

*Alkaz V. G.*

## **Earthquake hazard assessment for the Republic of Moldova**

*In the framework of investigation the deductive probabilistic approach of hazard assessment has been applied to the Moldova Republic territory for reviewing the present seismic zoning. The main results presented in this paper are the MSK-intensity and PGA-acceleration maps for 500, 1000 and 10 000 years return periods.*

### **1. Introduction**

The Republic of Moldova suffers heavy damage and losses as a consequence of the intermediate depth earthquakes sources located in Vrancea zone, Romania. As it is known, the design and implementation of expensive measures to providing seismic resistance of buildings and structures is performed on the basis of maps of seismic hazard.

The general characteristic of seismic risk of a certain territory is usually represented by a seismic zoning map.

Soon before 1991 the territory of the Republic of Moldova was the integral part of the former Soviet Union. Naturally its seismic zoning was done within the framework of all-union methodology and zoning map. One of the first maps of seismic zoning of the territory of USSR, based on vast for that time seismological and geological data, was compiled by the Institute of Earth Physics of the Academy of Sciences of USSR in 1957. According to that map, South-Western part of Moldova, near the boarder with Romania, was referred to seismic intensity VIII, the rest of the territory – to VII-degree zone. During the compilation of the next generation of the map CP-69, new instrumental data, from the country and neighboring states were used together with macroseismic data and the results of detailed geological investigation of the region, particularly of tectonics. That allowed introduction of certain corrections into the previous map of seismic zoning – for the Northern and North-Eastern territory of Moldova where seismic level was reduced down to 6 degrees.

The map of seismic zoning CP-78 code became a new era for seismology of that time. That was, first of all, due to number of methods for quantitative evaluation of seismic hazard, introduction of probabilistic methods for long-term forecast and emphasize on quantitative characteristics of seismic ground motion for the purposes of seismic design. It should be mentioned, that even though this map was designed as a general map, it was in fact not exactly the one, because it was compiled in fragments, in different regions, according to different methodology and on the basis of different seismological and geological data.

The core elements of methodology used during design of map CP-78 code, common for all seismically active regions of the former USSR, were the following:

- selection of seismically active zones;
- compilation of earthquake catalogues;
- evaluation of seismic intensity and quantitative parameters of the soil;
- elaboration of geological criteria of seismicity;
- analysis of deep soil structure and seismicity;

- evaluation of parameters of seismic regime;
- assessment of maximum possible earthquakes and seismic intensity;
- evaluation of seismic hazard.

In function of certain seismological conditions of the regions of the former USSR, availability and richness of instrumental earthquake catalogues, the complete set of seismological investigations was carried out. Such, seismic zoning of the territory of Moldova in frame of the map CP-78 was based on four main methodological elements: macroseismic data, historical and instrumental catalogues, geological-geophysical, and first of all tectonic investigations, evaluation of parameters of seismic regime, including analysis of maximal possible earthquake, and calculation of seismic intensity according to methodology suggested by Y.V.Riznichenko [1]. The map of seismic zoning of the territory of the Republic of Moldova CP-78 still is the code document. The map includes isolines of seismic intensity 6, 7 и 8 degrees according to scale GOST (or close to it scale MSK-64). The zone with 8-degrees intensity covers South-West of the Republic of Moldova and includes the territory of the cities Cahul, Cantemir, Vulcanesti, etc.; 7-degree intensity zone covers the majority of the country, while 6-degree intensity zone has about 40 km width and covers the eastern part of the country.

More than twenty years have passed since the existing map of seismic zoning of Moldova Republic territory was elaborated. Currently, this map of seismic hazard in terms of shaking intensity is old as well as from the methodological point of view, as from the point of view of utilisation of new information obtained by macroseismic investigations and instrumental measurements. Along with that, it do not correspond to the future European standards (Eurocode 8), based on the definition of seismic motion provided following a probabilistic seismic hazard assessment (PSHA).

It should be stressed, that assessment of seismic hazard for Vrancea region was done by different researchers. Such, as a result of comprehensive investigations done during 1991-1997 under the leadership of Russian Academy of Sciences [2] the new set of OCP -97 maps was created. The set of maps for general seismic zoning OCP-97 was designed using completely new methodological basis taking into account the latest advances in the field of seismology and zoning of seismic hazard. The OCP -97 concept includes [2]:

- Maximal possible magnitude of earthquakes considering structural and dynamical uniformity of geophysical media and seismic processes taking place in it, and as a result - dimensions, mechanical properties and intensity of geological blocks interaction;
- The principle of two-stages in the assessment of seismic hazard, based on creation of two linked models for prediction – the model of the appearance of seismic zones (VOZ) and models of seismic effects (MSE);
- Probabilistic-deterministic approach for the analysis of input and output data and probabilistic assessment of seismic hazard and seismic zoning.

The principal difference between new methodology and old ones for seismic zoning (including from modern international methods) is representation of seismic foci by continuous (and not point) sources of earthquakes used during all stages of assessment for OCP – 97 from identification of seismically active structures and spatial distribution of focal areas of different magnitudes till evaluation of seismic intensity at the site.

Romanian researchers in 1999 [3] also published the results of probabilistic seismic hazard assessment for the whole region, including the Republic of Moldova. For seismic hazard assessment only the data for intermediate-depth seismic events from Vrancea were used; the attenuation functions based on instrumental records were used.

In 1997 the Global Seismic Hazard Assessment Center 3 has published the results of seismic hazard assessment for Central, Northern and Eastern Europe [4]. To minimize the mistakes at the first stage the assessment was done considering macroseismic intensity as a parameter of ground motion. The final map was compiled with the help of results from several regional centers, including Regional Center 3 [4]. The original estimates of seismic intensity were converted into "Peak Ground Accelerations" using empirical relations, which authors, unfortunately, make no reference to. The authors also mention "for Ukraine, Moldova and Romania the certain work was done to approve the estimates in trans-boundary areas".

Comparing these three maps of seismic hazard, it is possible to notice incompatibility of forms of the isolines and values of the expected intensity. Such scatter of estimates proves necessity of a new seismic zoning for the territory of the region with careful selection, analysis of primary data and interpretation of the results. Such approach is justified, as practically all above mentioned authors say that their results could not substitute national and local investigations, while given maps could not substitute maps of seismic zoning of certain territories.

## 2. Data and Methodology

The earthquake hazard of Moldova Republic territory has been assessed by utilization of a probabilistic deductive approach that includes:

- i) definition of Vrancea seismic source;
- ii) estimation of maximum credible magnitude of Vrancea source;
- iii) estimation of expected frequencies of occurrence of earthquakes of various magnitudes on Vrancea source;
- iv) determination of the macroseismic intensity attenuation changes with magnitude, distance, focal depth in the direction from Vrancea source to the site under study (Republic of Moldova);
- v) determination of correlation of macroseismic intensity with peak ground acceleration (PGA);
- vi) application of theoretical model to the calculation of earthquake hazard.

*2.1. Vrancea Source Model.* Conventionally, the map of earthquake epicenters serves as a basis for delineation of earthquake source. In the present study compilation of own earthquakes catalog was accomplished. The catalogue lists 639 Vrancea intermediate depth (60-170 km) earthquakes occurred during the period 1501-2001. It was earlier repeatedly demonstrated that high magnitude Vrancea earthquakes at intermediate depth mainly affect Republic of Moldova. Based on this, the Vrancea intermediate depth source was defined as a zone with coordinates:  $\lambda_1=26.4^0$ ,  $\varphi_1=46.0^0$ ;  $\lambda_2=27.2^0$ ,  $\varphi_2=46.0^0$ ;  $\lambda_3=25.7^0$ ,  $\varphi_3=45.3^0$ ;  $\lambda_4=26.5^0$ ,  $\varphi_4=46.1^0$ .

*2.2. Depth model for the Vrancea intermediate depth source.* Applied subdivided depth model for the Vrancea intermediate depth source is given in Table 1 [5].

Table1. Depth model for the Vrancea intermediate depth source

Dept levels	Depth, km	$M_{w,MAX}$	Mean Return Period, yr.
1	60-80	7.0	24
2	80-100	7.5	82
3	100-160	8.1	820
4	160-170		

2.3. *Mmax*. Assuming that the Vrancea foci do not reflect a simple surface of subduction, but counter a subduction lithospheric body [6], the maximum credible magnitude was determined as  $M_{w,MAX}=8.1$ .

2.4. *Recurrence - magnitude relationship*. From regression analysis of the mentioned Catalogue of Vrancea intermediate depth earthquakes the average number N of earthquakes per year with magnitude  $\geq M$  was established ( $M_{w, min}=4.0$ ,  $M_{w, max}=8.1$ ), Fig. 1 :

$$\lg N (\geq M_{w, min}) = 3.91 - 0.75 M_w \quad (1)$$

The Nwang and Huo [7] modification of (1) is:

$$v(\geq m) = e^{9.012 - 1.72m} \frac{1 - e^{-1.72(8.1 - m)}}{1 - e^{-1.72(8.1 - 4.0)}} \quad (2)$$

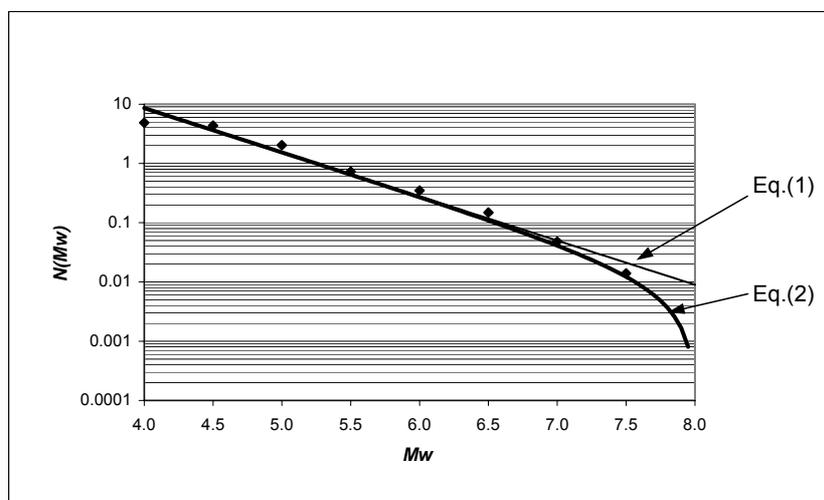


Fig. 1. Magnitude recurrence relations for the intermediate depth earthquakes ( $M_w \geq 4$ )

2.5. *Attenuation relationship*. The new intensity attenuation relationship based on N. Shebalin model for Vrancea - Republic of Moldova azimuth was developed:

$$I = 1.33M - 8.41 \lg \sqrt{(H^2 + R^2)} + 0.33P \quad (3)$$

where H - is the focal depth, R - the hypocentral distance and P- the variable, equal to 0 (50% probability of non-exceedance) or 1 (84% probability of non-exceedance). MSK

attenuation curves from three Vrancea earthquakes: 10.11.1940, 4.03.1977 and 30.08.1986 are given in Fig. 2.

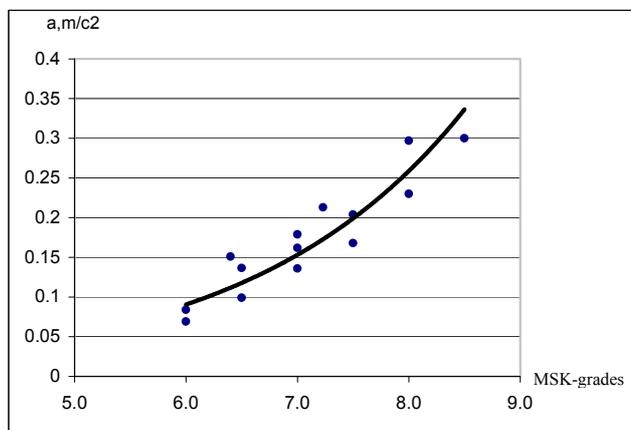


Fig. 2. MSK intensity attenuation from three Vrancea earthquakes

2.6. Correlation of macroseismic intensity with peak ground acceleration (PGA). Based on available data, the function representing correlation between horizontal acceleration of the ground and macroseismic intensity for Vrancea intermediate depth earthquakes was obtained - formula (4), fig.3.

$$PGA [m/c^2] = 0.039 \exp(0.5247 \cdot I) \quad (4)$$

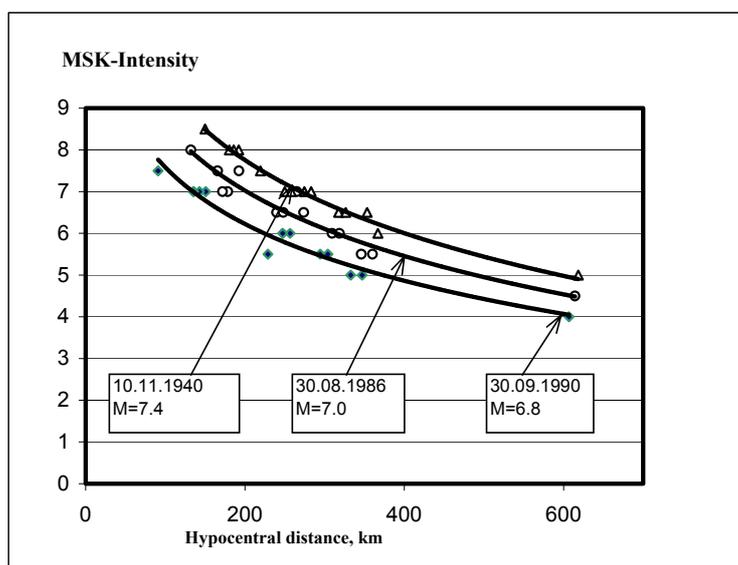


Fig. 3. Relation between MSK-intensity and PGA-acceleration for Vrancea -Moldova Republic azimuth

### 3. Main results

After calculation of the entry parameters, the Moldova Republic territory was divided into 10x10 km cells at the center of which the MSK-intensity and PGA-acceleration values for 500, 1000 and 10000 years return periods were computed (Figure 4).

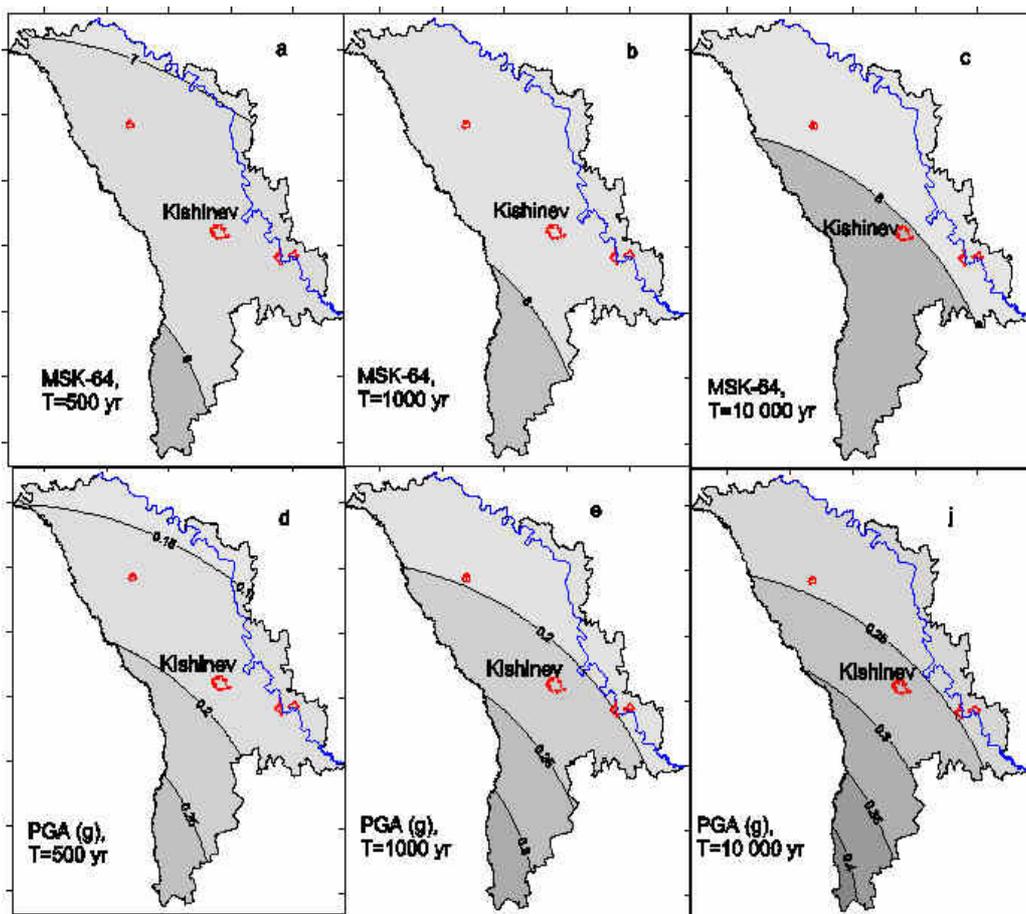


Fig. 4. Earthquake hazard maps from subcrustal Vrancea zone for 500, 1000, and 10 000 years return periods: a, b, c -MSK-intensity: d, e, j - PGA-acceleration.

### Acknowledgement

The author expresses his sincere thanks to Dr. N. Stepanenko, and E. Isiciko for data providing and useful discussions.

### References

1. Сейсмическая сотрясаемость территории СССР (под ред. Ю.В. Ризниченко). Москва, Наука, 1979, 182 стр.
2. Сейсмичность и сейсмическое районирование Северной Евразии. Отв. ред. Уломов В.И., вып. 2-3, М., ОИФЗ РАН, 1995, 490 стр.
3. Lungu D., Cornea T., Aldea A., Zaicenco A., 1999, Seismic hazard from subcrustal source Vrancea. Seismic macro- and microzonation. *Structural safety under specific soil conditions of Romania and Republic of Moldova*, Bucharest, 1-22.
4. Gruntal, G. and the GSHAP Region 3 Working Group. Seismic Hazard Assessment for Central North and Northwest Europe: GSHAP Region 3: <http://www.EuropSeismHazard/report.html>.
5. Ginsari V. Private communication.
6. Zaicenco A., Lungu D., Alkaz V., Cornea T., 1999, Classification and Evaluation of Vrancea Earthquake Records from Republic of Moldova, in Wenzel, Lungu (eds.) *Vrancea Earthquakes: Tectonics, Hazard and Risk Mitigation*, Ser. "Advances in Nat. and Technol. Hazards Research", v.11, The Netherlands, Editorial Office Kluwer Acad. Publ., 67-76.
7. Hwang H.H.M., Huo J.R., 1994, Generation of hazard-consistent fragility curves for seismic loss estimation studies. *Technical Report NCEER-94-0015, National Center for Earthquake Engineering Research*, State University of New-York at Buffalo, USA.

