию о составе речной воды как таковой. В свою очередь речная вода содержит элементы, полученные при дренировании пород в бассейне реки

Белая и её притоков. Отсюда очевидна зависимость изотопно-геохимического состава раковин от области сноса материала пород в речные воды.

### 3. Геохимия элементов (Sr-Fe-Mn)

Как уже было сказано выше, моллюски осаждают карбонат кальция для построения раковины, захватывая химические элементы из воды, в которой обитают, поэтому, изучая изотопно-геохимический состав карбонатных раковин, мы можем судить как о современных условиях области сноса, так и оценивать характеристики древних бассейнов (Brand et al., 1987). Множество исследований было посвящено поискам закономерностей поведения химических элементов в карбонатах различного происхождения: от морских хемогенных до биогенных карбонатов раковин. Однако вне зависимости от типа осаждения карбонатного вещества определяющим является факт равновесия с окружающей средой в момент образования осадка и в моменты его дальнейших преобразований.

При проведении подобных исследований рассматривались в первую очередь такие элементы, как кислород, углерод, стронций, марганец и железо. Каждый из них в отдельности и в совокупности с остальными элементами позволяет выявлять характеристики среды осадконакопления. Кислород и углерод зависят от большего числа факторов, чем остальные элементы: например, от температуры и солёности вод, от изотопных вариаций состава метеорных вод в зависимости от широтного положения и климата (Brand, Veizer, 1981). К тому же, изотопы кислорода и углерода претерпевают биологическое фракционирование в карбонатах. По причине того, что эти свойства и зависимости затрудняют работу с данными элементами, а также решают вопросы, не входящие в задачи данной работы, рассматривать далее мы их не будем.

Что касается стронция, железа и марганца, их применение широко практикуется для корреляции и расчленения осадочных разрезов, для установления степени преобразований осадка, определения возраста, а в совокупности с картированием и для представлений о тектоническом строении того или иного района (Кузнецов и др., 2012). В ходе выполнения данной работы использовались в первую очередь изотопные характеристики стронция, а также соотношение концентраций химических элементов относительно друг друга и относительно полученных изотопных данных, поэтому следует указать основные изотопно-геохимические особенности, важные для достижения поставленных целей.

### 3.1. Изотопная характеристика Sr в карбонатных образованиях и ее применение

Стронций – щелочноземельный элемент с немного бóльшим ионным радиусом, чем у кальция, который он может замещать во многих минералах, в особенности в арагоните (Фор, 1989).

В природе стронций встречается в виде смеси четырех стабильных изотопов:  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$  и  $^{88}\text{Sr}$ , содержание их в природной смеси соответственно составляет 0,56; 9,86; 7,02; 82,56%, причем содержание  $^{87}\text{Sr}$  колеблется, так как он образуется при распаде радиоактивного долгоживущего изотопа  $^{87}\text{Rb}$ . Последний имеет период полураспада  $(6,2 \pm 0,3) * 10^{10}$  лет (scientificlife.ru). Таким образом, точный изотопный состав стронция зависит от количества рубидия в породе или минерале и от их возраста.

В целом же стронций так или иначе присутствует во всех типах пород, начиная от ультраосновных и заканчивая сильно дифференцированными пегматитовыми образованиями. Способность стронция замещать кальций обеспечивает его высокую концентрацию в кальцийсодержащих минералах: плагиоклаз, апатит, карбонаты кальция.

Рубидий же, благодаря схожести ионных радиусов с калием, замещает его во всех калийсодержащих минералах: слюды, калиевые полевые шпаты, глины и некоторые минералы эвапоритов (Фор, 1989). Это приводит к тому, что в древних породах, содержащих перечисленные минералы, наблюдается повышенная концентрация  $^{87}\text{Sr}$  относительно других изотопов.

Таблица 1, приведённая ниже, иллюстрирует средние концентрации стронция, калий, кальция и рубидия в главных типах горных пород. Таким образом, можем наблюдать геохимические связи элементов (Фор, 1989).

Концентрации рубидия изменяются в пределах от меньше, чем  $1 \text{ млн}^{-1}$  в ультраосновных породах и  $3 \text{ млн}^{-1}$  в карбонатах, до  $170 \text{ млн}^{-1}$  в гранитах с низким содержанием кальция, в которых наблюдается также большое содержание калия (на уровне  $42000 \text{ млн}^{-1}$ ). Концентрации стронция минимальны в ультрабазитах ( $1 \text{ млн}^{-1}$ ), достигают  $465 \text{ млн}^{-1}$  в базальтах и могут превышать  $2000 \text{ млн}^{-1}$  в карбонатных породах. Отсюда очевидно, что там, где накапливается значительное количество стронция, например, в карбонатных породах или эвапоритах (гипсах), будут преобладать изотопы, генетически не связанные с рубидием. Напротив, в породах, богатых рубидием, будет наблюдаться повышенная концентрация радиогенного  $^{87}\text{Sr}$ , количество которого будет увеличиваться по мере увеличения возраста.

Таблица 1. Средние концентрации рубидия, калия, стронция и кальция в магматических и осадочных породах в миллионных долях

Тип породы	Rb, млн <sup>-1</sup>	K, млн <sup>-1</sup>	Sr, млн <sup>-1</sup>	Ca, млн <sup>-1</sup>
1. Ультрабазиты	0,2	40	1	25 000
2. Базальты	30	8 300	465	76 000
3. Граниты с высоким содержанием Са	110	25 200	440	25 300
4. Граниты с низким содержанием Са	170	42 000	100	5 100
5. Сyenиты	110	48 000	200	18 000
6. Глинистые сланцы	140	26 000	300	22 100
7. Песчаники	60	10 700	20	39 100
8. Карбонаты	3	2 700	610	302 300
9. Глубоководные карбонаты	10	2 900	2000	312 400
10. Глубоководные глины	110	25 000	180	29 000

На данном принципе основаны хемотратиграфические изотопные исследования древних карбонатных образований в целях восстановления палеогеологических и палеогеографических условий, а также определения возраста горных пород. Обычно для этого используются 87-й и 86-й изотопы стронция, а точнее их отношение.

Как было показано выше, изотопное отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в гидросфере зависит от минерального состава пород, взаимодействующих с водой. При мобилизации стронция и его перехода в водную среду в конечном итоге он поставляется в океан, который как огромный резервуар растворённых в нём химических элементов и место образования основной толщи осадочных пород в каждый момент геологического времени хранит изотопно-геохимические параметры среды. Информацию об изотопных вариациях стронция в океане сохраняют аутигенные карбонаты и эвапориты (сульфаты). За счёт того, что изотопного фракционирования при их осаждении практически не происходит, отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  сохраняется таким, каким оно было при образовании осадка. К тому же из-за отсутствия в таких толщах значительных концентраций рубидия, не происходит накопления  $^{87}\text{Sr}$ , значимо увеличивающего изотопное отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Однако следует помнить, что диагенетические или метаморфические преобразования способны нарушать сохранность изотопной системы и менять первичное отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , что уже не позволяет ориентироваться на данный показатель при исследовании древних разрезов.

Основной поставщик химических элементов в океан – континентальный речной сток. В зависимости от дренируемых пород, от их минерального состава, а также от проницаемости и растворимости минеральной части, отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в речном стоке может варьировать.



Например, стронций-содержащие минералы (плагиоклаз, кальцит, гипс и особенно галит) обычно растворяются лучше, чем силикатная составляющая горных пород. Это приводит к более интенсивному химическому выветриванию минералов с низким отношением  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и, соответственно, завышению этого показателя в остаточном реголите. Вследствие этого эффекта воды, в которые поступает материал размываемых пород, характеризуются значительно более низким отношением  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , чем непосредственно сами породы. При этом, даже незначительная примесь карбонатного материала в силикатных комплексах (например, в глинистых сланцах) уменьшает отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в выщелоченном растворе (Fisher, Stueber, 1976).

На данный момент известно, что современные реки, размывая кайнозойские базальты, поставляют  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , равное 0,7049-0,7084. Для фанерозойских чехлов характерны значения 0,7080-0,7222. Архейские комплексы обладают самым высоким отношением – 0,7313-0,8081. В среднем континентальный сток поставляет в океан значения на уровне 0,7119-0,7136. Это разбавляется мантийным источником стронция с существенно более низким отношением (0,7035). В итоге, после смешения и гомогенизации стронция в океане, современное отношение равно 0,7090 (Кузнецов и др., 2012).

Что касается грунтовых вод, то принято полагать, что здесь работает та же зависимость от петрографического состава пород, с которыми взаимодействуют подземные воды, к чему добавляется смешение с подземными рассолами. Это позволяет прослеживать пути миграции также и для подземных вод и рассолов гидрологического круговорота.

Все геологические перестройки сопровождаются изменением относительного вклада источников стронция, что в свою очередь меняет отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  во времени. Причём для каждого момента геологического времени считается, что гомогенизация происходит мгновенно, изотопное отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  единообразно во всём Мировом океане и сообщающихся морях, что позволяет нам использовать эти отношения, полученные при исследовании древних пород, в качестве индикаторов геологических обстановок прошлого (Кузнецов и др., 2012). Для корреляции и расчленения осадочных разрезов были построены шкалы возрастных вариаций  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , отражающие как главные события в истории Земли, так и локальные изменения.