*Исичко Е.С.*

## **Резонансные свойства грунтов и зданий, их учет при строительстве**

*In article the basic items of information about resonant site properties, distributed in Moldova, and resonant properties of buildings, erected in its territory, are given. The described here approach, taking into account the resonant phenomena, was realized by development of a new seismic microzonation map of Kishinev city, created by Institute of geophysics and geology of AS RM in 2004.*

### **О резонансных свойствах грунтов**

Под резонансными свойствами грунтов понимается их способность к существенному усилению сейсмических колебаний определенных частот. Амплитудный уровень и частота резонансных пиков зависят от упругих свойств и мощностей слоев горных пород, способных к усилению сейсмических волн. К числу подобных относятся любые достаточно рыхлые породы, обладающие скоростью распространения поперечных волн ( $V_s$ ) ниже 700 м/с. В условиях Молдавии это, как правило, суглинки, супеси, пески и глины.

Наилучшим полигоном для изучения резонансных свойств грунтов Молдавии является территория г. Кишинева. Здесь мощность рыхлых отложений меняется в пределах от 0 до 200 м, что обуславливает изменение резонансных периодов от 0.05 до 1.7 с. Скальным основанием, подстилающим рыхлые отложения, обычно являются известняки сарматского возраста. Кровля известняков является основной границей, способной создавать достаточно сильные резонансные эффекты. Наглядной иллюстрацией изменения резонансных свойств грунтов с изменением мощности рыхлых отложений могут служить амплитудно-частотные характеристики (рис.1), вычисленные с использованием алгоритма расчета колебаний в плоско-параллельной среде [1].

Из рисунка видно, что по мере увеличения мощности абсолютные максимумы характеристик смещаются в область более низких частот. В амплитудно-частотных характеристиках резонансный период от кровли известняков проявляется первым низкочастотным максимумом. Существует простое приближительное выражение, связывающее собственный период колебаний грунта со скоростными параметрами разреза:

$$T_{ГР} = 4H / V_{эф} \quad , \quad (1)$$

где  $H$  – глубина залегания рассматриваемой границы;  $V_{эф}$  – эффективная скорость поперечных волн во всей толще, выше рассматриваемой границы.

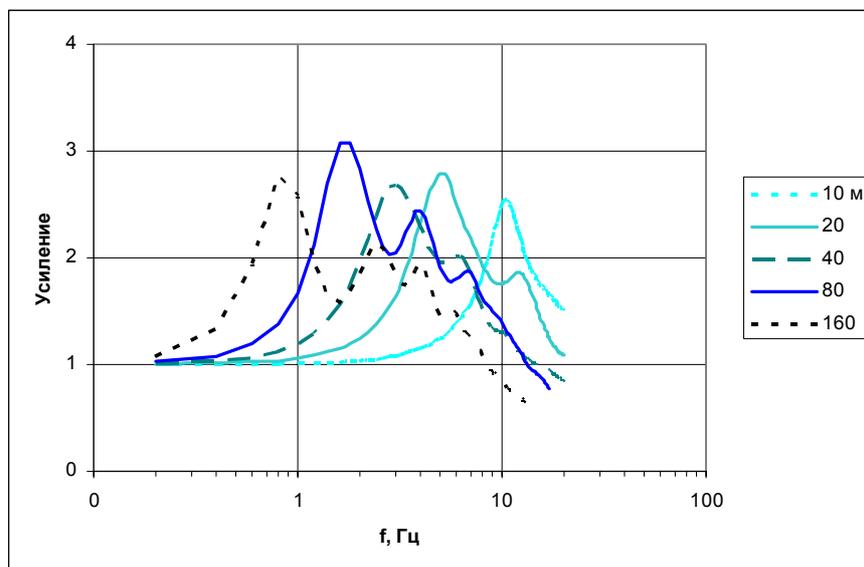


Рис.1. Амплитудно-частотные характеристики среды для различных мощностей рыхлых отложений.

На рис. 2 показана корреляция собственных периодов грунта с глубиной залегания кровли известняков. Периоды грунта вычислялись по формуле 1. Поле корреляции построено по данным 118 сейсмокаротажных скважин, расположенных на территории г. Кишинева. Полученная высокая степень корреляции позволяет с достаточной точностью использовать эту зависимость для определения собственных периодов грунтов.

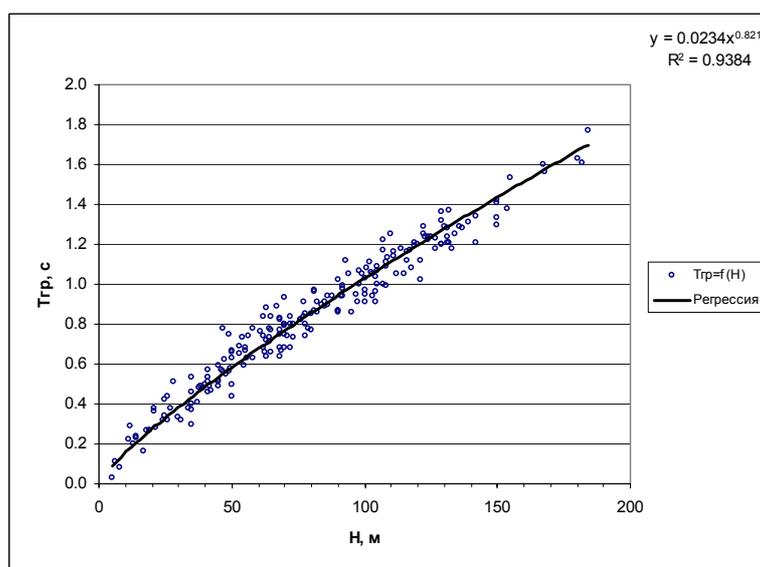


Рис.2. Корреляция резонансных периодов с глубиной кровли известняков.

### Резонансные свойства зданий

Резонансные явления характерны для высоких сооружений при близости собственных периодов грунта и здания. На практике резонансные эффекты проявляются в виде дополнительных нагрузок и повреждений, получаемых сооружениями при землетрясениях.

Нынешнюю застройку территории республики можно охарактеризовать следующим графиком зависимости собственных периодов зданий (основной тон колебаний) от их этажности (рис. 3).

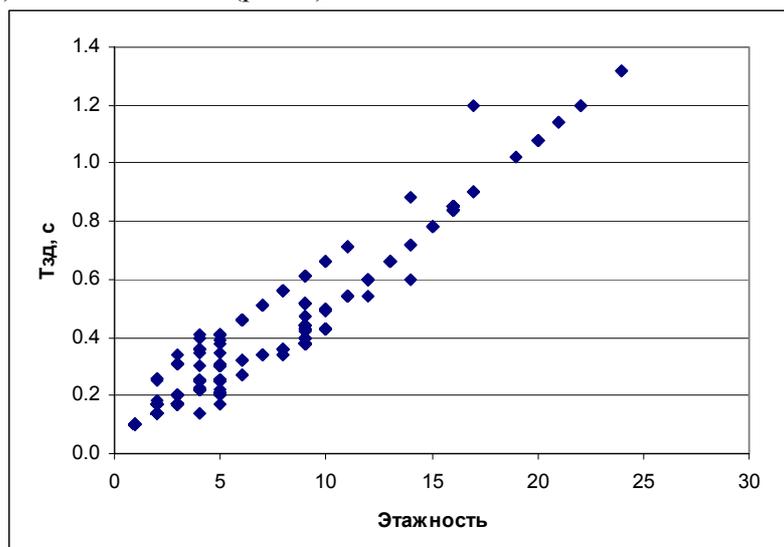


Рис.3. Зависимость периодов зданий от этажности.

При составлении графика использованы результаты измерений собственных периодов на 60<sup>ти</sup> объектах г. Кишинева [2].

Старые общесоюзные строительные нормативы, создававшиеся преимущественно на основе последствий коровых землетрясений Средней Азии и Кавказа, игнорировали резонансные явления в зданиях. Понятно, что неглубоким коровым землетрясениям присущ короткий (несколько секунд) волновой пакет очень интенсивных колебаний, быстро затухающих с эпицентральной расстоянием. Подобные колебания в силу своей малой длительности не способны провоцировать резонансные явления.

Иное дело землетрясения с глубинами очагов до 100 км и более. Они создают волновой пакет колебаний в десятки секунд, способный раскачать сооружение и ввести его в резонанс. Очаг Вранчских землетрясений, представляющий главную сейсмическую опасность для территории Молдавии, обладает именно этими качествами. Наиболее наглядным в мировой практике примером проявления резонансных эффектов является разрушение высотных зданий в г. Мехико при сильном землетрясении 1985 г.

Первые попытки учета резонансного фактора при проектировании сооружений были предприняты в середине 80<sup>х</sup> годов при составлении карт сейсмического микрорайонирования (СМР) четырех районов г. Кишинева (Центр,

Ботаника, Боюканы, Будешты). Тогда на картах СМР впервые появились частотные диапазоны собственных колебаний зданий, нуждающихся в повышении сейсмостойкости для предотвращения возможных резонансных повреждений.

Однако к тому времени основная часть высотных сооружений города была уже построена без учета резонансного фактора. Это привело к тому, что высокие здания в резонансных условиях испытывают повреждения на 1-2 степени выше, чем такие же здания вне этих условий, а средняя повреждаемость высотных сейсмостойких зданий (тип В) близка к повреждаемости малоэтажных несейсмостойких (типы А, Б). Последнее утверждение можно проиллюстрировать результатами макросейсмического обследования 3078 зданий на территории г. Кишинева после землетрясения 31.08.86 г. На рис. 4 показана гистограмма распределения средней повреждаемости зданий в зависимости от их типа и этажности.

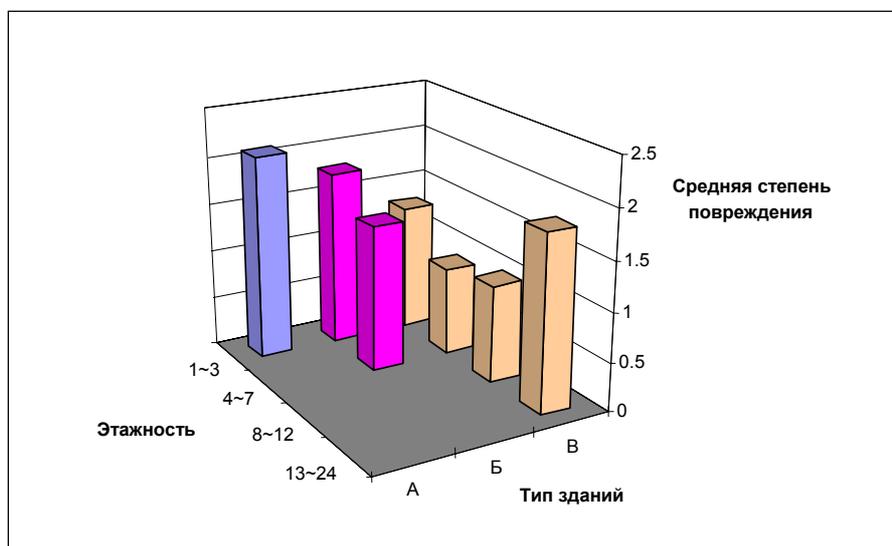


Рис.4. Повреждаемость зданий в зависимости от их типа и этажности (Кишинев, 31.08.86).

### Учет резонансных явлений при проектировании сооружений

Собранные макросейсмические данные о повреждениях зданий во время землетрясений содержат информацию об имевших место резонансных эффектах. Присутствует она, правда, в завуалированном виде в качестве добавки к повреждениям у зданий, испытавших резонанс. Выделить ее можно путем статистической обработки информации о повреждениях для районов города, равномерно и достаточно плотно застроенных современными сейсмостойкими зданиями. Наиболее подходящим для этих целей оказался микрорайон Ботаника. После землетрясения 31.08.86г. в нем было обследовано 414 сейсмостойких зданий. Распределение сооружений по конструктивным схемам и этажности [3] приведено в табл. 1.

Таблица 1. Распределение зданий по конструктивным схемам и этажности (микрорайон Ботаника)

Этажность	Монолитные здания, выполненные с применением		Крупно- панельные	Каркасные	Каменные	Всего
	скользящей опалубки	переставной опалубки				
2	–	–	–	1	13	14
3	–	–	–	2	2	4
4	–	–	–	2	19	21
5	–	–	105	1	103	209
6	–	–	–	–	2	2
8	–	–	–	2	–	2
9	–	1	103	–	–	104
10	–	1	22	3	–	26
11	1	–	–	–	–	1
12	1	2	–	–	–	3
13	1	4	–	–	–	5
14	–	1	1	–	–	2
16	6	7	–	–	–	13
19	1	–	–	–	–	1
20	4	1	–	–	–	5
24	–	2	–	–	–	2
Итого	14	19	231	11	139	414

Для определения места, занимаемого резонансом в ряду других факторов, обуславливающих повреждения зданий, макросейсмические данные по высотным зданиям микрорайона Ботаника при землетрясении 31.08.86 г. были подвергнуты многомерному регрессионному анализу. Исследовалось влияние таких параметров, как отношение собственных периодов здания и грунта (условие возникновения резонанса), среднее амплитудное усиление грунтов (вбирающее в себя всю информацию о геолого-геофизическом разрезе, включая его обводненность), категория грунтов по сейсмическим свойствам, просадочность грунтов, число землетрясений, перенесенных зданиями. В расчетах участвовали 164 здания высотой 8 и более этажей. Сооружения меньшей этажности вследствие своей жесткости мало подвержены резонансу.

В результате анализа выяснилось, что влияние резонансного фактора – подавляющее. Его вариации обеспечивают около 80% диапазона изменения макросейсмического поля. Вторым по влиянию в данном микрорайоне является среднее амплитудное усиление грунтов. Его вклад в формирование макросейсмического поля в пять-шесть раз слабее, чем резонансного фактора. Влияние остальных трех параметров вообще ничтожно мало.

Достаточное превалирование на данной территории резонансного фактора над остальными позволяет выделить резонансный эффект в чистом виде. При этом необходимо отметить, что вследствие дискретности исходных степеней повреждений, невысокой точности единичного макросейсмического обследования, работа с единичными макросейсмическими объектами приводит к низкой

достоверности выявленных статистических закономерностей. Избежать этого можно осреднением макросейсмических данных по площади или группированием их по каждому признаку с последующим осреднением.

Для определения количественной зависимости степени повреждаемости зданий от резонансных явлений сопоставлялись степени повреждений высотных зданий с отношением периодов собственных колебаний здания и грунта. Анализ показал, что поиск теоретической кривой, аппроксимирующей экспериментальные данные удобно вести в виде полинома  $n$ -ой степени относительно  $|\ln(T_{зд} / T_{гр})|$  :

$$d_R = P \{|\ln(T_{зд} / T_{гр})|\} \quad (2)$$

Исходные данные степеней повреждения были сгруппированы в зависимости от величины  $|\ln(T_{зд}/T_{гр})|$  с интервалом осреднения 0,2. При этом в каждый интервал группирования попадало от 15 до 39 зданий. Достаточно простой и надежный результат с коэффициентом корреляции  $r=0.99$  получается уже при четвертой степени полинома. Уравнение имеет вид:

$$d = -2.0123x^4 + 6.0164x^3 - 4.5847x^2 - 0.7644x + 2.2085 \quad , \quad (3)$$

где  $x = |\ln(T_{зд}/T_{гр})|$ . Указанная зависимость повреждений от соотношения периодов здания и грунта показана на рис. 5.

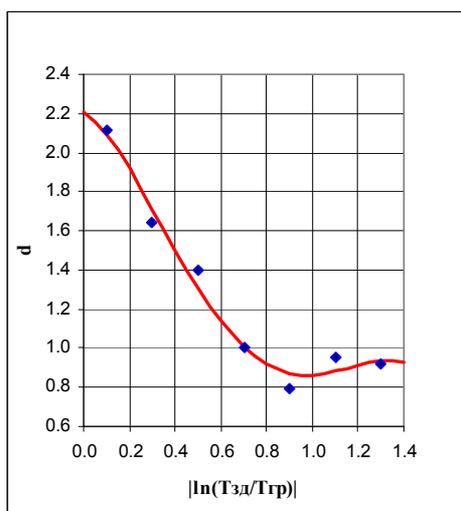


Рис.5. Зависимость резонансной повреждаемости от соотношения периодов здания и грунта.

Если в оси абсцисс не использовать абсолютную величину, то получится общий вид резонансной кривой усиления повреждений. Он представлен на рис. 6 и имеет типичную колоколообразную форму.

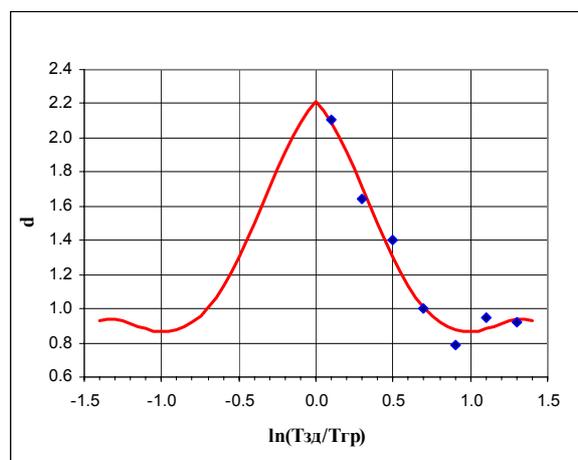


Рис.6. Общий вид резонансной кривой усиления повреждений.

Понятно, что пользоваться выражением 3 для практического учета резонансных нагрузок при проектировании не совсем удобно, да и не нужно. Оно обладает чрезмерной точностью, не согласующейся с используемой балльной системой представления нагрузок. Для практического использования резонансную кривую нужно загрузить с точностью до балла. В этом случае она будет иметь вид П-образной функции, изображенной на рис. 7.