Подводя итог, можно выделить несколько главных факторов, определяющих изотопную характеристику стронция в водной среде:

- Возраст дренируемых пород
- Их растворимость и проницаемость
- Общая концентрация стронция в горных породах
- Изотопные характеристики Sr в породе

- Относительное количество воды (т.е. смешение с притоками с другими изотопными параметрами, если речь идёт о речном стоке)
- Степень диагенетического преобразования вещества

Всё это позволяет нам оценивать происхождение, перемещение и смешение вод в геологическом прошлом и на этой основе делать выводы о региональных обстановках, а также о петрографическом наполнении области сноса палеобассейнов.

### 3.2.1. Геохимические особенности Sr, Fe, Mn

Общая минерализация вод р. Белая составляет 0,25-0,32 г/л (Абдрахманов, Попов, 2010). Формируются такие значения в первую очередь за счёт атмосферных осадков, подземных вод и биохимических и гидрохимических процессов, сопровождающих течение от истока до устья. Так как объём поступающих вод в целом не ограничен, в то время как объём пород, напротив, ограничен, минерализация не достигает высоких значений, если речь не идёт об аридных зонах с дополнительным осолением.

Основным продуктом массообмена между местными метеорными водами и горными породами в границах речного бассейна являются подземные воды, что делает их главным источником минеральных компонентов, причём их роль увеличивается вниз по течению реки. Таким образом, подземные воды – главный агент химического выветривания пород, влияющий на состав речных вод (Тихомиров, 2012).

Стронций, железо и марганец, поступающие из горных пород водосборного бассейна, имеют свои особенности поведения в водной среде, различные концентрации в зависимости от типа горных пород и отличающиеся характеристики при биологическом поглощении живым веществом, в том числе моллюсками. Далее рассмотрим подробнее каждый из этих параметров в общем и отдельно для Южноуральского региона.

Начнём с общей геохимической характеристики приведённых элементов. Как уже было сказано, *стронций* – типичный щелочноземельный металл. Кларк его в земной коре  $3,4 \cdot 10^{-2}$ . Большая часть его минералов, а всего их около 30, образуется в биосфере. Из таблицы 2 видно, что среди магматических пород стронций предпочитает основные, богатые

кальцийсодержащими минералами, в то время как в кислых его мало. Гипсы и карбонаты – главные резервуары стронция среди осадочных пород (Перельман, 2016).

Таблица 2. Кларки концентрации стронция и кальция

<i>Кларк концентрации стронция (в скобках – КК кальция)</i>	
<b>Изверженные породы земной коры и верхней мантии:</b>	
ультраосновные	0,03 (7,98)
основные	1,3 (1,7)
кислые	0,89 (0,58)
<b>Биосфера и её производные:</b>	
глины и сланцы	1,3 (0,62)
живое вещество	0,05 (3)
гидросфера	0,023 (0,12)
галолиты	0,03
гипсолиты	5,8
сульфатные озёра	0,1
лагуны в сухом климате	4
глубинные рассолы	3 (0,44)
осадочные карбонатные породы	1,8
реки гумидных регионов	0,0007
реки аридных регионов	0,01

Вырисовывая общие черты геохимии стронция, можно отметить, что в ходе геологической эволюции он накапливается в осадочных породах, в том числе в результате испарительной концентрации вместе с гипсом и при осаждении карбонатных пород. Наибольшая же миграция стронция происходит в сильно окислительных условиях.

Биофильность стронция достаточно высока, хотя и меньше чем у кальция. Но схожесть их геохимического поведения позволяет стронцию свободно замещать кальций во многих живых организмах, использующих кальций для построения тех или иных органов, оболочек или скелета. В целом, вместе с кальцием, стронций занимает место среди элементов сильного биологического накопления (Перельман, 2016).

Говоря непосредственно о регионе исследования – Южно-Уральском бассейне – следует отметить химические составы пород, встречающихся вдоль русла р. Белая и формирующих её элементный состав. Метаморфиты Белорецкого метаморфического комплекса (кианит-тальковые сланцы) содержат 6,1 г/т стронция. А глинистые сланцы и аргиллиты рифея Южного Урала – от 22,7 г/т до 67,6 г/т (Абдрахманов, Попов, 2010). В палеозойских и докембрийских карбонатных отложениях содержание стронция укладывается в интервал от менее 50 до 1500 г/т (Кузнецов и др., 2006, 2008). Редкие более высокие значения обычно связаны с глинистой примесью в известняках или же с их доломитизацией. Наконец, эвапоритовые отложения

характеризуются содержаниями на уровне от 1000 до 10000 г/т, что показывает самое большое поглощение стронция из всех типов пород (Юдович и др., 1980).

*Железо и марганец* – элементы группы железа, где оно является самым распространённым. Особенностью интересующей нас пары элементов является сильная зависимость их геохимии от окислительно-восстановительных условий вследствие разновалентных состояний. Также помимо очевидных сидерофильных свойств, железо и марганец проявляют и халькофильные свойства, а марганец может являться ещё и литофилом (Перельман, 2016).

Кларк железа составляет 4,65, что делает его четвёртым по распространённости среди элементов земной коры. Миграционная способность как у  $Fe^{2+}$ , так и у  $Fe^{3+}$  высокая в кислых водах и снижается при переходе к щелочным обстановкам. Но в целом железо активно мигрирует в пределах земной коры, участвует в магматических, гидротермальных и гипергенных процессах, играя там немалую роль. Образуя множество минералов различных классов (оксиды, сульфиды, карбонаты, фосфаты и т.д.), железо тяготеет к основным породам, где его содержание обычно достигает примерно 8,56%, тогда как в кислых породах его меньше - около 2,7%.

Если в ультраосновных и основных породах железу в основном сопутствуют никель, кобальт, медь, свинец и цинк, то в осадочных процессах ассоциация элементов сменяется. Здесь начинают преобладать марганец, фосфор и алюминий.

Концентрации железа в реках меняются в диапазоне от долей до первых единиц мг/л. Среднее содержание растворённого железа обычно не превышает 40 мкг/л. Величина этих концентраций в значительной степени зависит от содержания гумусовых кислот, с которыми  $Fe^{3+}$  образует хорошо растворимые комплексные соединения. Поэтому в северных реках России растворенного железа значительно больше, чем в южных. Максимальное содержание железа, как правило, наблюдается весной, когда воды рек обогащены органическими кислотами (Тихомиров, 2012).

Коэффициент биологического поглощения железа один из самых низких. Оно входит в группу так называемых элементов биологического захвата, а не накопления. В этом заключается его отличие от стронция, который относительно легко поглощается при строительстве карбонатной раковины моллюском. Железо обладает слабой или очень слабой степенью поглощения: кларк в живом веществе обычно не превышает  $1 \cdot 10^{-2}\%$ .

Что касается *марганца*, за счёт трёх различных степеней окисления (2+, 3+ и 4+) его поведение в разнообразных окислительно-восстановительных обстановках более сложное, чем у железа.  $Mn^{2+}$  - металл, аналогичный  $Fe^{2+}$ , образующий многочисленные соединения. Однако в кислой среде окислительный потенциал при переходе марганца от двухвалентного состояния к

четырёхвалентному будет выше, чем при аналогичном переходе железа в трёхвалентное состояние. А выпадение марганца в виде гидроокислов  $Mn(OH)_2$  происходит в более щелочных обстановках, нежели выпадение  $Fe(OH)_2$ . В итоге всё это делает  $Mn^{2+}$  активным мигрантом в более широко варьирующих условиях, в отличие от  $Fe^{2+}$ .  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  малоподвижны (Перельман, 2016).

При кларке в земной коре 0,1% основные породы на порядок богаче марганцем (0,2), чем кислые (0,06), а главные промышленные месторождения относятся к осадочному типу.

В речных водах марганец относится к группе микроэлементов, концентрации которых могут достигать 10-30 мкг/л. Металл находится в растворенной форме, преимущественно в составе комплексных соединений, или адсорбирован на поверхности взвешенных частиц. Наиболее эффективными переносчиками в растворённом состоянии являются органические кислоты. Тем не менее, содержание марганца, адсорбированного взвесью, обычно почти вдвое больше растворённого (Тихомиров, 2012).

Для живого вещества марганец является важным микроэлементом. Его кларк как биоэлемента составляет  $9 \cdot 10^{-3}\%$ . Известны организмы-накопители марганца, а его недостаток или избыток вызывают болезни растений и животных. Как и железо, марганец не накапливается, а лишь захватывается организмами. Коэффициент биологического поглощения при этом больше, чем у железа, но всё же меньше, чем у стронция (Перельман, 2016).

В таблице 3 приведены кларки описанных выше железа и марганца, а также для наглядности добавлен и стронций. Видно, что в глубоководных глинистых осадках происходит максимальное накопление как марганца, так и железа. Далее следуют глины и сланцы. А минимальное накопление наблюдается в карбонатных породах. Для стронция же, напротив, характерны повышенные концентрации в карбонатных образованиях и минимальные в песчаниках, где его на порядок меньше, чем марганца, которым песчаные породы также обеднены.