Граничные значения добавления балла за резонанс определяются условием  $|\ln(T_{зд}/T_{гр})| \leq 0,46$ . Упростив и округлив данное условие можно прийти к более удобному для использования выражению

$$1,6^{-1} < T_{зд}/T_{гр} < 1,6 . \quad (4)$$

Областью применения резонансных поправок могут быть здания 8-ми и более этажей, или обладающие собственными периодами  $\geq 0,38$  с. При выполнении одного из этих условий учет дополнительных резонансных нагрузок при проектировании сооружений должен быть обязательным.

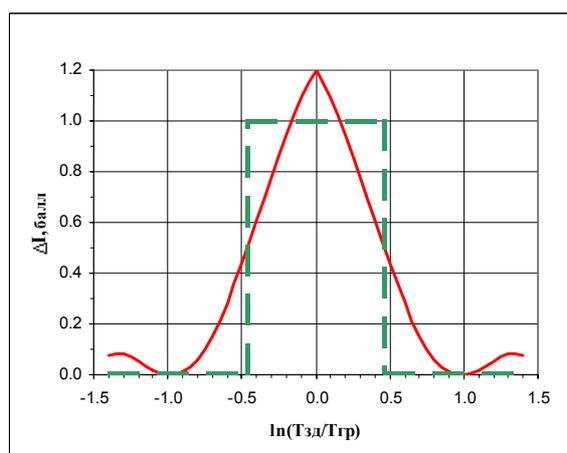


Рис.7. П-образная функция учета резонансных нагрузок.

Для проверки правильности учета резонансного фактора представляется интересным вычесть его из наблюдаемого макросейсмического поля повреждений в микрорайоне Ботаника. Разностная карта покажет, каким бы могло быть поле повреждений при отсутствии резонансных эффектов в зданиях. На рис. 8 и 9 представлены исходная карта повреждений (по результатам обследования 414 сейсмостойких объектов) и карта со снятым резонансным эффектом. Разностная карта повреждений, как и ожидалось, содержит только незначительные флуктуации макросейсмического поля в пределах легких повреждений (степени 0,5 и 1), которые могут быть обусловлены, как влиянием остальных (нерезонансных) факторов, так и точностью макросейсмического обследования, поскольку шаг дискретизации макросейсмического материала совпадает с пределами его изменения.



Рис.8. Карта повреждений сейсмостойких зданий в микрорайоне Ботаника при землетрясении 31.08.86 г.



Рис.9. Карта повреждений сейсмостойких зданий в микрорайоне Ботаника со снятым резонансным эффектом (31.08.86).

Вышеизложенный подход по учету резонансных явлений был реализован при разработке новой карты СМР г. Кишинева, созданной Институтом геофизики и геологии в 2004 г. На карте показано распределение резонансных периодов грунтов для всей территории города. Специалистам, проектирующим сооружения, предлагается либо избегать резонансных ситуаций, связанных с условием 4, либо повышать на балл сейсмостойкость объектов.

### Литература

1. Ратникова Л.И. Методы расчета сейсмических волн в тонкослоистых средах. М., Наука, 1973, 124 с.
2. Парамзин А., Таубаев А., Яковенко А., Роман А., Догару В., Илиеш И. Натурные динамические характеристики зданий в Кишиневе и Леова после землетрясения. В кн.: Карпатское землетрясение 1986 г. Кишинев, 1990, Штиинца, с.83-86.
3. Курмаев А.М. Статистический анализ повреждений современных сейсмостойких зданий в Кишиневе. В кн.: Карпатское землетрясение 1986 г. Кишинев, 1990, Штиинца, с.161-164.

*Степаненко Н.Я., Симонова Н.А., Алексеев И.В.*

## **Макросейсмические данные о сейсмичности Карпат за 2004 год**

*The macroseismic data on seismicity Carpathians for 2004. The results of macroseismic investigation some feeling earthquakes of 2004 are resulted, namely: description them macroseismic manifestation on territory of republic Moldova, table and card of points - marks.*

В 2004 году на территории Молдовы отмечено 5 ощутимых землетрясений области Вранча с промежуточной глубиной очага (90-150 км) и одно коровое, относящееся к нижнему течению реки Дунай. Два землетрясения, 7 февраля и 10 июня, ощущались в Кишинёве отдельными людьми, было несколько звонков на станцию «Кишинёв» (2 балла), третье, 17 ноября, проявилось в Кишиневе сильнее, его интенсивность в столице по телефонным сообщениям оценена как трёхбалльная. В случае остальных землетрясений, 27 сентября, 3 октября и 27 октября, кроме телефонных сообщений на сейсмическую станцию «Кишинёв», использовались макросейсмические данные по республике, которые были получены анкетным способом от постоянных корреспондентов, а также собирались сотрудниками региональных сейсмических станций. Надо отметить, что при землетрясении 27 октября максимальная наблюдаемая интенсивность на юге страны достигла 7 баллов по шкале MSK-64. Ниже приводится описание проявлений землетрясений в различных населённых пунктах Молдовы. Описание ощущений в сельской местности относится к одноэтажным, в основном саманным зданиям.

Событие 27 сентября. Для выявления макросейсмического эффекта было разослано 50 анкет, ответ получен из 29 населённых пунктов.

В городе Кахул большинством людей ощущался толчок, колебания при землетрясении были схожи с колебаниями от тяжело груженого транспорта, дребезжали окна, двери, дрожали цветы в вазонах. Сейсмодиспетчер, учительница, вывела учащихся из класса, где проводился урок, на улицу.

В сёлах Джурджулешты, Гаваноаса и Паику Кагульского района перед землетрясением был слышен гул, 2-4 толчка ощутило большинство жителей, находящихся в домах, некоторые почувствовали землетрясение на улице и в стоявшем автомобиле. Дребезжали окна, двери, колебались лёгкие предметы, беспокоились животные.

В г. Леово и близлежащем селе Ковурлуй, сёлах Валя Пержей района Чадыр-Лунга, Этулия Вулканештского района, Верхняя Албота Тараклийского района, Батыр Чимишлийского района ощущалось 2-3 слабых толчка, колебания схожи с падением предметов.

На сейсмической станции «Кишинёв» зарегистрировано несколько десятков телефонных сообщений от людей, находящихся в момент землетрясения в спокойном состоянии на различных этажах зданий, в разных районах столицы. Слышалось дребезжание оконных стёкол, колебались лёгкие предметы.

В городе Григориополь до и во время землетрясения был слышен гул, напоминающий звук проезжающего КАМАЗа. Видна была рябь в сосуде с водой. Беспокоились кошки и собаки.

В Тирасполе многие почувствовали 1-2 толчка и некоторые даже выбежали на улицу. В Комрате, сёлах Кортен района Чадыр-Лунга, Карпинены Хынчештского района, Спея Ново-Аненского района, Кицканы Слободзейского района Пуркары района Штефан Водэ, слабые колебания ощущались в домах и на улице.

В городе Бельцы и сёлах Дезгинже Комратского района, Корнешты Унгенского района, Сипотены Каларашского района, Каушаны, Украинка Каушанского района, Чинешеуцы Резинского района, Безеда Бричанского района, Балаурешты Ниспоренского района колебания не ощущались.

Землетрясение 3 октября. Ответы на отправленные анкеты получены из 14 населённых пунктов.

Село Джурджулешты Кагульского района. Ощущался быстрый толчок людьми, находящимися в состоянии покоя. Дребезжали окна, двери, качались люстры, лампочки, был слышен гул. Лаяли собаки.

В Кишинёве на сейсмической станции зарегистрировано несколько десятков телефонных сообщений. Многие жители на всех этажах зданий ощутили 1-2 толчка, наблюдали раскачивание люстр, слышали дребезжание стёкол.

Село Липовены Чимишлийского района. Землетрясение ощущалось многими жителями в помещениях и на улице. Колебались люстры и лампочки, дребезжала посуда.

Кагул, Леово, село Паику Кагульского р-на. Слабый непродолжительный толчок ощущался немногими людьми, находящимися в состоянии покоя, был слышен слабый гул.

Григориополь, Дубоссары. Ощутили 1-2 толчка некоторые сидящие или лежащие жители.

Тирасполь. Один толчок ощутили немногие люди.

В городе Штефан Водэ и Белцы, а также в селе Дезгинже Комратского района, Батыр Чимишлийского района и Украинка Каушанского района землетрясение не ощущалось.

Землетрясение 27 октября было наиболее сильным после сейсмического дубля 30 и 31 мая 1990 года. Телефон на сейсмической станции “Кишинёв” звонил непрерывно, и взволнованные жители столицы сообщали о проявлении колебаний во всех районах и на всех этажах зданий. Наблюдалось раскачивание всяческих предметов, выплёскивание воды из открытых сосудов, дребезжание и падение неустойчивых предметов и посуды. Отмечалось появление трещин в штукатурке. Спящие просыпались, некоторые жители нижних этажей покидали помещение.

Семибалльные колебания охватили южную часть Молдовы. По городу Кагул имеется 22 анкеты, из которых следует, что в некоторых зданиях, особенно старой застройки, наблюдалось появление широких трещин в стенах и штукатурке, повреждение и разрушение дымоходов. Многие люди в страхе выбегали на улицу и чувствовали, как земля колышется под ногами, видно было, как раскачиваются деревья, здание девятиэтажного дома. Лаяли собаки, кудахтали куры.

В сёлах Этулия Вулканештского района, Паику Кагульского района с вечера была отключена электроэнергия, и спящие люди с ужасом просыпались от гула,

напоминающего гул от проезжающего тяжело груженого транспорта, от тряски стен и крыш. Опрокидывались лёгкие предметы, вазы, картины, стулья сдвигались на 2-3 мм, образовывались трещины в штукатурке до 10 мм и тонкие трещины в стенах. Многие выбегали на улицу, некоторые кричали и плакали. Домашняя птица взлетала со своих мест и шумела, лаяли собаки.

Далее на север и северо-восток отмечались менее значительные повреждения, испуг людей не так силён. Как и в ближней зоне наблюдалось раскачивание висящих предметов, выплёскивание воды из открытых сосудов, дребезжание и падение неустойчивых предметов и посуды в городах Леово (7 анкет), Комрат, Пуркары, в сёлах Гаваноаса, Князевка, Дезгинже, Верхняя Албота, Ковурулуй, Липовены, Мусаит. Беспokoились домашние животные и птицы.

В зоне 5-6-балльных сотрясений оказались города Штефан Водэ, Бендеры, Тирасполь, Григориополь и села Батыр, Кортен, Кицканы, Валя Пержей, Валя Маре. Повсеместно наблюдалось беспокойство животных, был слышен подземный гул. Зафиксированы случаи головокружения и ухудшения самочувствия людей во время землетрясения.

Пятибалльные колебания достигли городов Бельцы и Сороки, села Чинешеуцы Резинского района.

Результаты обработки макросейсмической информации, собранной на территории Молдовы, приведены в таблицах 1-3. Карты «пункт-балл» представлены на рис. 1-3.

Таблица 1. Пункты – баллы землетрясения 27 сентября 2004 года.

№ п/п	Населённый пункт	Дельта км	Азимут о	№ п/п	Населённый пункт	Дельта км	Азимут о
4-5 баллов				17	с. Карпинены	189	63
1	г. Кагул	136	80	18	с. Кицканы	269	64
2	с. Гаваносы	149	86	3 балла			
3	г. Леово	160	57	19	с. Липовены	210	56
4	с. Батыр	219	63	20	с. Пуркары	275	69
4 балла				2 балла			
5	с. Паику	134	76	21	с. Спея	260	56
6	с. Джурджулешты	138	100	22	г. Штефан Водэ	262	67
7	с. Этулия	155	98	Не ощущали			
8	с. Мусаит	159	85	23	с. Дезгинже	183	64
9	с. Верхняя Албота	160	79	24	с. Балаурешты	188	43
10	с. Ковурулуй	180	56	25	с. Сипотены	222	38
11	с. Валя Пержий	194	78	26	с. Украинка	230	69
12	г. Кишинев	230	50	27	с. Корнешты	248	28
13	г. Григориополь	269	53	28	с. Каушаны	250	64
14	г. Тирасполь	272	62	29	г. Бельцы	253	25
3-4 балла				30	с. Безеда	274	8,4
15	с. Кортен	173	77	31	с. Чинешеуцы	286	38
16	г. Комрат	183	68				

Таблица 2. Пункты – баллы землетрясения 3 октября 2004 года.

№ п/п	Населённый пункт	Дельта км	Азимут о
4 балла			
1.	с. Джурджулешты	65	297
3-4 балла			
2.	г. Леово	152	338
3.	с. Липовены	172	355
4.	г. Тирасполь	185	16
5.	г. Кишинев	200	356
3 балла			
6.	г. Кагул	97	323
7.	г. Григориополь	214	7,5
2-3 балла			
8.	с. Паику	107	324
3 балла			
9.	пгт. Дубоссары	228	4
не ощущали			
10.	с. Дезгинже	136	349
11.	с. Украинка	136	10
12.	с. Батыр	152	2
13.	г. Штефан Водэ	161	19
14.	г. Бельцы	294	344

Таблица 3. Пункты – баллы землетрясения 27 октября 2004 года.

№ п/п	Населённый пункт	Дельта км	Азимут о	№ п/п	Населённый пункт	Дельта км	Азимут о
7 баллов				15.	с. Карпинены	171	52
1.	С. Паику	122	79	16.	с. Балаурешты	173	42
2.	Г. Кагул	124	84	17.	с. Валя Маре	177	34
3.	С. Этулия	146	102	18.	с. Валя Пержий	182	81
6-7 баллов				19.	с. Батыр	205	64
4.	Г. Леово	145	58	20.	с. Трушены	213	47
6 баллов				21.	г. Штефан Водэ	248	68
5.	С. Гаваносы	138	90	22.	г. Бендеры	249	62
6.	С. Верхняя Албота	147	82	23.	г. Григориополь	254	54
7.	С. Мусаит	148	88	5 баллов			
8.	С. Ковурулуй	165	57	24.	с. Липовены	195	43
9.	Г. Комрат	169	70	25.	с. Сипотены	207	38
10.	С. Дезгинже	170	66	26.	с. Кицканы	255	65
11.	С. Князевка	174	56	27.	г. Тирасполь	258	63
12.	Г. Кишинев	215	51	28.	с. Чинешеуцы	271	38
13.	Пгт. Пуркары	261	71	29.	г. Сороки	371	26
5-6 баллов				4-5 баллов			
14.	С. Кортен	161	79	30.	г. Бельцы	240	24

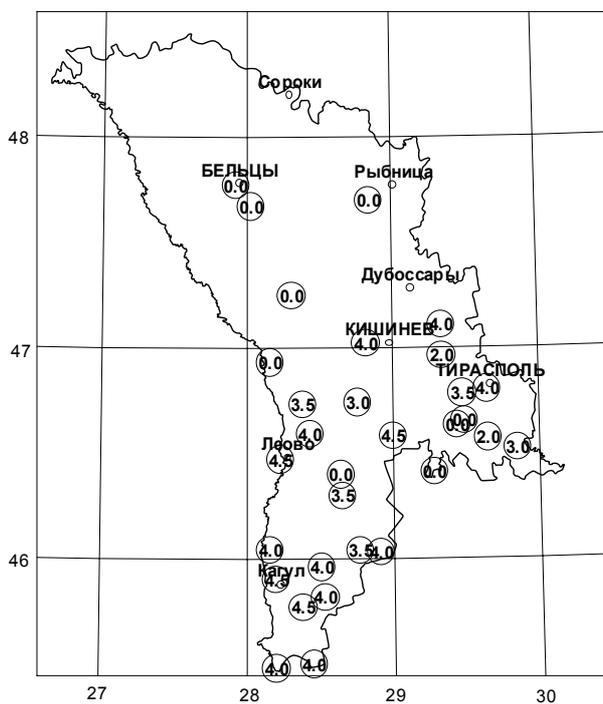


Рис.1. Землетрясение 27 сентября 2004 г.

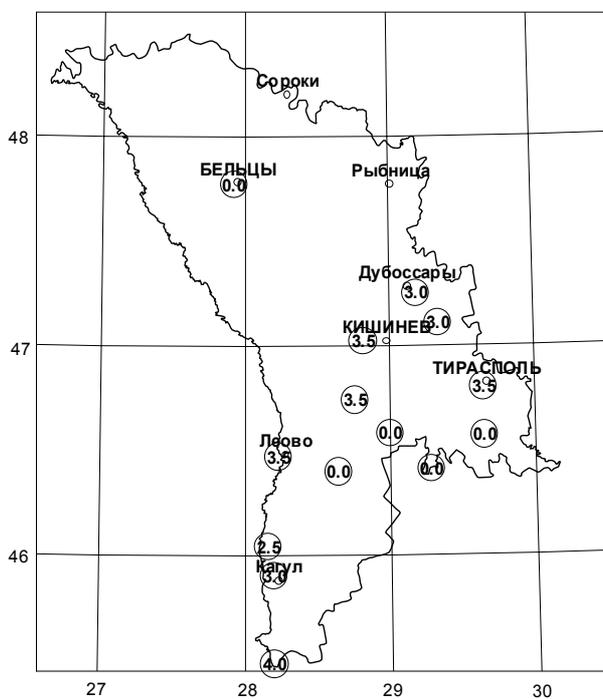


Рис.2. Землетрясение 3 октября 2004 г.

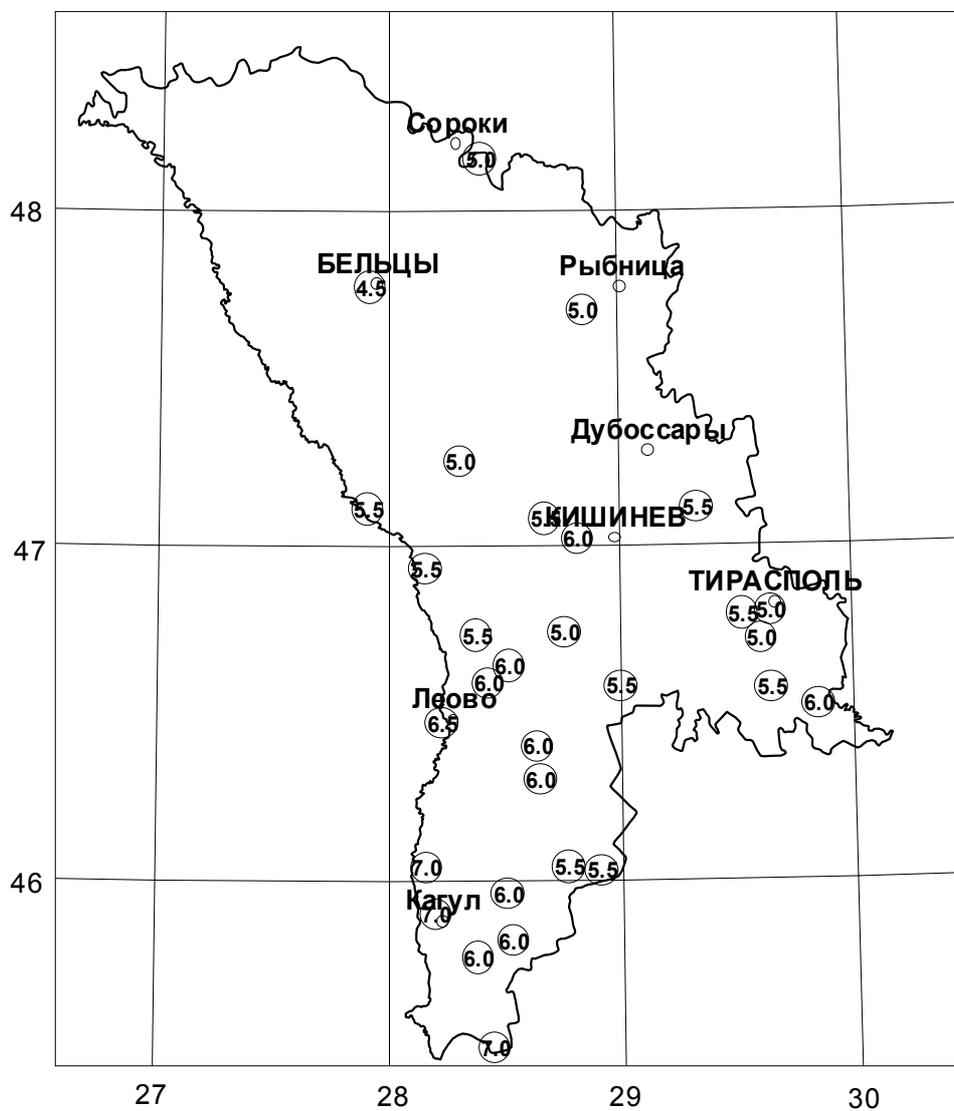


Рис.3. Землетрясение 27 октября 2004 г.

*Степаненко Н.Я., Алексеев И.В., Симонова Н.А.*

### **Механизмы очагов землетрясений области Вранча, происшедших после событий 30, 31 мая 1990 года**

*The focal mechanism of the Carpathians earthquakes, taken place after events 30, 31 May 1990. The paper presents the fault-plane solution of the earthquakes of 1990–2005 and its effect on distribution of intensity of shakings in the Moldavian territory. The correlation between focal mechanism of the Carpathians earthquakes and of seismic intensity distribution was studied. It was obtained, that the sources, disposed on central zone of Vrancea, are most dangerous for the Moldavian territory.*

Для целей прогноза проявления сейсмической деятельности Карпатских землетрясений на территории Молдовы очень важно установить взаимосвязь геодинамики Карпатского региона с макросейсмическим эффектом от сильных землетрясений.

Инструментальной характеристикой геодинамики района в определённой степени могут являться параметры механизма очагов землетрясений, а именно, напряжения, действующие в очагах землетрясений, ориентация плоскостей разрыва, подвижек и смещений по ним. Построения проводились по методике А. В. Введенской.

Рассмотрим результаты исследования напряжений в очагах землетрясений, ощущаемых на земной поверхности на территории Молдавии, за период, прошедший после приближённых к максимальному возможному землетрясению сейсмических событий 30, 31 мая 1990г. Изучение этих относительно сейсмического фона сильных землетрясений с магнитудой  $M > 4.4$  представляет самостоятельный интерес, так как в их очагах проявляются наиболее общие закономерности поля тектонических напряжений. Кроме того, решения механизмов этих землетрясений обеспечено данными большого количества сейсмических станций Евразии, что обуславливает их надёжность.

В табл. 1 приведены основные параметры исследуемых землетрясений области Вранча за 1990-2005 гг.: координаты, глубина очага и магнитуда  $M_b$  по данным Международного сейсмологического центра ISC, а полученные параметры решения механизмов их очагов в табл.2. Здесь же приведены решения других авторов.[2-6] Условные обозначения нодальных плоскостей (NP) и осей главных напряжений: сжатия (P), растяжения (T) и промежуточного (N) приняты стандартными [1]. Плоскости NP1 и NP2 характеризуются азимутом по простиранию (STK) и углом падения (DP). Оси сжатия (P), растяжения (T) и промежуточного (N) напряжений задаются направлением (AZM) и углом погружения относительно горизонта (PL). Все построения выполнены на сетке Вульфа в нижней полусфере.

Таблица 1. Параметры очагов сильных землетрясений области Вранча за 1990 – 2005 гг.

Дата	Время h m s	Параметры очага			
		Lat.	Long.	M	H
30/05/1990	10:40:06	45.85	26.66	6.4	89
31/05/1990	0:17:48	45.81	26.77	5.9	90
06/10/1990	19:09:56	45.50	26.24	4.7	140
13/01/1991	3:23:48	45.71	26.70	4.9	132
31/01/1991	13:29:12	45.73	26.68	5.0	122
31/03/1992	15:04:38	45.67	26.54	4.6	140
12/10/1992	19:33:43	45.55	26.48	5.0	116
30/07/1993	14:25:52	45.71	26.54	4.7	130
26/08/1993	21:32:34	45.70	26.56	5.0	144
13/03/1998	13:14:12	45.57	26.26	4.7	156
28/04/1999	08:47:55	45.48	26.22	5.1	150
08/03/2000	22:11:29	45.81	26.79	4.6	80
06/04/2000	00:10:39	45.73	26.58	4.9	137
24/05/2001	17:34:01	45.63	26.42	5.0	144
20/07/2001	05:09:40	45.76	26.79	4.7	133
30/11/2002	08:15:48	45.63	26.55	4.9	168
27/09/2004	09:16:23	45.65	26.46	4.8	134
03/10/2004	09:02:04	45.20	28.97	4.8	31
27/10/2004	20:34:36	45.78	26.71	5.4	97
14/05/2005	01:53:20	45.68	26.44	5.1	149

Эпицентры промежуточных землетрясений образуют эллипсоидную зону, большая ось которой маркирует глубинный разлом юго-западного – северо-восточного простирания.

Рассмотрим подробнее результаты решения для каждого землетрясения.

После землетрясений 30 и 31 мая повышенная сейсмическая активность во Вранче сохранялась до конца года, и 6 октября 1990 г. на юго-западном конце полосы эпицентров возникло ещё одно землетрясение, проявившееся макросейсмически на территории Молдавии. Оно ощущалось в центральной и юго-западной части Молдавии, а также в Румынии, на юго-западе Одесской области Украины интенсивностью до 4 баллов. В Кишинёве 3 балла. На севере страны землетрясение не почувствовали.

Землетрясение произошло под действием сил сжатия, направленных субгоризонтально и ориентированных субмеридионально [2]. Ось растяжения T субвертикальна. Одна из плоскостей крутая, другая пологая. По крутой плоскости произошла взбросо-сдвиговая подвижка. Северный борт разрыва надвинут на южный.

Таблица 2. Параметры механизмов очагов сильных землетрясений области Вранча за 1990 – 2005 гг.

Дата	Плоскость						Напряжения						Точность			Автор
	NPA			NPC			P		B		T		N	n	p	
	Stk	Dip	Slip	Stk	Dip	Slip	Az	Pl	Az	Pl	Az	Pl				
06/10/1990	78	21	63	286	71	100	9	26	103	9	212	62	70	13	.82	2
13/01/1991	116	40	73	317	50	105	37	4	127	10	285	78	99	9	.92	
31/01/1990	129	44	112	280	50	71	23	3	293	15	126	75	92	14	.85	MP
31/03/1992	196	46	80	30	46	100	114	0	204	7	28	82	73	13	.82	*
12/10/1992	220	60	70	74	34	118	324	12	230	18	83	70	68	11	.84	*
30/07/1993	240	60	108	25	34	60	314	14	50	16	188	70	61	12	.80	
26/08/1993	164	45	92	338	46	88	72	2	349	2	188	88	112	17	.85	
13/03/1998	274	40	116	60	56	78	166	8	72	17	285	72	81	8	.90	*
	227	12	96	42	78	89	133	33	42	1	310	57				3
28/04/1999	332	34	82	174	57	96	248	11	340	5	92	78	77	7	.91	
	325	40	69	171	53	106	249	5	340	13	122	78				4
	350	36	93	166	54	88	258	9	167	2	80	66				3
08/03/2000	111	46	101	274	44	76	193	2	284	8	100	80	61	9	.85	*
	75	61	127	199	46	43	140	9	235	31	37	57				6
	85	80	153	180	63	11	135	11	246	61	39	26				ROM
06/04/2000	226	70	93	39	20	83	314	25	56	3	141	65	98	5	.95	*
	232	79	81	92	14	129	330	33	234	9	131	55				5
	238	81	106	356	18	29	315	34	56	16	167	51				3
	223	79	101	358	15	46	304	33	41	11	146	55				ROM
	223	78	96	18	14	66	308	32	42	6	140	57				6
24/05/2001	216	60	86	43	30	96	308	13	218	3	114	76	66	5	.92	*
	212	63	111	352	34	55	287	15	22	19	160	66				5
	206	60	104	1	33	67	288	14	21	43	150	71				3
	199	56	92	16	88	34	288	11	18	1	115	79				NEIC
	204	57	100	7	34	76	287	12	19	8	143	76				ZUR
20/07/2001	115	50	93	295	40	88	203	5	293	2	29	95	60	6	.90	*
30/11/2002	275	42	150	27	70	53	145	18	49	35	257	50	61	9	.85	
	153	77	106	26	20	39	43	55	156	16	256	31				5
	151	75	100	3	18	59	47	59	153	9	248	29				ZUR
27/09/2004	198	40	75	37	92	102	118	61	210	10	357	79				3
3/10/2004	289	27	129	152	70	72	88	16	325	17	228	23				
27/10/2004	120	42	145	238	68	54	354	16	264	32	105	54	55	7	.87	
	337	19	29	219	81	106	296	34	37	16	148	51				3
	356	14	43	224	80	100	305	34	42	10	146	54				
	310	24	13	208	85	114	278	35	26	23	142	45				NEIC
14/05/2005	37	40	111	192	52	72	291	6	200	13	45	74				ZUR

\* ROM – National Institute of Earths Physics, Bucharest Romania.  
 ZUR – Institute of Geophysics, ETH – Zurich.  
 NEIC – USGS/NEIC USA

Землетрясение 13 января 1991 г. произошло в северо-восточной части очаговой области Вранча. Ощущалось на большей части территории Молдавии и на крайнем юго-западе Украины. По сообщениям постоянных сейсмокорреспондентов в 6 населённых пунктах Молдавии и городе Измаиле на Украине отмечена максимальная наблюдаемая интенсивность I – 4-5 баллов по шкале MSK-64. В Кишинёве и ещё в 25 городах и сёлах колебания были четырёхбалльными. Ощущалось оно и на левом берегу Днестра.

Обе возможные плоскости разрыва имеют юго-восточное простирание. Одна из плоскостей NP1 более крутая. Подвижки по ним представлены надвигом с небольшой компонентой левостороннего (NP1) и правостороннего (NP2) сдвигов. Ось растягивающего напряжения почти вертикальна, ось сжатия близгоризонтальна и ориентирована в направлении северо-восток – юго-запад ( $AZM=37^{\circ}$ ).

Для выбора действующей плоскости разрыва мы руководствовались геологическими соображениями. По более крутой плоскости NP1 юго-западный борт разрыва надвинут на северо-восточный в соответствии с продолжающимся воздыманием Восточных Карпат и надвиганием их на Предкарпатский прогиб.

Землетрясение 31 января 1991 г. также относится к северо-восточной части эпицентральной зоны. Ощущалось оно лишь на крайнем юго-западе страны. В городах Кагуле и Леово отмечались слабые колебания до 3 баллов.

Механизм землетрясения близок к механизму очага 13 января. За действующую плоскость разрыва принята плоскость NP1, подвижка по которой носит характер взброса с незначительной правосторонней сдвиговой компонентой. Ось сжатия ориентирована в том же направлении, как и в случае предыдущего землетрясения.

Землетрясение 31 марта 1992 г. относится к центральной части очаговой области. На юго-западе Молдавии в двух населённых пунктах оно ощущалось до 4 баллов, в Кишинёве – 3 балла.

Обе возможные нодальные плоскости с подвижками взбросового типа. Ось сжатия P горизонтальна и ориентирована в направлении северо-запад – юго-восток. По плоскости NP1 происходит надвигание Карпатской дуги на Предкарпатский прогиб.

Землетрясение 12 октября 1992 г. относится к центральной части Вранча. Макросейсмические данные получены из 39 населённых пунктов. На юго-западе республики интенсивность достигла 4-5 баллов. В Кишинёве и на левом берегу Днестра отмечены 4-балльные колебания.

По крутой плоскости NP1 верхнее крыло разрыва двигалось вверх и на юго-восток, в чём проявилось погружение предгорных пластов Земной коры и верхней мантии под Карпатскую дугу и надвиг Карпат на предгорные области. Ось сжатия P направлена поперёк простирания горной дуги в районе её изгиба.

Землетрясение 30 июля 1993 г. ощущалось на юго-западе страны интенсивностью до 4 баллов в 11 населённых пунктах, в Кишинёве 3 балла. До Днестра колебания не дошли.

Характер механизма взбросо-сдвиговый. Нодальная плоскость диагонального направления с углом скольжения в  $60^{\circ}$ . Сжатие близгоризонтально и расположено перпендикулярно касательной к Карпатской дуге в месте её изгиба.

Землетрясение 26 августа 1993 г. было по магнитуде больше, чем предыдущее и количество знаков первых вступлений волны Р вдвое больше, однако макросейсмически проявилось слабее на юге Молдавии, чем её центральной части. В г. Кагул отмечались толчки с интенсивностью  $I = 3 - 4$  балла, а в Кишинёве и Леово – 4 балла.

Обе нодальные плоскости ориентированы субмеридионально. Ось сжатия субгоризонтальна и направлена поперёк структуры Восточных Карпат.

Далее в области Вранча наступил период сейсмического затишья вплоть до конца 1997 года.

Землетрясение 13 марта 1998 г. произошло в юго-западной части Вранчи. Макросейсмический эффект был выражен слабо и без особенностей. На юге Молдавии до 4 баллов, в Кишинёве – 3 балла.

Знаки первых вступлений продольных волн хорошо разделяются нодальными плоскостями. Пологая плоскость ориентирована широтно ( $STK=274^{\circ}$ ), как и ось промежуточного напряжения N. Другая крутая плоскость диагональной ориентации. Ось сжатия субгоризонтальна и направлена вкрест простирания Южных Карпат. Механизм очага носит надвиговый характер в соответствии с надвиганием Южных Карпат на Предкарпатье.

Кроме этого имеется решение механизма HRVD [3], полученное с помощью тензора момента-центроида с использованием волновой формы от вступления Р-волны до фундаментальных мод поверхностных волн, зарегистрированных цифровыми сейсмическими станциями мировой сети. Вторые из двух альтернативных крутых плоскостей близки по ориентации, а первые отличаются. Так как во втором решении оси Р и Т наклонные, что не характерно для области Вранча, то предпочтение отдаётся первому решению.

Землетрясение 28 апреля 1999 г. с глубиной очага 159 км ощущалось на юго-западе Молдавии интенсивностью до 5 баллов, в Кишинёве – 4-5 баллов.

По этому событию имеется 2 решения по методу ТМЦ [3, 4]. Решение, полученное нами, согласуется с обоими решениями. Под действием сил близгоризонтального сжатия в широтном направлении происходит надвиг Восточных Карпат на Предкарпатский прогиб.

Землетрясение 8 марта 2000 г. ощущалось в городах Кагул интенсивностью 3-4 балла и Кишинёв – 2 балла. Эпицентр его был приурочен к северо-восточной окраине очаговой области Вранча, глубина его по данным ISC составляет 27 км, а по данным, сейсмологических служб Бухареста и Обнинска она порядка 70 км. По виду записи на сейсмической станции «Кишинёв» это длиннопериодное землетрясение с повторными вступлениями в области Р-волн неуверенно интерпретируется по глубине.

В соответствии с этим нами получено также два варианта решения механизма очага: для  $H=100$ км и  $H=33$ км. Используются знаки вступлений волн Р по 61 станции мировой сети сейсмических станций. При построении трудно было разделить нодальными плоскостями области сжатия и растяжения. Тем не менее, в обоих случаях получились близкие решения, поэтому в таблице представлен один вариант. Кроме того, имеется два решения по методу ТМЦ, где одна из плоскостей субмеридиональна, а вторая – субширотна и ось растяжения наклонная. В соответствии с нашим решением обе плоскости имеют субширотную ориентацию,

а растяжение вертикально, и в очаге произошла взбросовая подвижка с незначительной сдвиговой компонентой.

Землетрясение 6 апреля 2000 г. ощущалось в Кагуле интенсивностью до 4 баллов, в Кишиневе было 3-4 балла.

Использованные для построения знаки первых вступлений Р-волн, в отличие от предыдущего землетрясения, хорошо разделились. Полученный механизм очага практически совпадает с механизмами, представленными другими авторами [2,5,6]. Наблюдается наклонная ориентация осей напряжений сжатия и растяжения, причём последняя направлена ближе к вертикали, одна пологая плоскость, другая - крутая, по которой, по-видимому, произошла подвижка взбросового типа.

Землетрясение 20 июля 2001 г. относится к северо-восточной окраине области Вранча. Проявилось интенсивностью до 5 баллов на юге Молдавии, в Кишиневе 3-4 балла.

Механизм очага решён нами. Он характеризуется субширотной ориентацией нодальных плоскостей, что отличает его от механизмов сильнейших вранчских землетрясений (1940, 1977, 1986 и 1990 гг.). В остальном, он типичен для промежуточных очагов гор Вранча: близгоризонтальное сжатие и близвертикальное растяжение обуславливают взбросовую подвижку.

Землетрясение 30 ноября 2002 г. произошло на глубине более 160 км и ощущалось на юге страны интенсивностью до 4 баллов, в столице – 3 балла.