Таблица 3. Кларки Mn, Fe и Sr в осадочных породах и глубоководных осадках

Элемент	Осадочные породы			Глубоководные осадки	
	Глины и сланцы	Песчаники	Карбонатные породы	Известковые	Глинистые
<b>Mn</b>	0.067-0.085	0.04	0.04	0.10	0.67
<b>Fe</b>	3.33-4.80	2.80	0.86	0.90	6.50
<b>Sr</b>	0.03-0.045	0.002	0.061	0.20	0.018

Говоря о железе и марганце, также необходимо обратиться к их содержаниям в породах и реках на исследуемой территории. Концентрация железа в р. Белая <2,32 мг/л, а марганца <0,15 мг/л. В притоках эти значения, как правило, меньше. Содержания же в горных породах варьируют в зависимости от мест опробования и минеральных (особенно известковых) примесей, поэтому в таблице 4 (Абдрахманов, Попов, 2010), где представлены концентрации железа и марганца в Южно-Уральском регионе, указаны диапазоны от минимальных до максимальных найденных значений.

Таблица 4. Химический состав (масс.%) комплексов горных пород Южноуральского региона

Комплексы пород Южноуральской складчатой системы	Содержание, масс.%	
	Mn	Fe
Известняки и доломиты Западно-Уральской зоны	0.01-0.12	0.21-1.29
Глинистые породы Башкирского мегантиклинория	0.01-0.07	1.96-16.09
Глинистые сланцы и аргиллиты рифея	0.01-0.02	1.87-6.77
Слюдисто-кварцевые сланцы БМК	0.01-0.09	1.43-19.37
Кварциты БМК	0.01-0.03	0.44-2.20
Кристаллические сланцы БМК	0.01-0.67	0.02-23.34
Мрамора БМК	0.02-0.16	2.07-8.71
Вулканогенные породы машакской свиты	0.01-3.52	2.77-19.73
Примечание: БМК - Белорецкий метаморфический комплекс		

### 3.2.2. Поведение Sr, Fe, Mn в диагенезе карбонатов

Теперь, разобрав основы геохимии, биологической и гидрологической активностей железа, марганца и стронция, необходимо сказать о применении этих элементов при исследовании карбонатного вещества.

Представление о характере взаимодействия элементов с водным потоком, активность перехода в подвижную форму и способ переноса, даёт нам право судить о возможностях нахождения того или иного химического элемента в различных обстановках осадконакопления.

Коэффициент биологического поглощения чрезвычайно важная характеристика при работе с органогенными карбонатами. Необходимо понимать, насколько легко способен элемент входить в структуру живого вещества, в его органы или скелет. Биофильность вносит большой вклад в вариации концентраций химического элемента, что несомненно играет роль и для данной работы.

Наконец, непосредственно концентрации элементов и соотношения концентраций несут в себе важнейшую информацию не только об областях питания, что характеризует в первую

очередь сингенетичные обстановки осадконакопления, но и о постседиментационных преобразованиях карбонатного вещества. Диагенез карбонатов влечёт за собой изменения в химическом распределении микроэлементов, изменения в структуре индивидуальных карбонатных частиц, в текстуре сформированного осадка, а также трансформацию минеральной составляющей метастабильных карбонатов. Все эти изменения происходят в приповерхностных условиях с сопутствующими цементацией, уплотнением, стабилизацией метастабильного карбонатного материала для формирования плотного известняка (Brand, Veizer, 1980). К тому же, конечная трансформация зависит от соотношения вода/порода (то есть от открытости диагенетической системы) и от различий в химическом составе вод, где накапливается вещество, и диагенетических вод. В качестве последних как правило выступают метеорные воды (Brand, Veizer, 1981).

Взаимодействуя с карбонатным осадком, метеорные воды частично или полностью его растворяют, при этом обмениваясь различными примесными элементами, в том числе и железом, марганцем и стронцием. В итоге, переотлагаясь, вещество имеет уже другие характеристики, более равновесные с диагенетическими водами. Стронций, которым обогащен карбонатный материал, почти отсутствует в метеорных водах, тогда как марганец и железо, напротив, преобладают в них. Поэтому при достаточной открытости для протекания реакций растворения и переотложения вся система стремится уравновесить карбонаты с проникающими в них водами. Отсюда становится видно при исследовании как древних, так и современных карбонатных отложений, претерпели ли породы какие-либо диагенетические изменения и если да, то насколько интенсивные. Таким образом, отношение  $Sr/(Fe+Mn)$  в карбонатных породах – показатель диагенетических преобразований, обратный их интенсивности.

Несмотря на то, что подобные изучения химического состава карбонатов наиболее наглядны для морских образований вследствие большей контрастности содержаний химических элементов в морской и метеорной водах, аналогичные интерпретации возможны и для пресноводных образований, в том числе и для раковин моллюсков. Таким образом, учет и контроль степени диагенетического (постседиментационного) преобразования карбонатного материала раковин необходимы для правильности последующих интерпретаций изотопно-геохимических характеристик.

## 4. Методика проведения работ

В качестве носителей информации об изотопных характеристиках стронция в области питания р. Белая были выбраны карбонатные раковины современных моллюсков рода *Unio*. Все образцы были отобраны близ населённых пунктов вдоль р. Белая и её притоков.

Среди поставленных задач было проведение ряда аналитических исследований раковин: определение концентраций примесных элементов раковин (Sr, Fe, Mn), определение изотопного отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , а также рентгенофазовый и микрозондовый анализы.

### 4.1. Рентгенофазовый анализ

Для установления фазового состава изучаемых раковин был использован рентгенофазовый дифрактометрический анализатор ДРОН-1У (ИГГД РАН, аналитик Т.Л.Турченко). В качестве пробоподготовки карбонатная часть образца была истёрта до порошкообразного состояния и после нанесения тонким слоем на специальную таблетку помещалась в прибор, где облучалась рентгеновским излучением.

### 4.2. Микрозондовый анализ

Для микрозондового анализа были взяты несколько раковин как речного, так и морского происхождения, для сравнения их составов и поиска зональности по продольному и поперечному профилям. Работа выполнялась в ИГГД РАН на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6510LA с энергодисперсионным спектрометром JEOL JED-2200 (аналитик О.Л. Галанкина). Разрешающая способность анализатора 6 мкм. Предел обнаружения определяемых элементов 0.1%, а погрешность определения  $\pm 1\%$ .

### 4.3. Определение концентраций примесных элементов

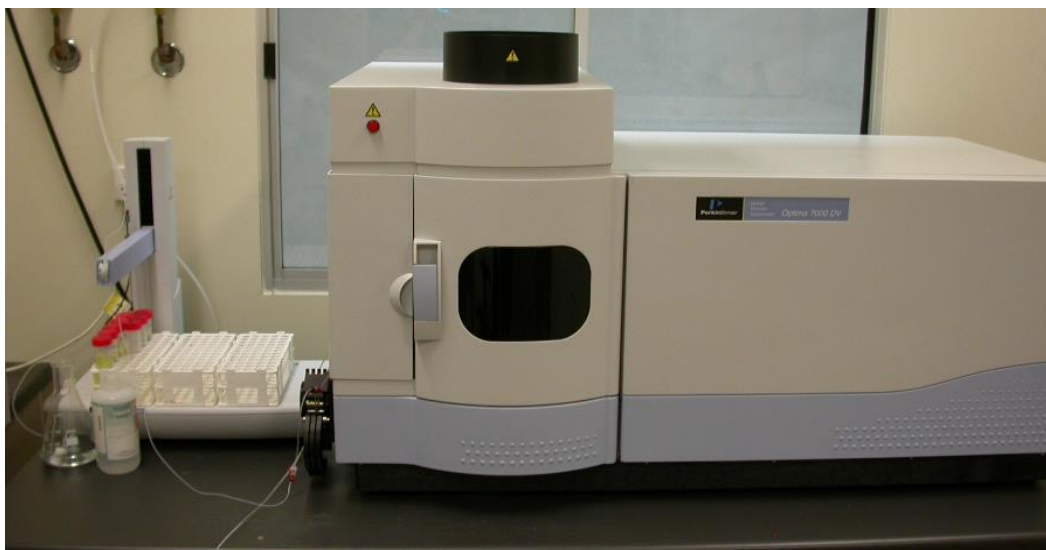
Для определения содержаний Sr, Fe и Mn был выбран атомно-эмиссионный метод (рис. 7). Пробоподготовка велась с истёртыми в порошок образцами без хитинового покрова. Бралась навески 0,05 г, которые затем растворялись в 10-20 мл в 0,5N азотной кислоте с нагревом без доведения до состояния кипения. Полученные растворы процеживались через фильтры (8-12 пор/мкм) в колбы объёмом 100 мл, где очищенной дистиллированной водой доводились до уровня риски.

Измерение концентраций химических элементов проводилось на атомно-эмиссионном спектрометре Shimadzu в пламени аргона (с использованием оборудования ресурсного центра



Научного парка МАСВ СПбГУ; аналитик О.В.Волина). Растворы ионизировались и по излучаемым при горении спектрам был определён химический состав образцов.

Стандартные образцы анализируемых элементов для калибровочных растворов приготовлены из мультикомпонентного стандарта MERCK в 0,1N HNO<sub>3</sub>. Диапазон калибровочных растворов: 0,001-500 мг/л. Спектральный анализ раствора образца проводился без разбавления. Средняя погрешность определения для всех измеряемых химических элементов не превышает 4-5%.



*Рис. 7. Атомно-эмиссионный спектрометр*

#### 4.4. Определение изотопного состава стронция

При обработке материала бралась замковая часть, как самая зрелая и толстая часть раковины. Хитиновый покров счищался наждачным инструментом, чтобы оставить лишь карбонатную составляющую. Навески около 0,02 г истёртых в ступке раковин растворялись в 0.5M соляной кислоте без нагревания. С помощью центрифугирования производилось дополнительное осаждение силикатных примесей, не удалённых ранее. Далее полученные растворы пропускались через ионообменные хроматографические колонки, где в качестве неподвижной фазы выступала эпоксидная смола (рис. 8).