Имеется решения механизма по методу ТМЦ и решение, полученное нами по 61 знаку вступления волн Р. Северный борт надвигается на южный, направление оси сжатия юго-восточное. Решения по методу ТМЦ нам представляются менее удачными из-за несвойственного для промежуточных вранчских очагов наклону осей сжатия и растяжения.

Землетрясение 27 сентября 2004г. произошло на глубине 145 км и проявило себя на юго-западе Молдовы 4-5 - балльными колебаниями, в Кишиневе – 4 балла.

Для этого события, по данным Гарвардского университета HVRD, есть определение механизма очага, согласно которому обе нодальные плоскости имеют северо-восточное – юго-западное простирание. Напряжения сжатия ориентированы в юго-восточном направлении. Подвижка взбросовая с незначительной сдвиговой компонентой.

Землетрясение 3 октября 2004 г. не относится к области Вранча. Это коровое событие приурочено к дельте Дуная. В Джурджулештах проявилось как четырехбалльное, на юге страны и в Кишиневе до 3-4 баллов. Колебания дошли до левого берега Днестра.

Механизм очага, по данным HVRD, иного типа – сдвиго-сбросового, характерного для коровых землетрясений. Ось растяжения близгоризонтальна, а ось сжатия близвертикальна. Обе нодальные плоскости имеют юго-восточное – северо-западное простирание.

Землетрясение 27 октября 2004 г. было наибольшим по магнитуде и наблюдаемому макросейсмическому эффекту за исследуемый промежуток времени и очаг его приурочен к северо-восточной зоне области Вранча, откуда начинался процесс разрывообразования землетрясения 30 мая 1990 г. Сведения об осязаемости колебаний получены из 30 населенных пунктов Молдовы.

Максимальная наблюдаемая интенсивность в юго-западной части страны достигала 7 баллов. На севере в городе Бельцы отмечены 4-5 – балльные сотрясения.

Решение механизма очага получено Н.Я.Степаненко по 55 данным о первых вступлениях Р-волн. Кроме того, имеется решение по методу ТМЦ. Одна из возможных крутопадающих нодальных плоскостей имеет диагональное простирание. Вторые плоскости с противоположно направленными подвижками. Очевидно, что за рабочую можно принять пологую плоскость NP1, вдоль которой происходит надвиг Восточных Карпат на Предкарпатский прогиб.

Землетрясение 14 мая 2005 г. относится к центральной области Вранча. Начало процесса вспарывания относится к значительной глубине порядка 150 км. В Кишиневе многие спящие проснулись и ощутили резкий толчок.

Имеется решение механизма очага ТМЦ по данным Института геофизики Цюриха. Крутая нодальная плоскость имеет меридиональное простирание, более пологая – диагональное простирание. Ось сжатия близгоризонтальна, растяжения – близвертикальна.

Полученные решения механизмов очагов вранчских промежуточных землетрясений с магнитудой более 4.5 за 1990-2004 гг., обеспеченные достаточным количеством знаков первых вступлений, подтверждают ранее сделанные выводы о неоднородном поле напряжений региона.

Как и ожидалось, оси сжимающих напряжений образуют с горизонтом углы от 0 до 26 градусов, сохраняя перпендикулярную Карпатской дуге ориентацию, или близкую к ней. Оси растягивающих напряжений близвертикальны для всей рассмотренной сейсмической области. Векторы максимального растяжения, оси Т, отклоняются от горизонта на угол более 65 градусов. Субвертикальная ориентация осей растяжения и субгоризонтальная - осей сжатия в очагах землетрясений хорошо согласуется с положением о том, что область Вранча – это зона нагнетания материала с выжиманием его вверх.

Направление осей меняется при движении вдоль Карпатской дуги.

Если рассматривать одну из нодальных плоскостей как возможную плоскость разрыва, то предпочтение может быть отдано той, которая ориентирована по простиранию основных структур, хотя в действительности это может быть и не так. Такие нодальные плоскости отмечены в каталоге звёздочкой.

Тип механизмов очагов всех рассмотренных землетрясений области Вранча с промежуточной глубиной очагов – взбросо-сдвиговый.

Итак, анализ решений механизмов очагов карпатских землетрясений показал, что в северо-восточной части области Вранча, связанной с развитием структурных форм Восточных Карпат, направление сил сжатия перпендикулярно простиранию этой дуги в азимуте порядка 40°. Рабочие плоскости диагонального простирания, наклонены к горизонту под углом 40-55°.

В юго-западной части области Вранча, отражающей особенности развития тектонических элементов Восточных Карпат, силы сжатия действуют в близмеридиональном направлении. Рабочая плоскость субгоризонтального простирания с азимутом около 275°. Наклон плоскости составляет 40-45° с горизонталью.

Наиболее опасными для территории Молдовы являются землетрясения центральной части области Вранча, приуроченной к зоне стыка Восточных и Южных Карпат. Для вектора подвижки в очагах характерна самая большая

вертикальная (взбросовая) компонента. Северо-западное крыло разрыва надвигается на юго-восточное под углом скольжения 60-65°. Именно такой тип механизма соответствует очагам наиболее сильных разрушительных землетрясений XX века: 10 ноября 1940 г., 4 марта 1977 г., 31 августа 1986 г. и 30 мая 1990 г.

### Литература

1. Ж.Я. Аптекман, А.И. Захарова, Т.Л. Кронрод и др. Представление данных о механизме очагов землетрясений. Введение международного формата. Изв. АН СССР, Физика Земли, №10, 1989. С. 11-15.
2. Mostryukov A.O., Petrov V.A. Catalogue of focal mechanisms of earthquakes 1964-1990. Moscow, 1994.
3. Bulletin of the International Seismological Centre 1998 – 2002, Berkshire, ISC.
4. K.P. Bonjer, L. Oncescu, M. Rizescu e.a. Source- and Site- parameters of the April 28, 1999. International Conference Earthquake Loss Estimation and Risk Reduction, Bucharest, Romania, 2002, 24-26.
5. Bulletin du Centre Seismologique Euro-Mediterranean, 2000-2004. Strasbourg, France. CSEM.
6. Preliminary Determination of Epicenters. Monthly Listing. NEIS, USA.

*Гинсарь В.Н.*

## **Оценка повторяемости и вероятности сильных землетрясений зоны Вранча**

*Some parts of seismic hazard assessment, conditioned by zone Vrancea intermediate earthquakes, are presented in this paper. It was made by using of three methods – classical Gutenberg-Richter's formula, maximum entropy principle (MEP), adopted for the estimation of the strong earthquakes recurrence and on the base of Huo and Hwang's modification of recurrence law containing to the characteristics of stochastic distribution.*

*The analysis of recurrence relationships was made for two types of magnitudes, for different time intervals and by the assignment of the alternative values of maximum possible earthquake magnitude. The probability of earthquake occurrence in specified magnitude range and in specified time limit was estimated.*

### **Введение**

Анализ сейсмической опасности включает определение вероятности того, что различные уровни ускорения (или скорости, или интенсивности) могут быть превышены за определенный период времени, задает модель возникновения землетрясений, функции затухания и численные величины входных параметров. Однако первым и основным шагом на этом пути является оценка параметров повторяемости землетрясений в терминах магнитуд.

Несмотря на то, что линейные соотношения, характеризующие повторяемость землетрясений, как правило, в форме закона Гутенберга-Рихтера [1], являются наиболее общими и широко применимыми при оценке сейсмической опасности, развитие этого метода, равно как и поиск альтернативных или дополнительных методов продолжают. Достаточно реалистичные оценки повторяемости, а затем и сейсмической опасности метод Г-Р дает в том случае, если для исследуемого региона имеется полный и однородный каталог землетрясений за длительный отрезок времени, хотя бы порядка пары столетий, включающий сейсмические события в широком диапазоне магнитуд. При этом точность определения магнитуд должна быть достаточно высокой - порядка 0.1 единицы магнитуды. Однако в реальной сейсмологической практике подобных каталогов практически не существует. Общая тенденция такова: мало землетрясений больших магнитуд, зарегистрированных инструментально, и, в то же время, наблюдается нехватка событий малых магнитуд, объясняемая неполнотой каталогов, вследствие недостаточного порога регистрации.

Детальные исследования соотношений и графиков повторяемости, проведенные за последние десятилетия [2,3], показывают, что наблюдаемые данные следуют закону Г-Р внутри сравнительно узкого диапазона магнитуд, как правило, в средней части графика ( $4.5 \leq M \leq 6.0$ ), хотя для разных сейсмических регионов границы линейного диапазона варьируют. Ясно, что при экстраполяции таких соотношений в сторону больших магнитуд с целью определения их повторяемости, оценка может оказаться недостоверной. Вот почему в довольно

обширном ряду публикаций последних лет предлагается использовать для получения более реалистичных оценок повторяемости другие статистические приемы.

Величина  $b$ , оцененная по набору магнитуд наблюдаемых землетрясений, в соответствии с магнитудно-частотным соотношением  $\log N(m)=a-bm$ , где  $N(m)$  это число землетрясений с магнитудой превышающей  $m$ , сильно коррелируется с применяемой техникой аппроксимации. Кроме того, параметры  $a$  и  $b$  зависят от а) используемого типа магнитуд, б) точности их определения, которая в лучшем случае не превышает 0.1 для современных инструментальных каталогов, компилированных в регионах, оснащенных высококлассной современной сетью сейсмических станций, и может достигать величины 0.6 при пересчете магнитуд из исторических данных об интенсивностях, в) величины набора данных  $N$ . Результаты многих исследователей и наш собственный опыт показывают, что при  $N=100$  точность оценок параметра  $b$  близка к 10%, при 25 землетрясениях в наборе данных стандартное отклонение оценок  $b$  близко к 25% от значения оцененного параметра.

При использовании метода наименьших квадратов для линейной аппроксимации как интервального, так и кумулятивного варианта соотношения Г-Р, существует тенденция занижения статистических оценок величины  $b$ , поскольку в набор данных не включаются магнитуды выше максимальных наблюдаемых. Формулы максимального правдоподобия, предложенные ранее (Аки, Утсу и Пейдж) для точных или непрерывных магнитуд, дают смещенные оценки, если они прилагаются к интервальным данным, причем отклонение возрастает с ростом величины интервала.

Другие исследователи адаптируют к решению сейсмологических задач математические методы, применяемые прежде в других прикладных областях знания. Одним из таких методов является принцип максимума энтропии (ПМЭ). Возможность его адаптации к анализу сейсмической опасности впервые была показана в работе Беррилла и Дэвиса [4], затем детальная разработка этого направления была продолжена в исследовании Донга, Бао и Шаха [5]. Одним из конкретных приложений метода ПМЭ для оценки сейсмической опасности и риска была работа [6], в которой оценивается возможный эффект воздействия сильных землетрясений Суматры.

ПМЭ показывает альтернативный путь для вероятностной оценки сильных землетрясений не исключая, а дополняя и уточняя результаты, полученные при использовании традиционных методов, таких как методы наименьших квадратов (МНК) и максимального правдоподобия (ММП).

В статье приводятся результаты приложения ряда вышеназванных методов оценки повторяемости землетрясений для очаговой зоны землетрясений промежуточной глубины ( $60 \leq h \leq 170$  км), генерируемых в области Вранча.

### **Методы оценки повторяемости землетрясений**

Для оценки повторяемости землетрясений, как уже упоминалось выше, применяется целый набор методов, в основе которых лежит логлинейное соотношение Гутенберга - Рихтера, как в кумулятивной, так и в некумулятивной форме. Предпочтение отдается кумулятивной форме, частично нивелирующей

недостатки и пропуски имеющихся в наличии каталогов землетрясений.

а) Закон Гутенберга -Рихтера

Полагая что: время возникновения землетрясений случайно, их число уменьшается экспоненциально с ростом магнитуды и величина магнитуды не лимитирована, Г-Р [1], предложили эмпирическое соотношение в форме:

$$\log N(m) = a - bm, \quad (1)$$

где  $N(m)$  - число землетрясений в год с магнитудой равной или большей  $m$ ,  $a$  и  $b$  - константы. Константа  $a$  характеризует сейсмическую активность исследуемого региона,  $b$  - величина, отражающая соотношение слабых и сильных землетрясений. Зная параметры в (1), можно рассчитать средний период повторения (в годах) землетрясений с магнитудой большей или равной  $M$ :

$$T(m, M) = 1/n(m, M) \quad (2)$$

Периоды повторения землетрясений с уровня магнитуд, имеющих интерес для решения инженерных задач, являются одной из отправных точек для оценочных расчетов сейсмической опасности и риска.

б) Метод Гумбеля

Другой путь для решения этой задачи представляет использование теории экстремумов Гумбеля, адаптированной для сейсмологии [7,8, 9]. Этот метод позволяет сравнивать прошлую и настоящую сейсмичность, основываясь на современных соотношениях повторяемости, а также вычислять вероятность возникновения сильного землетрясения определенной магнитуды в пределах заданного временного интервала.

Полагая, что сейсмичность является Пуассоновским случайным процессом, в [9] показано, что магнитуда сильнейшего землетрясения за единицу времени (один год) следует кумулятивной функции распределения в виде:

$$G(m) = \exp(-\alpha \exp(-\beta m)), \quad (3)$$

где  $m$  - некоторая магнитуда  $m < M$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  могут быть определены в терминах величин  $a$  и  $b$ , как:

$$\alpha = \exp(a \ln 10) \quad (4)$$

$$\beta = b \ln 10 \quad (5)$$

Далее показано, что наиболее вероятная или наиболее часто наблюдаемая за год максимальная магнитуда  $m$  равна:

$$m = (\ln \alpha) / \beta \quad (6)$$

и модальная максимальная магнитуда  $m$  за некоторый период времени  $T$

$$m = m + (\ln T) / \beta \quad (7)$$

Сейсмическая опасность  $R(m)$  - вероятность возникновения землетрясения  $T$  магнитуды  $m$  или выше за период  $T$ , может быть определена из следующего уравнения:

$$R(m) = 1 - \exp(-\alpha T \exp(-\beta m)) \quad (8)$$

Уравнение (8) использовано нами для оценки вероятности возникновения ряда магнитуд, представляющих опасность для территории Молдовы.

Следует отметить, что в реальности верхний предел величины землетрясения существует для любого данного региона. Так, для зоны Вранча магнитуда максимального возможного землетрясения варьирует в пределах от 7.5 до 8.0 по оценкам разных авторов [10-14]. Однако проблема выбора методов и обоснованности этих оценок лежит вне данной работы. Существование верхнего предела возможного землетрясения позволило группам авторов: Хванг и др. [15] Донг, Бао и Шах [5] предложить свои варианты адаптации других математических методов для решения сейсмологических задач.

#### в) Модификация Хванга

В данной статье мы приведем только некоторые ключевые моменты их подходов. Так, Хванг и др. в 1994 [15] предложили модифицировать соотношение повторяемости Г-Р таким образом, чтобы оно удовлетворяло свойствам вероятностного распределения:

$$n(\geq M) = e^{\alpha - \beta M} \frac{1 - e^{-\beta(M_{\max} - M)}}{1 - e^{-\beta(M_{\max} - M_{\min})}} \quad (9)$$

Т.е. уравнение содержит в качестве параметров значения как пороговой магнитуды в наборе данных, так и значение максимально возможной магнитуды соответствующей очаговой зоны. Величины  $\alpha$  и  $\beta$  определяются по формулам:

$$\begin{aligned} \alpha &= a \ln 10 \\ \beta &= b \ln 10 \end{aligned} \quad (10)$$

Периоды повторяемости землетрясений вычисляются затем по (2).

#### г) Метод на основе принципа максимума энтропии (ПМЭ)

Донг и др. разработали в деталях приложение метода, основанного на принципе максимума энтропии (ПМЭ) [4,5, 6], для повышения достоверности оценок повторяемости землетрясений. Ниже приводятся ключевые моменты ПМЭ.

Если интересующий диапазон магнитуд есть ряд  $[M_{\min} - M_{\max}]$ , в котором  $M_{\min}$  - минимальная магнитуда в наборе данных (как правило, эта величина соответствует нижнему уровню магнитуды, представляющей интерес для инженерных задач, так, для промежуточных землетрясений Вранча  $M_{\min}$  может быть выбрана равной 5.0 или 6.0),  $M_{\max}$  - магнитуда максимального возможного землетрясения в исследуемом регионе. Для соответствующего набора данных средняя магнитуда равна:

$$\bar{M} = \frac{\sum_{\text{все } i} n_i M}{\sum_{\text{все } i} n_i} \quad (11)$$

Соответствующая неопределенность в информации о магнитуде измеряется энтропией  $S$ :

$$S = -K \int_{M_{\min}}^{M_{\max}} f_M(m) \ln f_M(m) dm \quad (12)$$

где  $S$  – энтропия,  $K$  – константа,  $f_M(m)$  – функция распределения вероятности магнитуды  $M$ . В результате математических преобразований можно определить  $f(m)$ :

$$f_M(m) = \frac{\lambda e^{-\lambda m}}{e^{-\lambda M_{\min}} - e^{-\lambda M_{\max}}} \quad (M_{\min} \leq m \leq M_{\max}) \quad (13)$$

где параметр  $\lambda$  может быть рассчитан численно из выражения:

$$\frac{1}{\lambda} + \frac{M_{\min} e^{-\lambda M_{\min}} - M_{\max} e^{-\lambda M_{\max}}}{e^{-\lambda M_{\min}} - e^{-\lambda M_{\max}}} = \bar{M} \quad , \quad (14)$$

где величина  $\bar{M}$  из (11).

После интегрирования (14) относительно  $m$  и некоторых математических преобразований, число землетрясений с магнитудой, превышающей  $m$ , может быть определено как:

$$N(m) = \frac{N(M_{\min})(e^{-\lambda m} - e^{-\lambda M_{\max}})}{e^{-\lambda M_{\min}} - e^{-\lambda M_{\max}}} \quad (M_{\min} \leq m \leq M_{\max}) \quad (15)$$

Используя (15) и (2) затем можно рассчитать соответствующий интервал повторяемости  $T(m)$ . Полагая, что распределение землетрясений во времени соответствует пуассоновскому, может быть рассчитана вероятность  $R$  возникновения одного или более событий с  $M \geq m$  за  $t$  лет [16]:

$$R = 1 - \exp\left(-tN(M_{\min}) \frac{e^{-\lambda m} - e^{-\lambda M_{\max}}}{e^{-\lambda M_{\min}} - e^{-\lambda M_{\max}}}\right) \quad (16)$$

Таким образом, вычисления параметров графиков повторяемости выполнены тремя методами:

- а) классическая форма закона повторяемости Г-Р (метод наименьших квадратов)
- б) на основе модификации закона повторяемости Хванга и др. (1994)
- в) на основе применения принципа максимума энтропии.

На основе приложения формул Гумбеля в данной работе приведены только результаты вычисления вероятности возникновения землетрясений в актуальном диапазоне магнитуд. Кроме этого, для сравнения и сохранения преемственности приводятся результаты оценок повторяемости, выполненные в лаборатории сейсмологии ранее, а также некоторые оценки румынских коллег за последние годы.

### Данные

Использован каталог землетрясений С.Radu (1980,1994) [17,18], в котором приведены магнитуды, соответствующие магнитудам типа Гутенберга-Рихтера, параллельно, те же вычисления выполнены по каталогу ROMPLUS (1998) [19],

содержащему магнитуды  $M_w$ , полученные из корреляционных соотношений или прямых определений сейсмического момента. Использование магнитуд  $M_w$  при оценках сейсмической опасности рекомендовано в рамках программы GSHAP [20] как энергетической характеристики наиболее адекватно отражающей величину землетрясения, неподверженной эффекту насыщения и имеющей четкий физический смысл. Кроме того, магнитуды  $M$  Гутенберга-Рихтера фактически идентичны магнитудам  $M_s$  (определяемым по поверхностным волнам), в общем, не имеют смысла для землетрясений промежуточной глубины (с  $h > 60-70$  км). Однако, по сложившейся за много предшествующих лет практике, именно такие магнитуды использовались при расчетах сейсмической опасности для землетрясений Вранча. Поэтому оценки параметров повторяемости выполнены по двум типам магнитуд.

### Результаты вычислений

Численные значения по каждому набору данных приведены в соответствующих таблицах.

Таблица 1

Магнитуда $M_{G-R}$	Период повторяемости			Вероятность $R_{T=50}(m)$	
	по (1)	по (9)	по (15)	по (8)	по (16)
6.5	18	20	29	0.938	0.813
6.6	21	24	38		
1990.05.30 6.7	26	30	48	0.858	0.648
6.8	31	37	61		
6.9	36	45	78		
1986.08.30 7.0	44	57	101	0.683	0.389
7.1	52	73	133		
1977.03.04 7.2	62	94	177	0.553	0.245
7.3	74	125	243		
1940.11.10 7.4	88	172	345	0.432	0.135
7.5	106	254	520	0.377	0.092

Оценки повторяемости в табл.1 выполнены по набору данных за 1901-2000гг., включающему 95 землетрясений с уровня  $M_{min}=5.0$ . Задаваемая величина  $M_{max}=7.8$  (для расчетов по формулам 2.9 и 2.15). Шаг по магнитуде во всех наших вычислениях  $\Delta M=0.3$  выбран для нивелирования возможных погрешностей в определении магнитуд в первой половине XX века.

Базовое уравнение аппроксимирующей прямой по [1]:

$$\lg N(m) = 3.747 - 0.769 M.$$

Графики повторяемости по (1) и по (15) приведены на рис.1

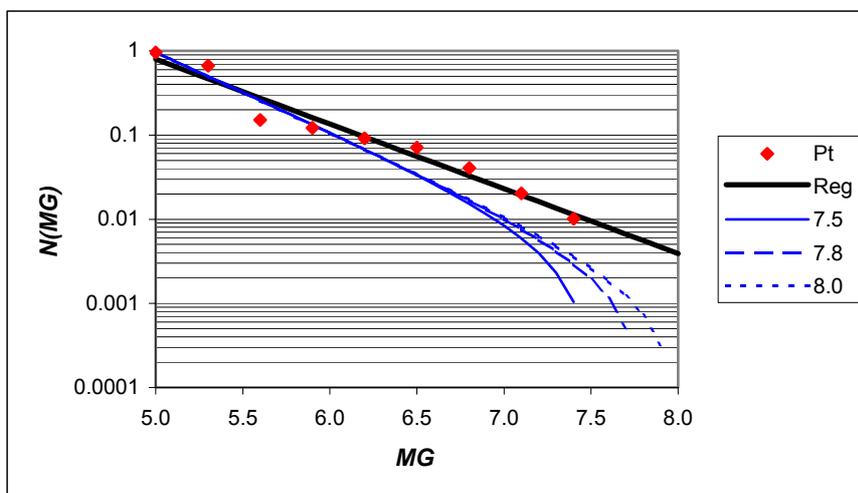


Рис.1. Графики повторяемости магнитуд по (1) и (15) для землетрясений Вранча с  $M \geq 5.0$

Таблица 2

Магнитуда $M_w$	Период повторяемости			Вероятность $R_{T=50(m)}$		
	по (1)	по (9)	по (15)	по (8)	по (16)	
6.8	18	19	16	0.995	0.958	
6.9	19	23	19			
1990.05.30	7.0	23	30	24	0.879	0.872
7.1	29	38	30			
7.15	32	44	35			
1986.08.30	7.25	38	58	45	0.729	0.667
7.3	42	67	52			
1977.03.04	7.4	51	94	72	0.624	0.499
7.5	62	140	105	0.554	0.377	
1940.11.10	7.6	75	233	173	0.486	0.250
7.7	91	515	379	0.420	0.123	

Оценки повторяемости в табл.2 выполнены по набору данных за 1901-2000гг., включающему 98 землетрясений с уровня  $M_{wmin}=5.3$ , ( $M_w=5.3$  примерно соответствует  $M_{G-R}=5.0$ ). Задаваемая величина  $M_{wmax}=7.8$  (для расчетов по формулам 2.9 и 2.15). Выбор минимального уровня магнитуд продиктован необходимостью обеспечения достаточного для проведения статистических оценок набора данных в широком диапазоне магнитуд. Базовое уравнение аппроксимирующей прямой по [1]:

$$\lg N(m) = 4.493 - 0.838 M_w$$

Соотношение магнитуд  $M_{GR}$  и  $M_w$  по [20]:

$$M_w = 0.92 M_{G-R} + 0.81.$$

Графики приведены на рис.2.

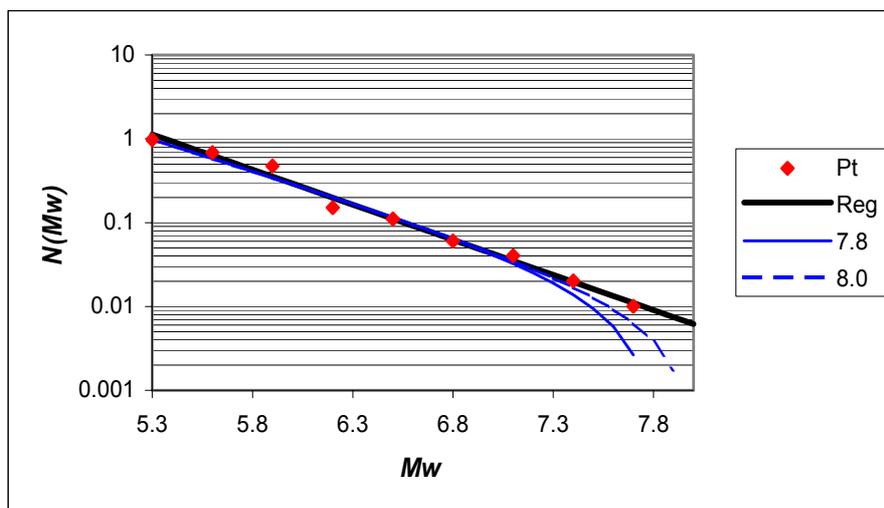


Рис.2. Графики повторяемости магнитуд по (1) и (15) для землетрясений Вранча с  $M \geq 5.3$

Оценки повторяемости магнитуд (типа Г-Р) сильных землетрясений Вранча, опубликованные румынскими специалистами в области инженерной сейсмологии в [15], и неоднократно повторенные ими в других публикациях, основаны на кумулятивном графике повторяемости за 1901-1995 с  $M_{min}=6.0$  (минимальный уровень магнитуд, представляющих инженерный интерес) и включающем всего 12 землетрясений. Шаг по магнитуде 0.1, т. е. использованы непрерывные или "точные" значения магнитуд, график кумулятивный, но без повторов экспериментальных данных на пустых интервалах.

Таблица 3.

Магнитуда $M_{G-R}$	Повторяемость при заданной $M_{max}$		Ур.(1)
	7.8	8.0	
7.8	-	457	134
7.7	704	279	114
7.6	323	191	96
7.5	197	139	81
1940.11.10	135	105	69
7.3	98	82	58
1977.03.04	75	65	50
7.1	58	52	42
1986.08.30	46	42	36
6.9	37	35	30
6.8	30	28	26
1990.05.30	24	24	22

Кроме оценки на основе соотношения Гутенберга-Рихтера [1], проведены вычисления также и по Хвангу [15] при двух заданных значениях  $M_{max}$ . Результаты оценок повторяемости по [15] приведены в таблице 3. Базовое уравнение аппроксимирующей прямой по [1]:

$$\lg N(m) = 3.49 - 0.72 M.$$

Графики повторяемости приведены на рис.3.

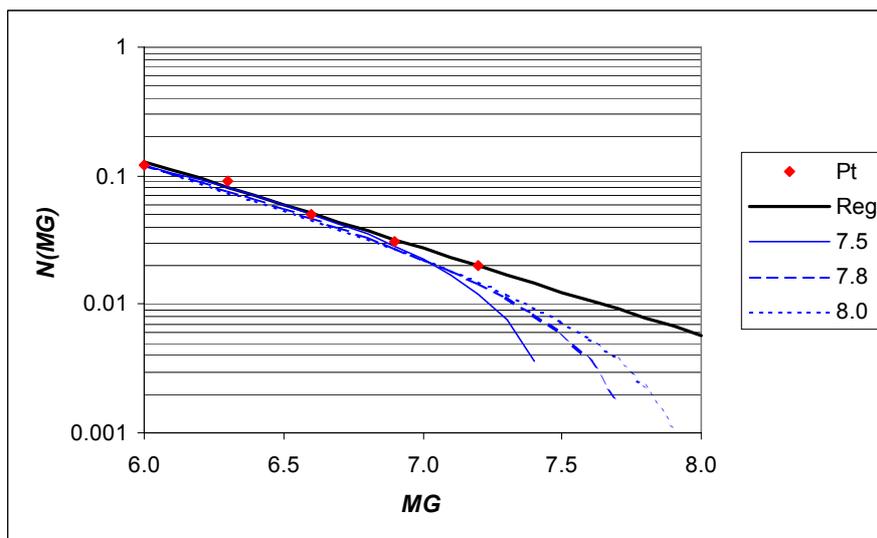


Рис.3. Графики повторяемости магнитуд по (1) и (15) для землетрясений Вранча с  $M_{G-R} \geq 6.0$  за 1901-2000 гг.

Нами также выполнены оценки повторяемости по этому же набору данных, но группированных с шагом 0.3 магнитуды. Результаты приведены в таблице 4. Кроме оценок по [1] и [15], вычислены оценки по МЭП [4,5,6], также приводятся оценки вероятности возникновения событий заданных магнитуд за 50 лет. Базовое уравнение аппроксимирующей прямой по [1]:

$$\lg N(m) = 3.18 - 0.678 M.$$

График повторяемости на рис.3.

Таблица 4

Магнитуда $M_{G-R}$	Период повторяемости			Вероятность $R_{T=50}(m)$	
	По (1)	По (9)	По (15)	По (8)	По (16)
6.5	17	18	18	0.950	0.937
1986.08.30 7.0	36	49	44	0.740	0.675
7.1	41	61	55	0.685	0.597
1977.03.04 7.2	50	77	69	0.627	0.514
7.3	59	102	89	0.570	0.427
1940.11.10 7.4	68	139	120	0.515	0.340
7.5	80	202	173	0.460	0.250

Принимая во внимание малую статистику землетрясений с уровня  $M_{min}=6.0$  за 1901-2000 гг., нами дополнительно выполнены оценки повторяемости по набору данных за 1801-2000 гг., с уровня  $M > 6.0$ , который содержит уже 20 событий, включая максимальное наблюдаемое в регионе землетрясение 1802 года с  $M=7.5$ . Результаты даны в таблице 5.

Таблица 5

$M_{G-R}$	Период повторяемости			Вероятность $R_{T=50}(m)$	
	По (1)	По (9)	По (15)	По (8)	По (16)
6.5	23	25	24	0.880	0.870
1986.08.30 7.0	60	75	67	0.560	0.525
7.1	72	96	84	0.500	0.445
1977.03.04 7.2	87	125	108	0.430	0.370
7.3	105	168	143	0.370	0.295
1940.11.10 7.4	127	234	196	0.320	0.225
7.5	154	347	286	0.270	0.160

Базовое уравнение аппроксимирующей прямой по [1]:

$$\lg N(m) = 3.99 - 0.825 M.$$

График повторяемости на рис. 4.

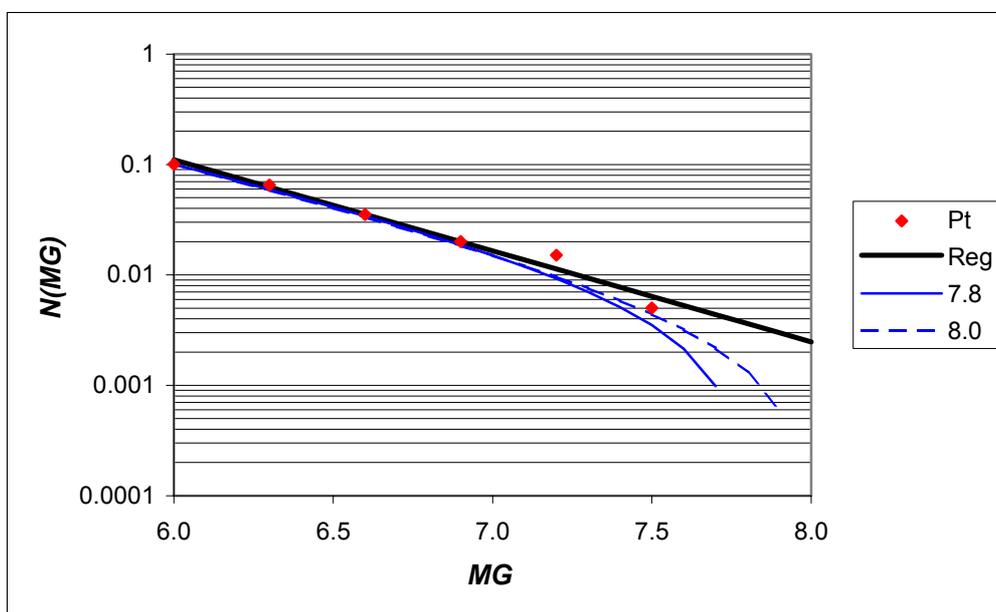


Рис.4. Графики повторяемости магнитуд по (1 и 15) для землетрясений Вранча с  $M_{G-R} \geq 6.0$  за 1801 – 2000 гг.

В 1995 г. В.И. Шумила [21] выполнил оценку повторяемости вранчских землетрясений методом максимального правдоподобия. Выборка содержала 420 событий с уровня магнитуд  $M > 3.0$  за 1800-1990 гг. Землетрясения с  $M > 3.0$  вводились в выборку для того, чтобы показать представительность магнитуды  $M = 4.0$ . Нормировка на единицу времени (1 год) была выполнена индивидуально для каждого из значений магнитуд, входящих в набор данных. Аппроксимирующая прямая описана уравнением (в терминах натуральных логарифмов):

$$\ln[N(m > M)/T] = 1.1617 - 1.8629(M - 4.5),$$

где 4.5 - референтный уровень, который рассчитывается по выборке, как уровень, приводящий к некоррелированным оценкам параметров уравнения  $a$  и  $b$ . Повторяемость магнитуды  $M = 7.5$  по этому уравнению составляет 84 года, магнитуды  $M = 7.0$  – 33 года.

### Обсуждение результатов и выводы

Сравнивая таблицы 1 и 2 можно отметить, что оценки повторяемости землетрясений Вранча, сделанные практически для одного и того же набора данных, но по разным типам магнитуд и разными методами, значимо отличаются. Очевидно, что оценки на базе классической формулы Г-Р (1), особенно для больших магнитуд (больших или равных 7.0 по Г-Р или 7.4  $M_w$ ) завышают возможную повторяемость, а, следовательно, и сейсмическую опасность в целом, по сравнению с реально наблюдаемой.

Оценки на основе формулы (9) представляются более приемлемыми при анализе повторяемости в терминах магнитуд  $M_{G-R}$ , при использовании магнитуд  $M_w$  эта формула дает слишком большой период повторяемости для максимальной оцениваемой магнитуды. При использовании формулы (15) более правдоподобная оценка получается для магнитуд  $M_w$ , чем для  $M_{G-R}$ . Расчетная повторяемость, как следует из таблицы 3 по [15], существенно зависит от величины задаваемой  $M_{max}$ : чем выше  $M_{max}$  априори, тем меньше интервал повторения больших землетрясений, следовательно, выше общая сейсмическая опасность, это относится к расчетам как по методу Хванга [15], так и по МЭП [4,5,6].

В данной статье оценки основываются, как было показано выше, на более обеспеченной статистике, чем в [14], а выбор  $M_{max}$  обусловлен результатами ряда исследований прошлых лет [11-13], по которым величина  $M_{max} = 7.5-7.8$  (в терминах магнитуды G-R). В таблицах 1-2 и 4-5 даны оценки вероятности возникновения землетрясений определенной магнитуды за заданный временной интервал ( $T=50$  лет).

Данные расчетов, приведенные в таблицах 4 и 5, показывают, что влияние пороговой (или минимальной) магнитуды выборки на итоговые оценки повторяемости также весьма значительно: при увеличении  $M_{min}$  на единицу, расчетный период повторения магнитуды 7.5 снижается при вычислении всеми тремя методами, следовательно, возможно завышение или занижение расчетной сейсмической опасности.

Сравнение данных в табл. 4 и 5 показывает, что даже при одинаковых уровнях  $M_{min}$  и  $M_{max}$ , но при разных объемах выборок, расхождение оценок повторяемости больших магнитуд может достигать 60-70%.