Непосредственно изотопные измерения проводились на твердофазном термоионизационном масс-спектрометре Triton TI с контролем отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в образцах измерением стандартного образца SRM-987, равного 0.710275 (рис. 9). Среднее расхождение измеренных значений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  составляло 0.000004.

После предварительного прогрева в вакууме ренийевых лент на них были нанесены соли стронция, полученные при хроматографическом выделении. Ленты при нанесении

растворенной соли тут же прогревались для закрепления солей стронция. В масс-спектрометре пробы нагревались до 1200°C, далее ионизированные частицы разделялись в магнитном поле прибора и распределялись по массам для регистрации интенсивности каждого изотопа.

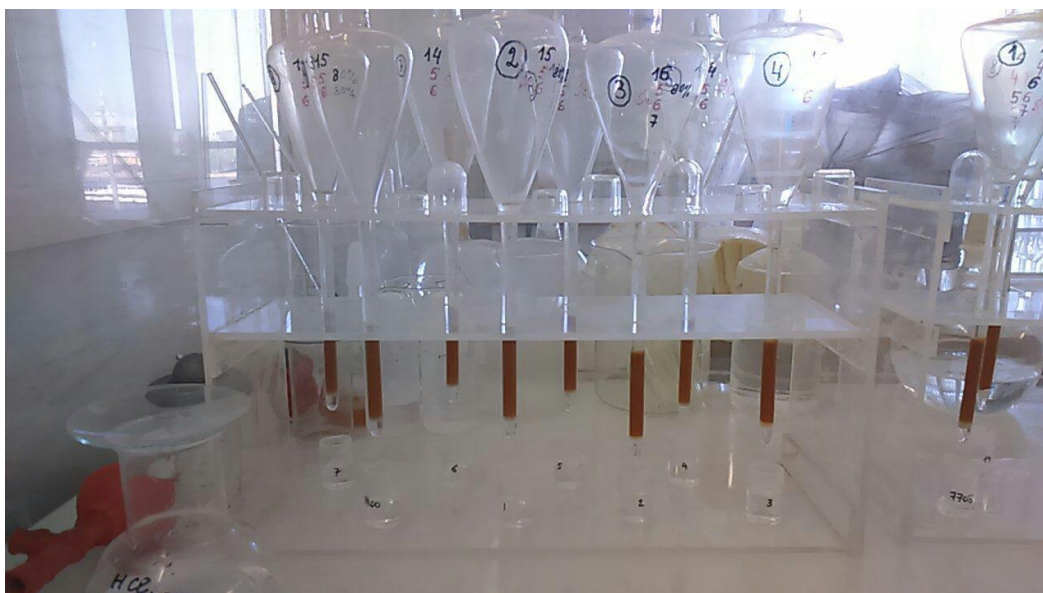


Рис. 8. Хроматографические колонки с эпоксидной смолой

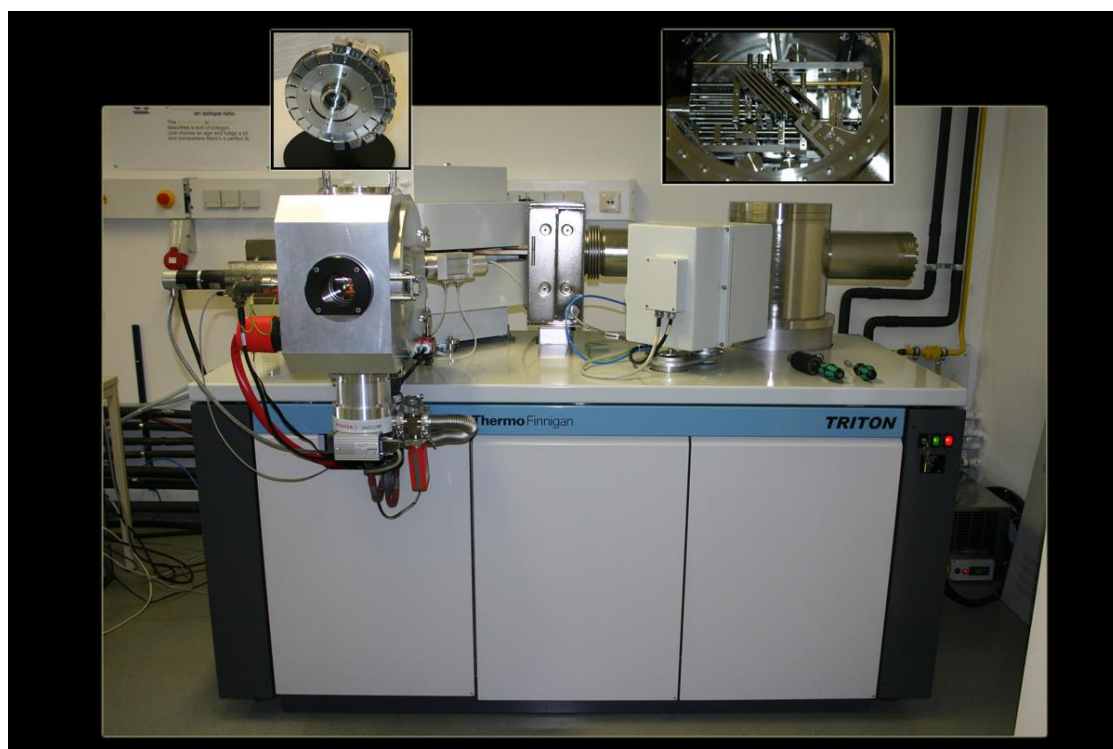


Рис. 9. Термо-ионизационный масс-спектрометр TRITON

## 5. Результаты

### 5.1. Рентгенофазовый анализ

Полученный спектр (рис. 9), интенсивность и распределение главных пиков (табл. 5) показали, что исследуемые раковины речных моллюсков современного возраста сложены карбонатной фазой – арагонитом.

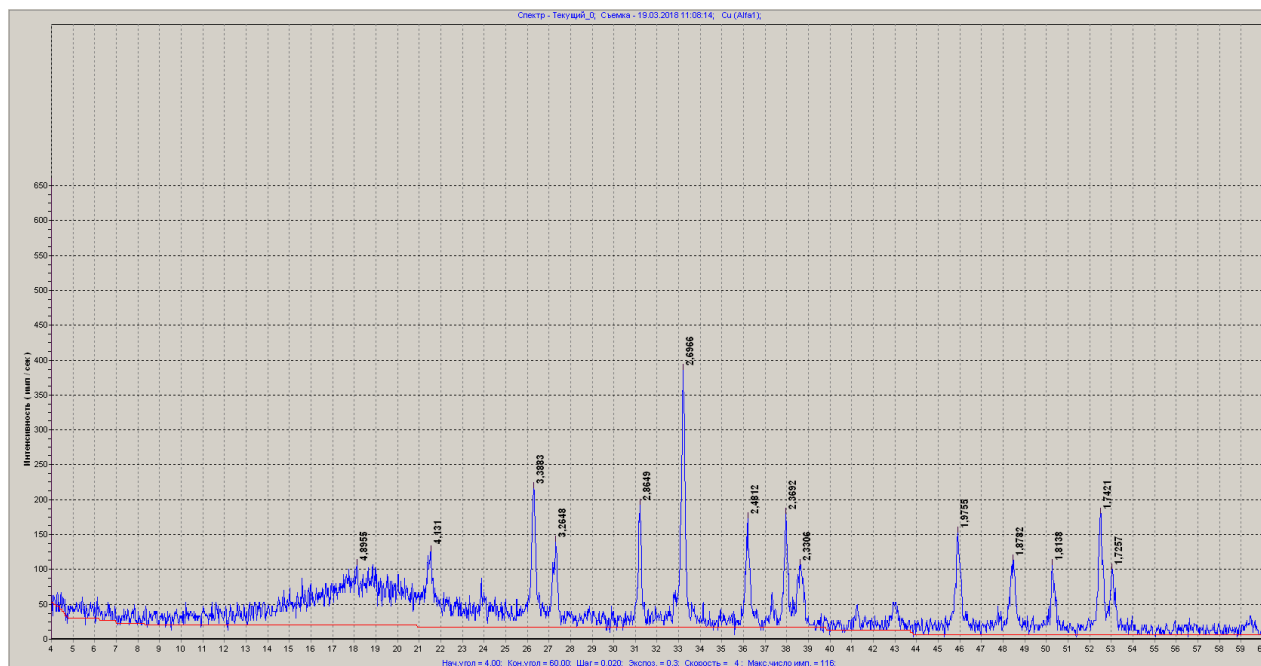


Рис. 10. Рентгеновский дифрактометрический спектр образца карбонатной раковины. Начальный угол = 4,00; конечный угол = 60,00; шаг = 0,020; экспозиция = 0,3; скорость = 4; максимальное число импульсов = 116. Cu(Alfa1).