Подводя общий итог вышеизложенному, и отбрасывая крайние значения из полученного набора оценок повторяемости, можно отметить, что период повторяемости землетрясений с  $M_{G-R}=7.0$  ( $M_w=7.25$ ) лежит в интервале от 30 до 60 лет, с достаточно высокой вероятностью,  $R=0.5-0.7$  (за  $T=50$  лет), с  $M_{G-R}=7.5$  ( $M_w=7.7$ ) в интервале от 100 (наиболее пессимистическая оценка) до 380 лет (наиболее оптимистическая оценка), с вероятностью  $R=0.1-0.25$  (за  $T=50$  лет). Применение разных методов для определения средних интервалов повторения сильных землетрясений позволяет получить более реалистичные, не исключающие, а взаимно дополняющие друг друга, оценки.

По двум каталогам землетрясений с унифицированными, но разными типами магнитуд ( $M_{G-R}$  и  $M_w$ ), тремя методами выполнены оценки повторяемости и вероятности сильных землетрясений Вранча. Отмечена приоритетность использования того или иного метода для оценки по разным типам магнитуд. Показана зависимость конечных оценок от выбора задаваемых величин  $M_{min}$  и  $M_{max}$ , объема выборки, использования группированных (интервальных) данных или наблюдаемого ряда магнитуд. Из анализа рассчитанных периодов повторяемости следует, что период повторяемости землетрясений с  $M=7.0$  лежит в интервале от 30 до 60 лет, с достаточно высокой вероятностью,  $R=0.5-0.7$  (за  $T=50$  лет), с  $M_{G-R}=7.5$  ( $M_w=7.7$ ) в интервале от 100 (наиболее пессимистическая оценка) до 380 лет (наиболее оптимистическая оценка), с вероятностью  $R=0.1-0.25$  (за  $T=50$  лет).

Автор статьи выражает искреннюю благодарность Е.С. Исичко за конструктивную помощь в реализации программного обеспечения и проведения расчетов.

### Литература

1. B. Gutenberg and C.F. Richter (1956) Magnitude and energy of earthquakes. Ann. geofis., v.9, N1, 1-15.
2. G.Molchan, T.Kronrod and G.F.Panza (1997) Multi-scale model for seismic risk. Bull. Seism. Soc. Am., v.87, 1220-1229.
3. S.F. Pacheco, C.H. Sholz and L.R. Sykes (1992) Changes in frequency-size relationship from small to large earthquakes. Nature, 355, 71-73.
4. J.B.Berril and R.O.Davis. (1980) Maximum entropy and the magnitude distribution. Bull. Seism. Soc. Am., v.70, pp.1823-1831.
5. W.M. Dong, A.B. Bao and H.C. Shah (1984) Use of maximum entropy principle in earthquake recurrence relationships. Bull. Seism. Soc. Am., v.74, pp.725-737.
6. J.Sun and T.-C.Pan (1995) The probability of very large earthquakes in Sumatra. Bull. Seism. Soc. Am., v.85, pp.1226-1231.
7. J.E. Ebel (1984) Statistical aspects of New England Seismicity from 1975 to 1982 and implication to past and future earthquake activity. Bull. Seism. Soc. Am., v.74, pp.1311-1329.
8. B.Epstein and C.Lomnitz.(1966). A model for the occurrence of large earthquakes. Nature, 211, 954-956.
9. B.F.Howell. (1980) A comparison of seismic risk estimates in central United States. Earthquake Notes, 51, pp.13-19.

10. V.Ginsari. (2000). Analysis of recurrence law validity by utilization of different fitting techniques (Vrancea zone of intermediate depth seismicity case study). Proceedings of XXVII ESC General Assembly, Lisbon, Portugal, p.96.
11. А.В. Друмя, Н.Я. Степаненко (1972) Карта максимальных возможных землетрясений сейсмического района Вранча. Изв. АН СССР, Физика Земли, 10, 77-78.
12. В.И. Бунэ, И.Р. Катрих (1980) Оценка вероятности землетрясений при составлении карты сейсмического районирования. Количественная оценка сейсмических воздействий. Вопросы инженерной сейсмологии, вып. 20, 3-14.
13. M. Radulian (1981) Seismic risk determination for Vrancea intermediate earthquakes. Proceedings of the 2nd International Symposium on the Analysis of Seismicity and Seismic Hazard, Liblice, Czechoslovakia, 545-552.
14. D. Lungu, T. Cornea and C. Nedelcu. (1999) Hazard assessment and site-dependent response for Vrancea earthquakes. In: Vrancea Earthquakes: Tectonics, Hazard and Risk Mitigation. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 251-267.
15. Hwang H.H.M. and Huo J.R. (1994) Generation of Hazard- consistent fragility curves for seismic loss estimation studies. Technical Report NCEER-94-0015, National Center for Earthquake Engineering Research, University of New York at Buffalo.
16. Lomnitz C. (1974). Global tectonics and earthquake risk. Elsevier, Amsterdam, p.131.
17. Radu C. Catalogul cutremurelor puternice produse pe teritoriul României. Partea I,II. In: Cutremil de pământ din Romania de la 4 martie 1977. Ed. Academiei României, București, 1982, 78-85.
18. Radu C. Catalogul istoric al cutremurelor din Vrancea în perioada 984-1900. In: Construcții amplasate în zone cu mișcări seismice puternice. Ed. Orizonturi Universitare, Timișoara, 2003, p.25.
19. Oncescu M. C., V. Marza and M. Popa (1999). The Romanian earthquake catalogue between 984-1997. In: Vrancea Earthquakes: Tectonics, Hazard and Risk Mitigation. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 43-47.
20. Global Seismic Hazard Assessment Programm. Annali di Geofisica, V. XXXVI, No 3-4, 1993.
21. Шумила В.И.(1995). Результаты картирования параметров сейсмического режима землетрясений области Вранча. Итоговый отчет по теме: "Исследование сейсмогенеза и сейсмической опасности Карпатского региона". Фонды Института геофизики и геологии АН РМ, с. 47.

*Алексеев И.В., Роман А.А., Симонова Н.А.*

## **Построение регионального годографа очага Вранча на основе данных Международного Сейсмологического Центра.**

*In article the technique of construction of regional hodograph of the seismic focus Vrancea on the data of the International Seismological Centre is described. Hodograph is constructed for P and S waves and are submitted as the tables of coefficients of 6 degree's polynom, and also in a graphic kind.*

### **Введение**

Данная работа является частью задачи определения гипоцентров землетрясений очага Вранча по данным близких станций ( $\Delta < 20^\circ$ ), где общеземной годограф IASP91 оказывается недостаточно точным в связи с тем, что не учитывает особенностей строения данной очаговой зоны. Практическое значение работы состоит в том, что построенный в ней региональный годограф является частью программы HYPOS, которая используется сейсмической сетью Республики Молдова для определения гипоцентров землетрясений очага Вранча.

### **Данные и методы обработки**

Для построения годографа были использованы данные Международного Сейсмологического Центра (ISC) [1]. Выборка информации о землетрясениях очага Вранча производилась из ISC On-line Bulletin по следующим критериям: положения эпицентров широта  $45^\circ - 46^\circ$  N, долгота  $26^\circ - 27^\circ$  E. Были получены сведения о 1701 землетрясении за период с 28 января 1985 по 6 сентября 2002 г. Было решено не использовать более ранние данные ввиду недостаточной надежности определения их гипоцентров. Бюллетень был представлен в формате IMS1.0.

Далее, была написана программа, которая по данным Бюллетеня вычисляла для каждого вступления эпицентрального расстояния и время пробега P и S волн. При наличии нескольких вариантов расчета гипоцентров, выполненных разными агентствами, выбор осуществлялся в соответствии со следующей таблицей приоритетов:

1. BUC (Bucharest. Centre for Earth Physics and Seismology, Romania.);
2. ISC (International Seismological Centre. U.K.);
3. NEIC (National Earthquake Information Center. U.S.A.);
4. MOS (Moscow. Institute of Physics of the Earth, Russia.).

Были использованы данные станций, находящихся не далее 20 градусов от эпицентра. Всего было получено 23777 вступлений P и 10154 вступлений S волн. Вся эта информация была разделена на 16 массивов данных по глубинам очага 10, 20, 30, ..., 160 км с небольшим перекрытием ( $\pm 7$  км от центральной глубины). Так, например, в массив для глубины 100 км попали землетрясения с глубиной гипоцентра от 93 до 107 км.

Для тех же глубин и эпицентральных расстояний 11, 12, 13, ..., 25 градусов с помощью PC Version of Ray Buland's IASP91 Traveltime Software [2] были вычислены времена пробега P и S волн и добавлены в фактический материал. Это было сделано для того, чтобы региональный годограф плавно переходил в международный.

На следующем этапе полученные массивы аппроксимировались полиномом 6 степени

$$T = \sum_{n=0}^6 a_n \Delta^n$$

(выбор был сделан на основании экспериментальной проверки). При этом данные выходящие за пределы интервала  $3\sigma$  удалялись. На рис.1 показан пример построения годографа P волны для глубины 150 км. Коэффициенты полинома  $a_0 - a_6$  годографов P и S волн для глубин  $h$  представлены в таблицах 1 и 2. В таблицах также указано  $n$  – число точек по которым эти полиномы строились. В среднем, стандартные отклонения для семейства P волн составляли 2.4 с., а для S волн – 4.2 с. Годографы P и S волн на интервале эпицентральных расстояний 0–10 градусов показаны на рис. 2 и 3.

### Обсуждение результатов и выводы

Годографы были построены только на основе данных о землетрясениях очага Вранча и таким образом учитывают геологические особенности региона. На рис. 2 и 3 хорошо видно различие характера распространения волн на глубинах 10-40 и 50-160 км. Это говорит о том, что в данном регионе граница Мохоровичича находится на глубине между 40 и 50 км., что не противоречит ранее полученным результатам [3].

Настоящая работа будет способствовать увеличению точности определения гипоцентров карпатских землетрясений.

Таблица 1. Коэффициенты полинома годографа P волны

h, km	n	a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub>	a <sub>5</sub>	a <sub>6</sub>
10	717	1.00503	20.7677	-2.76554	0.446315	-0.03327580	0.00114549	-1.48692E-05
20	556	1.22174	20.7955	-2.76141	0.443848	-0.03305180	0.00113631	-1.47220E-05
30	614	2.96655	17.8111	-1.47781	0.220561	-0.01537570	0.000495435	-6.06911E-06
40	425	3.79858	16.5103	-0.86500	0.111855	-0.00666699	0.000175788	-1.70268E-06
50	157	6.54076	10.2684	1.33376	-0.202879	0.01463300	-0.000505187	6.59549E-06
60	322	7.42063	10.5276	1.01041	-0.141435	0.00974477	-0.000329136	4.23601E-06
70	829	8.48463	10.1390	0.98672	-0.131306	0.00969824	-0.000372261	5.48728E-06
80	1681	9.96484	8.61748	1.54850	-0.221305	0.0168589	-0.00064748	9.51499E-06
90	2246	11.1655	7.98126	1.63127	-0.210338	0.0139012	-0.000464559	6.06236E-06
100	1827	12.4516	7.42241	1.61173	-0.185225	0.0109617	-0.000340073	4.27907E-06
110	2549	13.6505	6.47869	2.08242	-0.292738	0.0213068	-0.000773202	1.08248E-05
120	4046	15.0050	6.14460	2.06146	-0.279673	0.0199741	-0.000721734	1.01453E-05
130	4740	16.0869	5.77458	2.09632	-0.275466	0.0191824	-0.000683521	9.55835E-06
140	4949	17.4148	5.42468	2.13659	-0.271144	0.0180474	-0.00061327	8.20336E-06
150	3457	18.5296	4.84257	2.31640	-0.298429	0.0199210	-0.00066998	8.80472E-06
160	1690	19.5274	4.91646	2.26733	-0.291995	0.0198069	-0.00068392	9.24306E-06

Таблица 2. Коэффициенты полинома годографа S волны

h, km	n	a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub>	a <sub>5</sub>	a <sub>6</sub>
10	500	2.01363	36.4827	-3.70868	0.453050	-0.0261756	0.000727986	-8.07403E-06
20	311	2.85353	34.9321	-2.98740	0.340625	-0.0188074	0.000511736	-5.71920E-06
30	284	5.87690	29.4426	-1.53859	0.167738	-0.0071217	9.51031E-05	1.47619E-07
40	187	7.18576	26.4602	-0.00173	-0.075359	0.0093422	-0.000415915	6.16655E-06
50	122	11.2869	18.9776	2.26859	-0.361536	0.0266587	-0.000912583	1.15675E-05
60	208	13.9438	16.1411	2.87557	-0.441117	0.0324049	-0.00111303	1.42037E-05
70	479	15.9320	16.1322	1.61703	-0.106240	-0.0004194	0.000251692	-6.10406E-06
80	930	18.3010	13.7387	2.62903	-0.296582	0.0160037	-0.000394296	3.28960E-06
90	902	20.5864	11.8847	3.39159	-0.424088	0.0267965	-0.000822377	9.52248E-06
100	879	22.5704	11.5618	3.21995	-0.376366	0.0223196	-0.000651484	7.25912E-06
110	1077	24.7403	9.98153	3.77579	-0.475160	0.0304919	-0.000957795	1.14813E-05
120	1485	27.2259	9.13419	3.66098	-0.414234	0.0234186	-0.000638415	6.48294E-06
130	1625	29.5983	7.44014	4.23982	-0.522554	0.0333811	-0.00105187	1.26906E-05
140	1684	32.0475	6.33536	4.59625	-0.540651	0.0322575	-0.000952558	1.08565E-05
150	1309	33.6321	6.20752	4.26731	-0.462646	0.0254518	-0.000695774	7.32232E-06
160	555	34.7568	6.52975	4.17849	-0.460550	0.0264326	-0.00077359	8.91943E-06

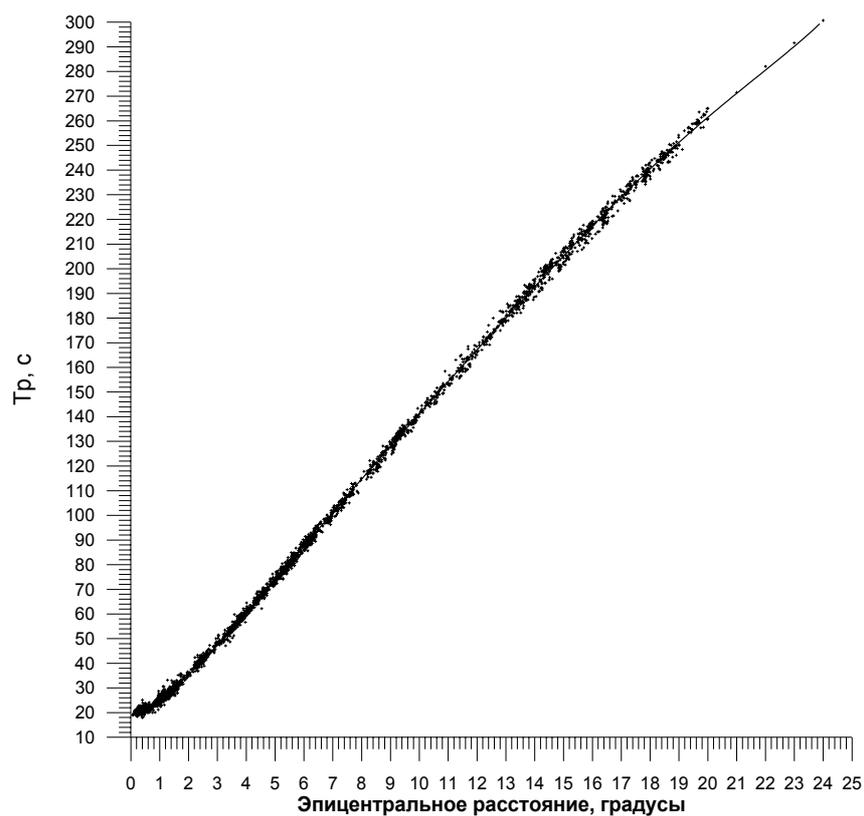


Рис. 1. Пример построения годографа P волны для глубины 150 км.