Таблица 5. Межплоскостные расстояния (Å) и относительные интенсивности (%)

Межплоскостные расстояния (Å)	Относительная интенсивность, %
4.131	26
3.388	54
3.265	29
2.865	49
2.697	100
2.481	39
2.369	44
2.331	23
1.975	39
1.878	28
1.814	36
1.742	51
1.726	31

## 5.2. Микронзондовый анализ

Предполагалось, что в строении раковин может быть обнаружена химическая зональность концентраций таких элементов, как стронций, железо и марганец. Однако такой зональности обнаружено не было ни в морском образце, ни в речном. Единственное различие, которое удалось обнаружить – это большее (почти в 2 раза) обогащение морского образца натрием в сравнении с речным (табл. 6). В карбонате речных раковин отсутствует хлор, а в морских его содержание достигает 0,1-0,2%. В целом же обе раковины сложены практически чистейшим карбонатом кальция.

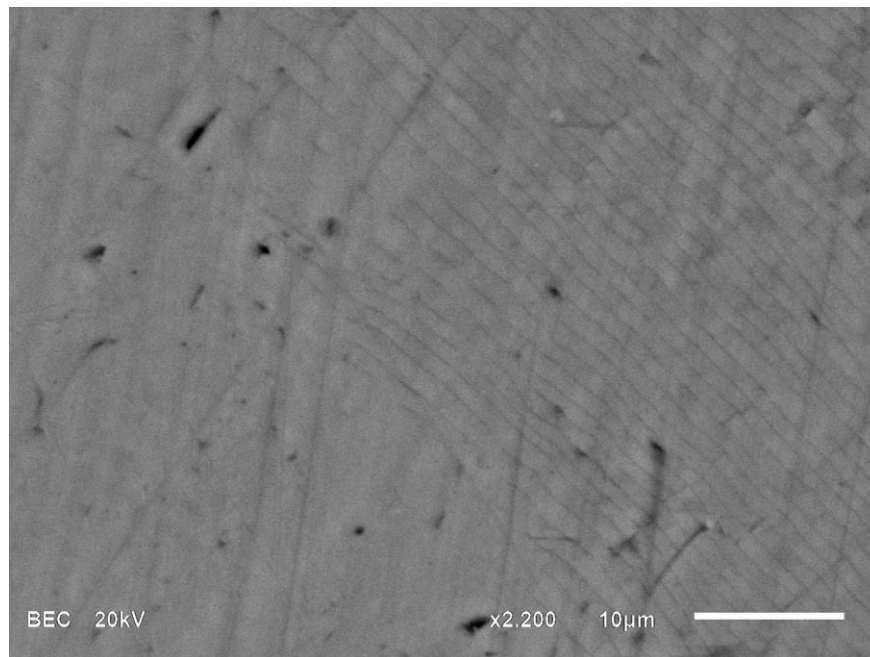
На сканирующем электронном микроскопе были получены изображения различий в составе по профилям раковин, а также изображения их поверхности. Здесь мы можем наблюдать структурную зональность, связанную с ростом раковины – кольца роста (рис. 11). Такие кольца перемежаются (разделены) органическим веществом – белком конхиолином-, обволакивающим арагонитовые наросты раковины, что способствует чередованию светлых и тёмных участков на полученных изображениях.

Кроме того, в структуре раковин были обнаружены участки, напоминающие бесформенные пятна, более светлые относительно основного сложения. Вероятно, здесь проявляется некоторое различие в составе раковины в различных её участках, не установленное вследствие низкого предела чувствительности прибора, однако отнести это к зональности нельзя (рис. 12). В ходе изучения не обнаружено следов диагенетической перекристаллизации.

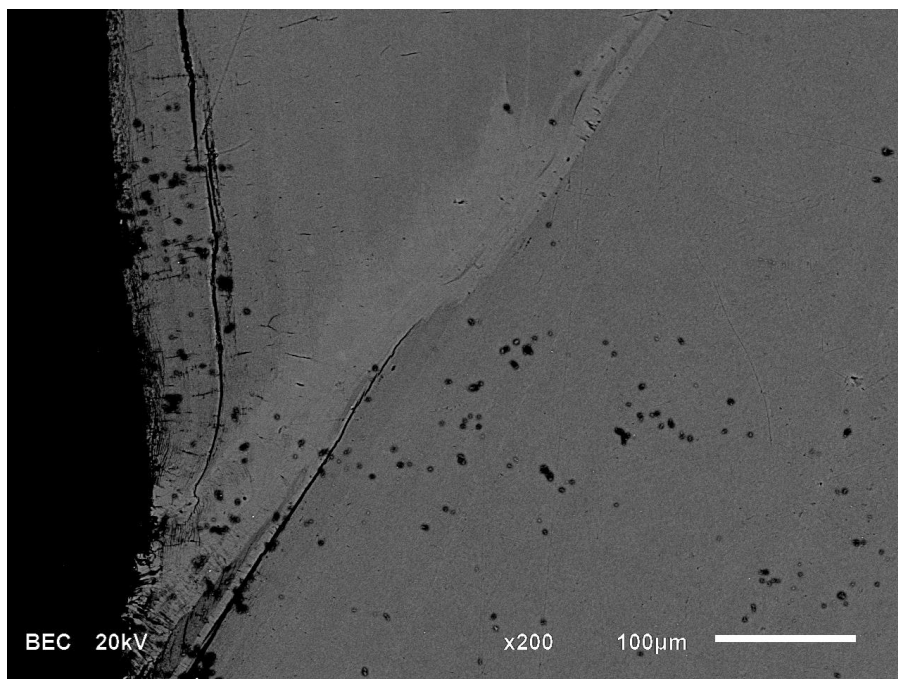
Таблица 6. Состав карбонатных раковин (масс. %) без учёта карбонат-иона

Образец	CaO, %	Na <sub>2</sub> O, %	Cl, %	SO <sub>3</sub> , %	Общее, %
Речной	52.9	0	0	0	52.9
Речной	56.1	0.4	0	0	56.5
Речной	56.9	0	0	0	56.9
Речной	59.9	0	0	0	59.9
Речной	60.7	0.3	0	0	61.0
Речной	60.4	0.5	0	0	60.9
Речной	61.4	0.1	0	0	61.5
Речной	61.7	0	0	0	61.7
Речной	50.1	0.2	0	0	50.3
Речной	51.5	0.4	0	0	51.9
Речной	53.2	0.3	0	0	53.5
Речной	52.6	0.2	0	0	52.8
Речной	52.8	0.3	0	0	53.1
Речной	52.2	0.3	0	0	52.5
Речной	99.4	0.6	0	0	100.0
Речной	99.5	0.5	0	0	100.0
Речной	99.3	0.7	0	0	100.0
Речной	99.4	0.6	0	0	100.0
Речной	99.6	0.4	0	0	100.0
Речной	51.5	0.3	0	0	51.8
Речной	48.7	0.1	0	0.7	49.8

Речной	51.9	0	0	0	51.9
Речной	51.8	0.4	0	0	52.2
Речной	48.1	0.1	0	0.5	48.7
Речной	49.3	0.4	0	0.6	50.3
Морской	58.5	0.7	0	0	59.2
Морской	58.6	0.6	0.2	0.3	59.7
Морской	60.1	0.4	0.1	0.1	60.7
Морской	58.9	0.4	0	0	59.3
Морской	57.3	0.7	0	0.3	58.3
Морской	57.0	0.9	0.1	0	58.0



*Рис. 11. Кольца роста в карбонатной раковине речного генезиса, переходящие в массивную текстуру арагонита*



*Рис. 12. Структурно-химические изменения в раковине речного генезиса*

### 5.3. Атомно-эмиссионный анализ

В результате спектрального атомно-эмиссионного анализа были определены концентрации важных для данной работы химических элементов - стронция, железа и марганца – в 20 образцах (табл. 7), которые были отобраны как с главного русла р. Белая, так и с её притоков (рис.13).

Таблица 7. Содержания марганца, железа и стронция (мкг/г) по результатам атомно-эмиссионного анализа

Река	Mn, мкг/г	Fe, мкг/г	Sr, мкг/г
Белая	240	20	210
Белая	250	10	200
Белая	170	9	180
Белая	170	11	220
Белая	330	20	190
Белая	160	15	460
Белая	120	45	500
Белая	240	15	510
Ашкадар	280	13	1200
Ашкадар	230	18	1060
Уршак	260	20	780
Дёма	250	19	1100
Сюнь	250	20	830
Юрюзань	250	11	240
Юрюзань	150	15	280
Большой Ик	170	20	270
Ик	80	17	450
Ай	110	12	270
Ай	390	6	760
Сим	170	9	330

В образцах раковин, отобранных вдоль русла р. Белая, содержание марганца изменяется от 120 до 334 мкг/г, а среднее значение равно 214 мкг/г. По притокам содержание марганца варьирует от 89 до 395 мкг/г, а среднее – 220 мкг/г. В целом же, концентрации марганца изменяется от 89 до 395 мкг/г (в среднем 218 мкг/г), что совпадает с показателями притоков.

Железо, которым раковины оказались наименее обогащены, варьирует в образцах из р. Белая от 9 до 45, в среднем – 19 мкг/г. По притокам: от 6 до 28, среднее – 16 мкг/г. По всей площади пробоотбора: от 6 до 45, среднее – 17 мкг/г.

Наконец, стронций, показывающий наибольшие концентрации в раковинах, вдоль течения р. Белая изменяется в пределах от 185 до 519 мкг/г, а среднее его содержание здесь –

312 мкг/г. Значения, полученные вдоль притоков, меняются от 244 до 1204 с средним – 635 мкг/г. По всему опробованному бассейну: 185-1204, среднее – 506 мкг/г.

Концентрации Mn и Fe практически не зависят от места отбора образцов. В отличие от этого, содержание Sr демонстрирует латеральную изменчивость. Наибольшие концентрации этого элемента принадлежат раковинам нижнего течения и притоков.

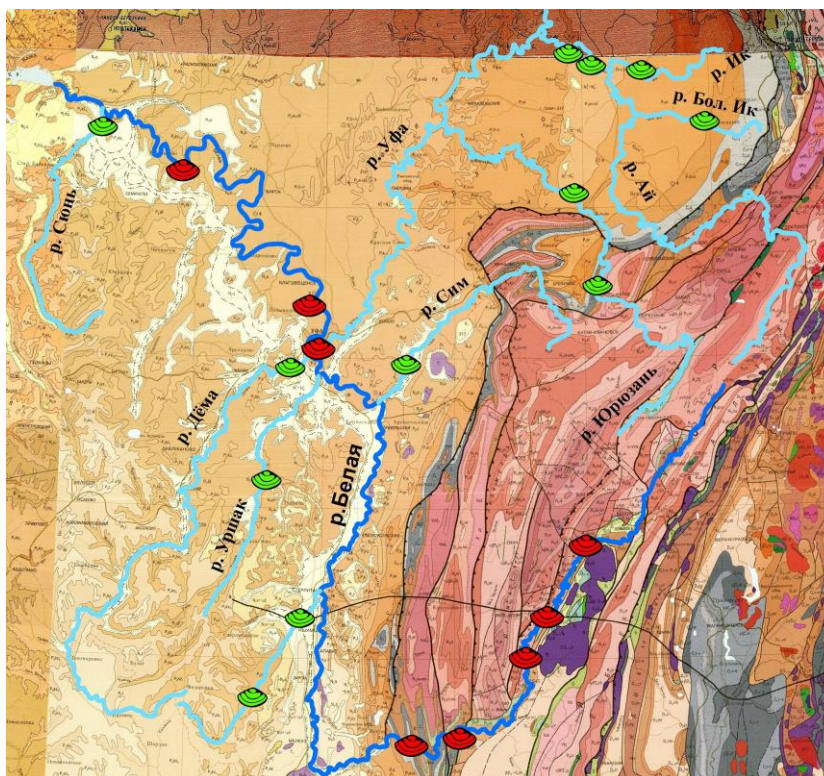


Рис. 13. Карта отбора образцов для атомно-эмиссионного анализа. Красным цветом показаны образцы, отобранные с русла р. Белая, зелёным – отобранные с её притоков. Масштаб 1:2150000

#### 5.4. Изотопный состав стронция

Результат изотопного масс-спектрометрического анализа 21-го образца представлен в таблице 8. Карта пробоотбора показана на рисунке 14.

Из таблицы видно, что вдоль русла р. Белая отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в раковинах меняется в пределах 0,7079-0,7125, а среднее значение этого показателя – 0,7103. Вдоль притоков изотопное отношение изменяется от 0,7076 до 0,7097, в среднем – 0,7083. Общая водосборная площадь, на которой были отобраны образцы для анализа, показывает вариации  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  от 0,7076 до 0,7125 с средним значением отношения – 0,7092.

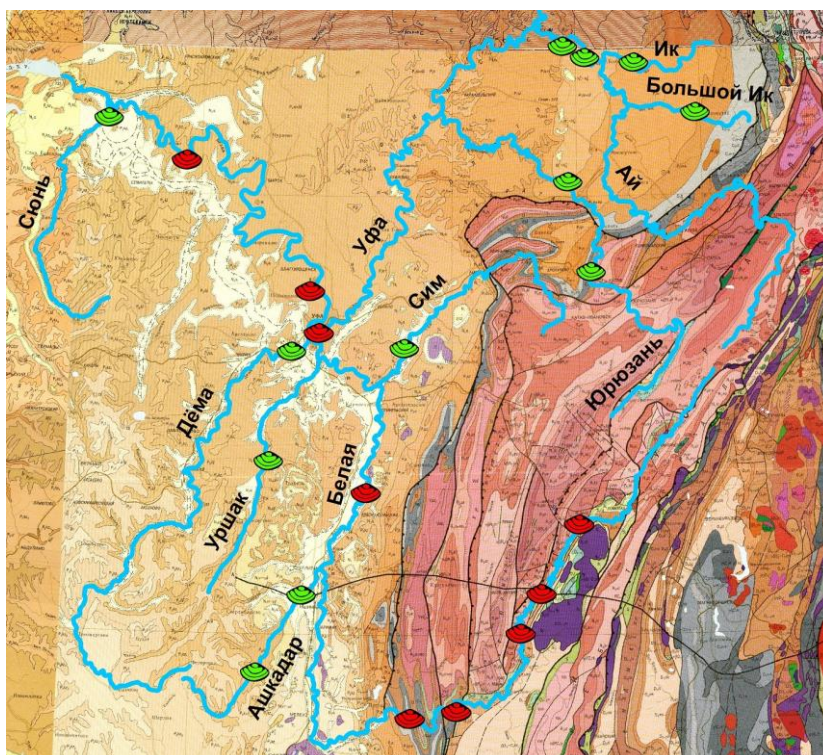


Рис. 14. Карта отбора образцов для изотопного анализа. Красным цветом показаны образцы, отобранные с русла р. Белая, зелёным – отобранные с её притоков. Масштаб 1:2150000

Таблица 8. Отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в образцах раковин

Река	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Белая	0.7123
Белая	0.7122
Белая	0.7125
Белая	0.7117
Белая	0.7116
Белая	0.7086
Белая	0.7081
Белая	0.7079
Белая	0.7079
Ашкадар	0.7078
Ашкадар	0.7080
Уршак	0.7078
Дёма	0.7076
Сюнь	0.7077
Юрюзань	0.7095
Юрюзань	0.7097
Большой Ик	0.7087
Ик	0.7084
Ай	0.7083
Ай	0.7081
Сим	0.7083



## 6. Обсуждения и выводы

Все отобранные образцы не подвергались диагенетическим преобразованиям в силу современного возраста, а также не было обнаружено нарушения первичной ростовой зональности раковины моллюска. Это позволяет, считать все полученные изотопно-геохимические результаты исследования для интерпретации условий среды обитания моллюсков.

Как было описано выше, в результате рентгенофазового анализа было установлено, что минеральной фазой, слагающей раковины, является арагонит. То, что из трёх возможных фаз – кальцит, арагонит и ватерит – главенствующей оказалась именно эта, немаловажно, поскольку структура арагонита наиболее благоприятна для захвата примесных элементов, что даёт раковине способность наиболее достоверно отражать состав среды обитания.

Говоря об интерпретации данных, полученных с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии, стоит сделать упор не только на непосредственно концентрации стронция, марганца и железа, но и на их соотношения. Для этого мы сравним исследуемые 20-ти образцов из русла р. Белая и её притоков с морскими представителями типа моллюсков, также строящих карбонатные раковины (рис. 15). Данные для морских образцов были взяты из работы Кузнецова и др., 2012. Чёрное море на рисунке 15 выделено как своего рода переходный бассейн между нормально солёными морскими и пресноводными речными обстановками. Из рисунка видно, что морские раковины резко обогащены стронцием по сравнению с речными, которые в свою очередь обогащены марганцем и обеднены стронцием. Такое распределение изученных химических элементов позволяет различать раковины морских и речных континентальных обстановок.

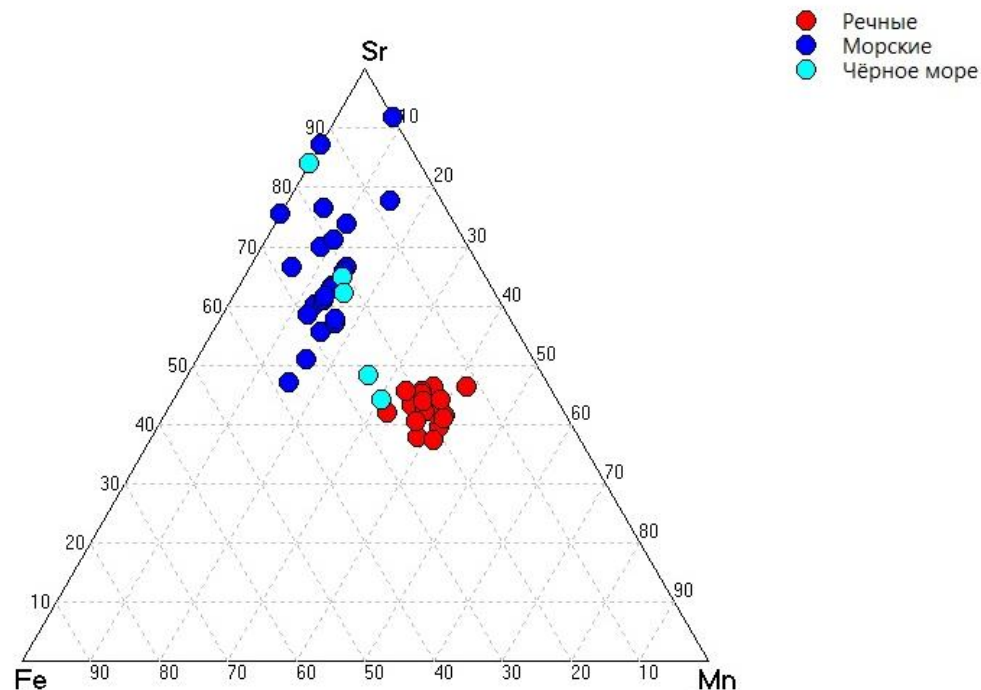


Рис. 15. Треугольная диаграмма сравнения речных и морских карбонатных раковин по стронцию, марганцу и железу

Переходя к собственно исследуемым образцам из бассейна р. Белая, рассмотрим сначала аналогичную треугольную диаграмму только для русла Белой, без притоков (рис. 16). Хорошо видно, что для всех восьми проанализированных образцов при смене суббассейнов от горного до равнинного происходит постепенное обогащение стронцием на фоне обеднения марганцем. По железу же никаких закономерностей обнаружено не было.

Добавив к рассмотренным образцам двенадцать раковин из притоков реки Белая, увидим, что для них работает та же закономерность: увеличение содержания стронция и уменьшения содержания марганца при переходе речных вод на отложения платформы (рис. 17). Это хорошо видно на примере реки Юрюзань, берущей своё начало, как и Белая, на породах складчатой Уральской области и постепенно спускающейся к платформенным осадочным породам.

Таким образом, по мере удаления от комплексов пород, слагающих Южноуральскую складчатую область, наблюдается уменьшение их влияния на химический состав среды обитания раковин. Наоборот, при смещении на платформу наблюдается увеличение роли осадочных пород платформенного чехла, богатых стронцием и бедных марганцем. Эта связь будет продемонстрирована и далее на примере полученных изотопных данных.

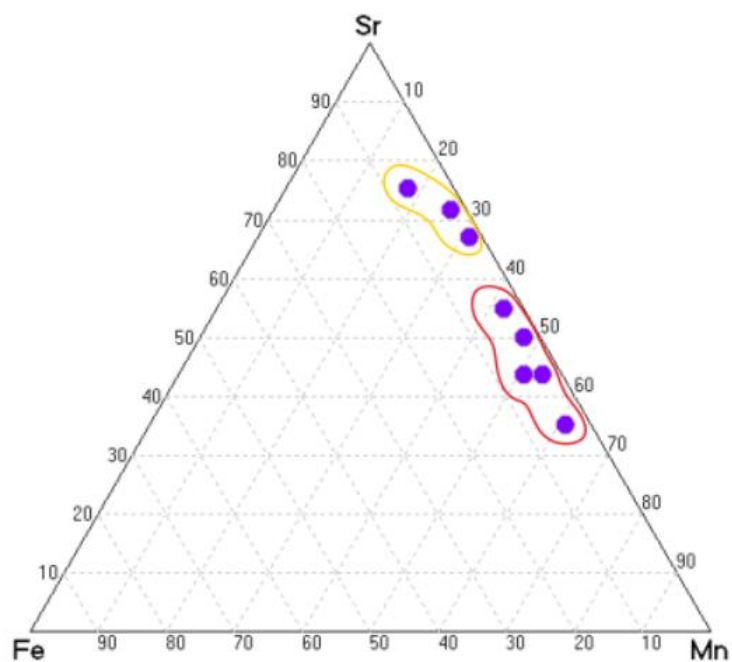


Рис. 16. Треугольная диаграмма концентраций стронция, железа и марганца в образцах раковин из русла р. Белая. Жёлтой линией обведены образцы равнинного суббассейна, красной – горного

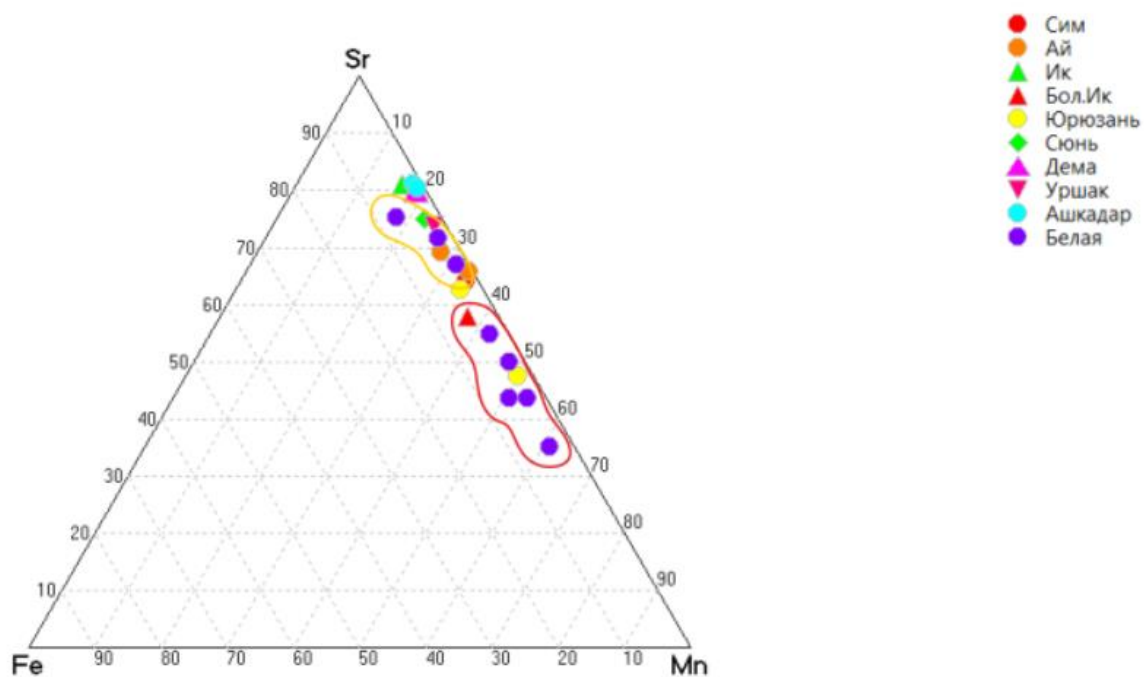


Рис. 17. Треугольная диаграмма концентраций стронция, железа и марганца в образцах раковин из русла р. Белая и её притоков. Жёлтой линией обведены образцы равнинного суббассейна, красной – горного

Отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в девяти образцах, отобранных из русла р. Белая, также хорошо коррелируют с петрографическим наполнением области размыва горных пород. В горной части наблюдаются высокие значения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  - около 0,7200, что объясняется обилием материала метаморфических и древних докембрийских пород, поступающего в реки. При перемещении к переходному и равнинному суббассейнам, доля этих пород резко уменьшается, а осадочных толщ передового прогиба и платформы – возрастает, что в значительной степени снижает значения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  до примерно 0,7080 (рис. 18).



Рис. 18. График изменения отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  вдоль русла р. Белая

Более того, сравнив Sr-изотопные данные с концентрацией стронция, можно увидеть, что зависимость их абсолютно обратная (рис. 19). Если график изменения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  буквально повторяет профиль реки Белая от её истока и до устья, то концентрация, напротив, резко повышается при выходе на платформенные отложения. Это связано со сменой доли различных типов размываемых горных пород.

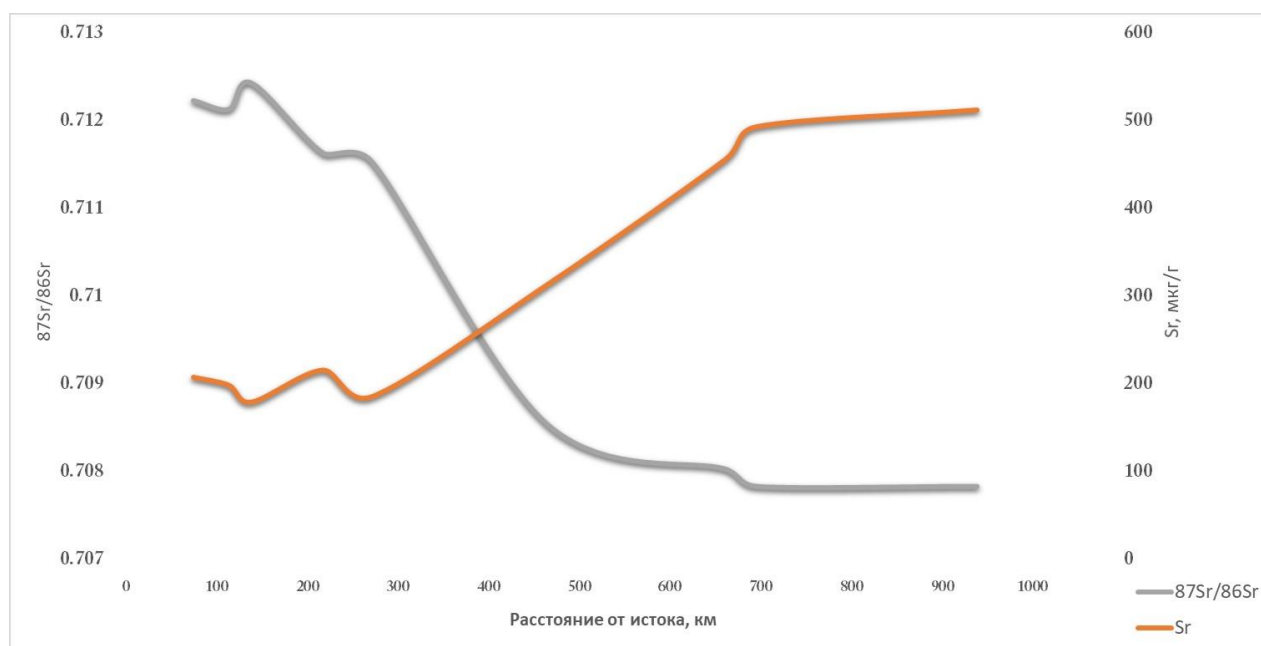


Рис. 19. Сравнение отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и изменения концентрации Sr (мкг/г) вдоль русла р. Белая

Для наглядности, исходя из комплексов пород, сменяющихся по течению реки Белая, описанных в главе 1, была составлена таблица соответствия типов размываемых горных пород, встречающихся по течению до точек пробоотбора, с полученными результатами изотопного и химического анализов (табл. 9). Здесь снова стоит отметить важность доли материала, привносимого в речной поток теми или иными комплексами. Из таблицы 9 видно, что карбонатные породы, играющие ведущую роль в геохимии стронция, встречаются на протяжении всего течения реки. Однако очевидно, что в истоках Белой, в структурах Уральской складчатой области, преобладают не карбонатные, а метаморфические горные породы, такие как различные метапелиты и сланцы. Далее, при приближении русла к передовому прогибу, главенствующая роль постепенно переходит к осадочным комплексам пермских карбонатов и сульфатов (гипсы и ангидриты), хотя вклад более древних кристаллических пород всё ещё велик. Наконец, на площади, сложенной уже практически исключительно осадочными породами Восточно-Европейской платформы, изотопное отношение и концентрации стронция в водах зависят в первую очередь от упомянутых карбонатных и сульфатных отложений, где их вклад в изотопно-геохимические характеристики среды становится максимальным.

Таблица 9. Типы размываемых горных пород, встречающихся по течению до точек пробоотбора, и результаты изотопного и химического анализов

№	Населённый пункт	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Sr, мкг/г	Песчаники Глины	Карбонаты	Метапелиты Сланцы	Эффузивы Ультрамафиты	Гипсы Ангидриты
<b>Горный суббассейн</b>								
1	Азнагулово	0.7123	210					
2	Кага	0.7122	200					
3	Мурадымово	0.7125	180					
4	Кутаново	0.7117	220					
5	Акаваз	0.7116	190					
<b>Переходный суббассейн</b>								
6	Шареево	0.7086	-					
<b>Равнинный суббассейн</b>								
7	Уфа	0.7081	460					
8	Горново	0.7079	500					
9	Дюртюли	0.7079	510					

Таким образом, можем сделать вывод, что петрографическое наполнение области сноса напрямую влияет на изотопно-геохимические параметры исследуемых карбонатных раковин перловиц и, соответственно, речной воды. При отсутствии диагенетических преобразований такие исследования могут быть применимы к ископаемым раковинам как данного вида моллюсков в Южно-Уральском регионе, так раковинам других видов для восстановления петрофонда палеообластей питания древних русел рек.

## Заключение

В ходе проделанной работы был проведён изотопно-геохимический анализ карбонатных раковин современных моллюсков вида *Unio*, отобранных в бассейне реки Белая и её притоков с целью установления связей изменения изотопно-геохимических параметров раковин с петрографическим фоном бассейна:

- Анализ геологических карт Южно-Уральского региона позволил рассмотреть как тектонические структуры, характеризующие площадь водосбора р. Белая, так и типы дренируемых пород вдоль всего русла Белой;
- Определен минеральный состав карбонатной фазы, слагающей раковины. По результатам рентгенофазового анализа, что раковина сложена арагонитом;
- Обнаружена первичная ростовая зональность, которая могла образоваться в ходе наращивания раковины моллюском. Однако в ходе микрозондового анализа не было обнаружено постседиментационного нарушения зон роста и геохимической зональности, что говорит о гомогенном строении раковины и отсутствии диагенетической перекристаллизации;
- Определены концентрации примесных (Mn, Fe и Sr) элементов в раковинах моллюсков, отобранных как в русле р. Белая, так и с большинства её главных притоков. Несмотря на то, что по изменению концентрации железа закономерностей не наблюдается, полученные данные демонстрируют изменение стронций-марганцевого отношения в сторону обогащения стронцием при переходе от горного к равнинному типу суббассейнов. Это говорит об увеличивающейся роли карбонатно-сульфатных осадочных пород платформы и уменьшающейся роли метаморфитов складчатой области вдоль русла рек.
- Определен изотопный состав стронция в изученных раковинах в бассейнах р. Белая. В ходе этого исследования была подтверждена закономерная изменчивость роли размываемых пород, что было обнаружено при анализе концентрации стронция и марганца. Изотопное отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  максимально в верховьях Белой (0,720), где она протекает по кристаллическим породам Башкирского мегантиклинория. Это отношение резко уменьшается (до 0,708) при выходе речных вод на платформенные отложения, что также обусловлено вкладом пермских карбонатов и сульфатов.

Интерпретируя совокупность геолого-геохимических данных, можно сделать вывод, что карбонатные раковины современных перловиц сохраняют и отражают изотопно-

геохимическую обстановку среды их обитания. Эти характеристики строго зависят от петрографического состава области сноса и от доли поступающего в речные воды материала, поставляемого определённым типом размываемых горных пород. В то же время, при условии достаточной сохранности ископаемых аналогов раковин перловиц, отсутствия диагенетических преобразований, данный вид исследований пригоден для оценки и реконструкции областей питания Южно-Уральского региона в геологическом прошлом.

Автор благодарен Т.Л.Турченко за помощь в проведении рентгенофазового анализа, О.Л.Галанкиной – при электронно-микроскопическом исследовании, О.В.Волиной – за определение химического состава образцов на базе ресурсного центра Научного парка Методы анализа состава вещества МАСВ СПбГУ.



## Список литературы

1. Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г. Геохимия и формирование подземных вод Южного Урала // Уфа, изд. «Гилем», 2010. – 419 с.
2. Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М. Изотопный состав Sr в водах Мирового океана, окраинных и внутренних морях: возможности и ограничения Sr-изотопной хемотратиграфии // Стратиграфия. Геологическая корреляция, 2012. Т. 20. № 6. С. 3-19.
3. Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Маслов А.В., Горохов И.М., Прасолов Э.М., Крупенин М.Т., Кислова И.В. Sr- и С-изотопная хемотратиграфия типового разреза верхнего рифея (Южный Урал): новые данные // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2006. Т. 14. № 6. С. 25-53.
4. Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В., Семихатов М.А., Горохов И.М., Каурова О.К., Крупенин М.Т., Васильева И.М., Гороховский Б.М., Маслов А.В. Sr изотопная характеристика и Pb-Pb возраст карбонатных пород саткинской свиты, нижнерифейская бурзянская серия Южного Урала // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2008. Т. 16. № 2. С.16-34.
5. Осипова М.Е. История изучения плиоцен-четвертичных отложений и малакофауны Южноуральского региона // Геологический сборник. № 9. 2011. С. 95-99.
6. Перельман А.И. Геохимия: Учебник. Изд. 3-е. – М.: ЛЕНАНД, 2016. – 544 с.
7. Пузаченко А.Ю., Данукалова Г.А., Морозова Е.М. Изменчивость раковин видов семейства Unionidae из бассейна реки Белая (Южноуральский регион) // Зоологический журнал, 2007. Т. 86. № 9. С. 1-12.
8. Рябчикова Э.Д., Рычкова И.В. Палеонтология: учебное пособие. Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 136 с.
9. Тихомиров В.В. Основы гидрогеохимии, ч. III: Формирование состава подземных вод // Санкт-Петербургский государственный университет, 2012.
10. Фор Г. Основы изотопной геологии: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 590 с., ил.
11. Юдович Я.Э., Майдль Т.В., Иванова Т.И. Геохимия стронция в карбонатных отложениях (в связи с проблемой геохимической диагностики рифов). Ленинград, «Наука», 1980. 152 с.
12. Brand U., Morrison J.O., Brand N., Brand E. Isotopic variation in the shells of recent marine invertebrates from the Canadian Pacific coast // Chemical Geology (Isotope Geoscience Section), 1987. № 65. P. 137-145.

13. Brand U., Veizer J. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system – 1: Trace elements // *Journal of Sedimentary Petrology*, 1980. V. 50. № 4. P. 1219-1236.
14. Brand U., Veizer J. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system – 2: Stable isotopes // *Journal of Sedimentary Petrology*, 1981. V. 51. № 3. P. 987-997.
15. *Goldstein S.J., Jacobsen S.B.* Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications for crustal evolution // *Earth Planet. Sci. Letters*. 1988. V. 87. № 3. P. 249-265.
16. Fisher R.S., Stueber A.M. Strontium isotopes in selected streams within the Susquehanna river basin // *Water resources research*, 1976. V. 12. № 5. P. 1061-1068.
17. *Wadleigh M.A., Veizer J., Brooks C.* Strontium and its isotopes in Canadian rivers: Fluxes and global implications // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1985. V. 49. № 8. P. 1727-1736.
18. <http://bse.uaio.ru/BSE/bse30.htm> – Большая советская энциклопедия, 3-е издание.
19. <http://www.vsegei.ru> – Схема тектонического районирования, лист N 40(41). – Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского.
20. <http://water-rf.ru/> - Научно-популярная энциклопедия «Вода России».
21. <https://ru.wikipedia.org>
22. <http://www.ecosystema.ru/08nature/w-invert/068ps.htm>
23. [http://www.scientificlife.ru/publ/stroncij/nakhozhdenie\\_stroncija\\_v\\_prirode/14-1-0-297](http://www.scientificlife.ru/publ/stroncij/nakhozhdenie_stroncija_v_prirode/14-1-0-297)