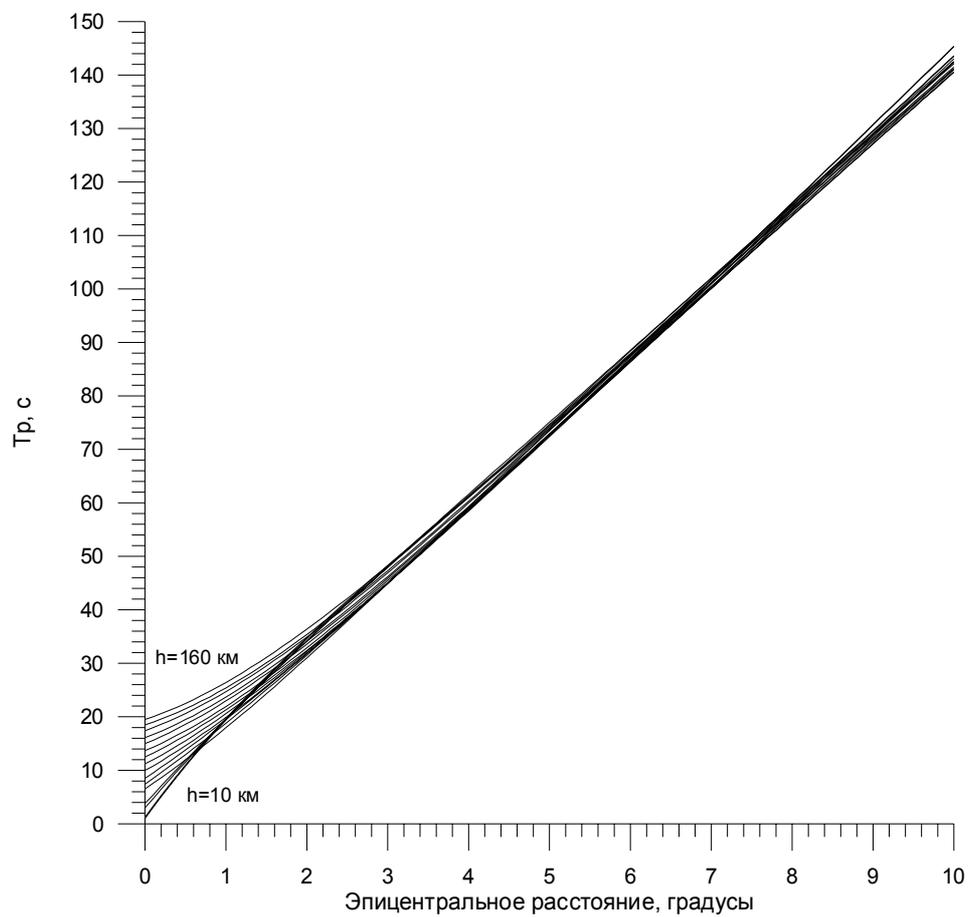


Рис. 2. Годограф Р волны на интервале эпицентральных расстояний 0–10 градусов

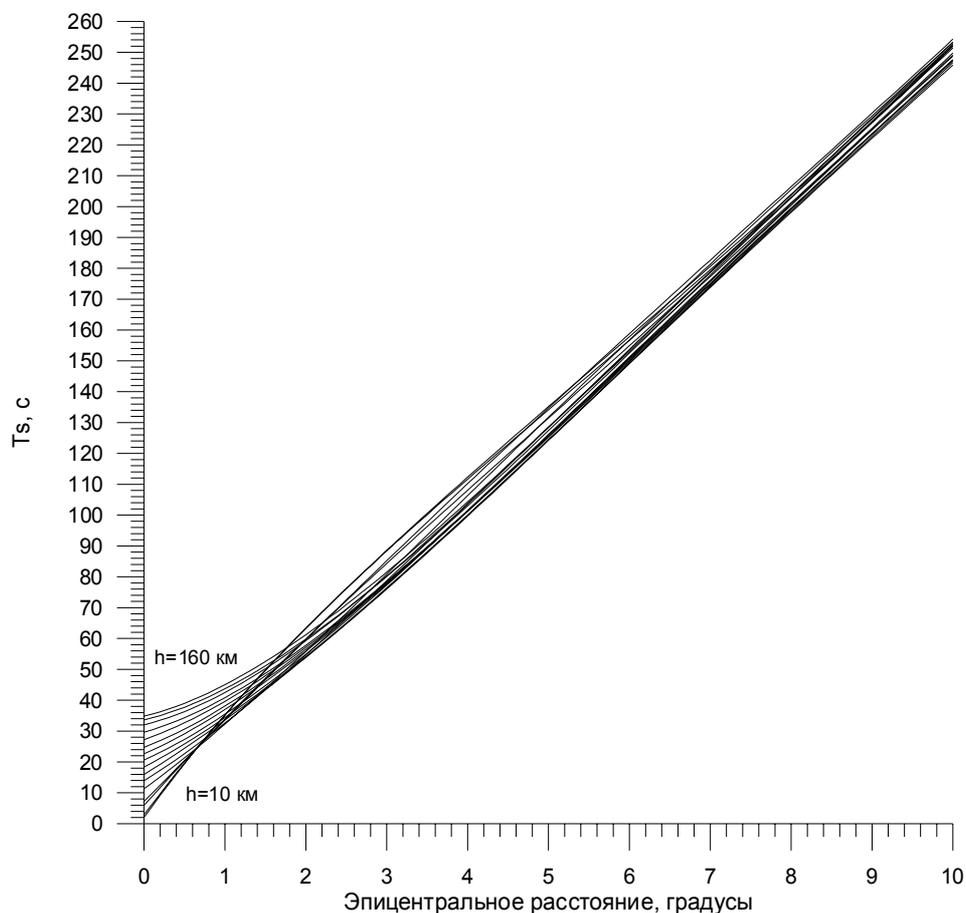


Рис. 3. Годограф S волны на интервале эпицентральных расстояний 0–10 градусов

### Литература

1. International Seismological Centre, On-line Bulletin, <http://www.isc.ac.uk/Bull>, Internatl. Seis. Cent., Thatcham, United Kingdom, 2002.
2. Buland and Chapman (1983) in "The Computation of Seismic Travel Times", BSSA, v. 73, pp. 1271-1302.
3. D. Enescu. Contributions to the knowledge of the lithosphere structure in Romania on the seismic data. St. Cerc. Geofiz. Geogr. Geofizică, tom 25, 1987, București, p. 20-27.

Мырлян Н. Ф.\*

## Сравнительная характеристика геохимических спектров твёрдофазных атмосферных выпадений в городах

*The geochemical spectra of solid atmospheric deposits in Moscow, Kishinev and RioGrande (Brazil) are compared. Geochemical spectra in residential areas of cities with various urbanistic characteristics and physical-geographical conditions are practically identical. The parameter technofility supervises the increased concentration in an atmosphere of cities of elements of wide household use with low clarkcs and high mobility. Concentration of lithogenous metals and metals resistant to oxidation in a small degree is dependent on their technofility.*

### Введение

Термином “техногенез” А.Е. Ферсман обозначил антропогенный вклад в рассеяние и концентрирование химических элементов в биосфере [1]. Позже А.И. Перельманом для количественной оценки техногенеза был введен показатель “технофильность” – отношение ежегодно извлекаемого из недр количества элемента к его кларку [2]. В первых эколого-геохимических исследованиях начала 70-х годов технофильность использовалась для общей оценки экологического риска загрязнения среды отдельными элементами. Дальнейшее развитие приложения геохимии к экологическим исследованиям привело к появлению большого числа специализированных параметров для оценки экологического риска различных природных сред: воздуха, осадков, почвенного покрова, поверхностных и грунтовых вод [3].

В начале 80-х годов сформировалось новое направление - экологическая геохимия городов. Основные положения этой дисциплины сформулировал Ю.Е. Саэт [4]. При этом городские территории рассматривались как специфические геохимические поля, и устанавливалась аналогия между геохимическими процессами в разрушающихся рудных месторождениях и распространением загрязнений от точечных источников в промышленно-городских агломератах. Коллективы ИМГРЭ и МГУ первыми провели комплексное эколого-геохимическое картирование крупных городов центра России [5,6]. Этот опыт был использован для эколого-геохимических исследований в Кишиневе в конце 80-х годов [7].

Геохимические исследования городов, проводимые в СССР, не имеют аналогов в мире. Их уникальность состоит не только в масштабности, но и в практическом применении идей геохимии техногенеза разработанных В.И. Вернадским, А.Е Ферсманом, А.И. Перельманом, Ю.Е Саетом, Н.С. Касимовым и др.

В конце 90 –х годов нами была проведена эколого-геохимическая съемка г. Риу-Гранде (Бразилия) по упрощенной схеме – геохимический анализ твёрдофазных атмосферных выпадений (ТАВ) [8]. Этот первый и пока единственный опыт эколого-геохимического картирования в западном полушарии представляет возможность провести сравнительный анализ геохимических

---

\* Университет Рио-Гранде, Бразилия

спектров городов с различным характером и уровнем техногенеза, реализуемым в различных социально-экономических и географических условиях.

Города являются зонами полиэлементного техногенного рассеяния. Поэтому следовало бы ожидать, что уровни обогащения твердофазных атмосферных выпадений химическими элементами в городах в целом должны соответствовать их технофильности. В настоящей статье мы попытались проверить это предположение, а также установить присутствие общих черт в распределении химических элементов в твердофазных атмосферных выпадениях городов, различных по своим урбанистическим и зонально-географическим характеристикам.

### **Материалы и методы**

Исследованные города Москва, Кишинев и Риу Гранде значительно различаются по своим урбанистическим и природно-географическим характеристикам. Москва – один из крупнейших мегаполисов мира с порфиридной структурой размещения промышленности (комплексы промышленных предприятий по мере разрастания городской застройки окружались жилыми районами), в Кишиневе на фоне вкрапленной структуры размещения промышленности имеются промышленные зоны в центральной и периферической частях города, в Риу Гранде жилые кварталы и промышленная зона пространственно разделены. Москва характеризуется относительно легким механическим составом почв и среднегодовой нормой осадков до 900 мм, почвенный покров Кишинева представлен глинистыми почвами и среднегодовой нормой осадков около 500 мм, Риу Гранде расположен в береговой зоне Атлантического океана на дюнных кварцевых песках с типичной для влажных субтропиков годовой нормой осадков около 1500 мм. Эмиссии автотранспорта также различны в этих городах, если в Москве и Кишиневе на период опробования широко использовался бензин с добавкой тетраэтилсвинца, то в Риу Гранде такой бензин запрещен к использованию с 1980 г. и, кроме того, большую часть автомобильного топлива здесь составляет этиловый спирт.

Образцы ТАВ в Москве и Кишиневе были отобраны методом снеговой съемки. На поверхности снега, не менее двухнедельной давности, намечался квадрат площадью 1 м<sup>2</sup>, снег собирался до глубины нескольких сантиметров над поверхностью почвы и помещался в полиэтиленовые пакеты. В лаборатории снег растапливался при комнатной температуре. Взвешенный материал отделялся центрифугированием при 6000 об/мин, высушивался при комнатной температуре, взвешивался и складировался до последующего анализа в стеклянной посуде.

Для опробования ТАВ в Риу Гранде нами был разработан и применялся специальный коллектор, состоящий из конической полипропиленовой воронки и ацетат-целлюлозного фильтра 0,45 μm (Millipore®) Университет Рио-Гранде, Бразилия [9]. Коллекторы экспонировались в течение 30 дней в выбранных точках на высоте от 5 до 7 метров над поверхностью почвы для уменьшения почвенной составляющей в собираемых выпадениях. Фильтр с накопленным материалом извлекался из коллектора в лаборатории, высушивался при комнатной температуре, взвешивался и складировался в стеклянной посуде.

Металлы в ТАВ Москвы и Кишинева определялись в образцах, предварительно озоленных при температуре до 550 С °, методом эмиссионной спектроскопии (количественный анализ со средним квадратичным отклонением трех повторов меньше 15%). Образцы ТАВ Риу Гранде предварительно разлагались в смеси концентрированных азотной, соляной, плавиковой и хлороводородной кислот с упариванием до влажных солей. Анализ металлов проводился атомно-абсорбционным методом в пламенном и электротермическом режиме (среднее квадратичное отклонение повторов менее 5%).

### Обсуждение результатов

Метоллометрическая съемка ТАВ в изученных городах выявила аномалии различных элементов. В Москве наиболее контрастные аномалии проявляются в зоне воздействия выбросов машиностроительных и металлообрабатывающих заводов. Парагенную ассоциацию промышленных выбросов в Москве составляют свинец, хром цинк и медь. В Кишиневе наиболее контрастные аномалии ТАВ приурочены к промышленной зоне вдоль р. Бык, с парагенной ассоциацией меди, цинка, свинца, никеля. В Риу Гранде промышленный район представлен постоянной аномалией ТАВ, обязанной выбросам фабрик по производству минеральных удобрений, нефтеперегонного завода и портовых терминалов. Парагенную ассоциацию этой обширной аномалии составляют цинк, никель, кадмий, мышьяк и ванадий.

Ассоциация химических элементов в ТАВ промышленных зонах, при всей важности для оценки эколого-геохимической ситуации в городах, не может быть использована для общей характеристики геохимических процессов в городах в связи с резкой специализацией промышленных производств. Поэтому для сравнительного анализа геохимических спектров исследованных городов мы использовали данные, полученные по точкам опробования в жилых районах расположенных вне прямого влияния промышленных выбросов.

На рисунке 1, где представлены геохимические спектры, изученных городов видно значительное сходство в распределении концентраций металлов в ТАВ изученных городов.

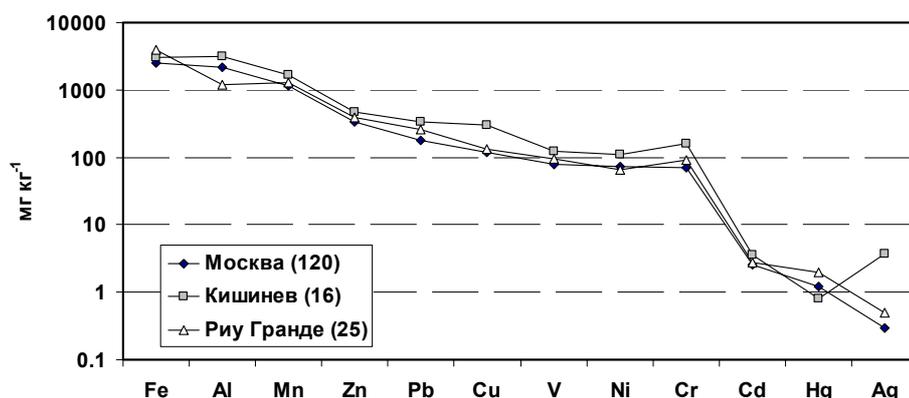


Рис.1. Средняя концентрация металлов в ТАВ жилых районов городов. В скобках – количество образцов.

Порядок элементов в спектрах в сравнении с базовым спектром Москвы нарушается в Риу Гранде в отношении марганца и хрома, а в Кишиневе в отношении алюминия, хрома и серебра. Превышение концентрации марганца над алюминием в ТАВ Риу Гранде объясняется обедненностью местных почв алюмосиликатными глинистыми минералами и близким залеганием грунтовых вод, которое способствует формированию окислительного барьера на поверхности почв и накоплению на нем гидроокислов марганца. Несколько повышенное содержание хрома в ТАВ Риу Гранде по сравнению с Москвой, возможно, объясняется тем, что жилых районов города достигают пылевые частицы рудного концентрата, разгружаемого в портовых терминалах расположенных в 20 км от жилого сектора. В Кишиневе ТАВ относительно обогащены алюминием, вероятно, из-за значительной примеси в выпадениях глинистых минералов местных почв. Более чем двукратное превышение хрома в ТАВ Кишинева по сравнению с Москвой, вероятно, является следствием меньшей дистанцией между жилыми районами Кишинева и промышленной зоной, поэтому, хотя хром не входит в парагенную ассоциацию промышленных выбросов города, его содержание в ТАВ явно повышено. Аномальное содержание серебра в ТАВ Кишинева, если исключить вероятность аналитической неточности, трудно обосновать с позиций геохимии техногенеза.

Среди трех исследованных городов Кишинев выделяется повышенным содержанием в ТАВ практически всех металлов за исключением железа и ртути. Одной из причин высоких содержаний металлов, вероятно, является общая повышенная запыленность атмосферы Кишинева по сравнению с Москвой и Риу Гранде, что уже отмечалось нами в предыдущих публикациях [10], а также большая доля в ТАВ глинистых минералов, содержащих в поглощенном комплексе значительные количества металлов. Присутствие в ТАВ глинистых минералов почв в зимний период объясняется их отделением от фасадов зданий (особенно в морозную погоду), а также привнесом в жилую зону почвенного материала из пригородной индустриальной зоны на колесах автотранспорта. В морозную погоду пыление этого материала не менее интенсивно, чем в сухой летний период.

Сравнение коэффициентов концентрации тяжелых металлов (превышение концентрации элемента над его региональным фоном) в ТАВ городов и их технофильности позволяет достаточно уверенно выделить две группы металлов (Рис. 2). Первую группу металлов (в правой части графика) характеризует плохо выраженная корреляция коэффициента концентрации и технофильности. Концентрация этих металлов, несмотря на высокую технофильность, в городских ТАВ превышают региональный фон не более 4 раз (в среднем – 2 раза). Литофильные элементы (алюминий, железо и марганец) попадают в эту группу в связи с их высоким кларком в литосфере, для превышения, которого в ТАВ должны существовать особые техногенные условия, характерные для выбросов таких специфических производств, как легирование стали, выплавка чугуна или выработка алюминия. Жилые районы ни одного из исследованных городов не находятся под влиянием выбросов этих производств.

Серебро и хром, хотя и обладают высокой технофильностью и находят широкое применение в бытовой деятельности населения, незначительно превышают свой региональный фон в ТАВ жилых районах. Наиболее вероятно это связано как со свойствами покрытий из этих металлов (устойчивостью к

окислению), так и характером использования этих металлов в бытовой деятельности (в основном внутри помещений). Тем не менее, в ТАВ Кишинева серебро занимает особое положение в связи с необычно высокой его концентрацией. Поскольку аномальные концентрации серебра встречаются практически во всех точках опробования ТАВ в жилах районах Кишинева, можно было бы, допустить, что серебро имеет общий источник, например, выбросы городских теплоцентралей, использовавших на период опробования жидкое топливо, которое в зависимости от типа месторождения может содержать повышенные количества этого металла.

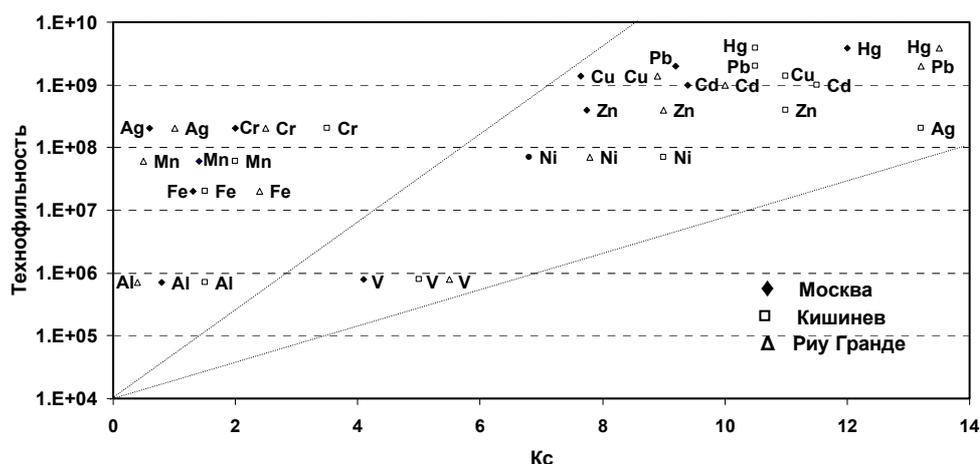


Рис.2. Технофильность и коэффициенты концентрации металлов в ТАВ исследованных городов

Вторую группу металлов (центральный сектор графика) характеризует выраженная связь между технофильностью и коэффициентами концентрации. Эту группу составляют элементы зол уноса (ванадий и никель), металлы широкого бытового использования (медь, цинк и свинец), а также элементы с очень низким кларком и большой миграционной способностью (кадмий и ртуть). Порядок коэффициентов концентрации для отдельных элементов не совпадает с таковым для их концентраций в городских ТАВ. Так по абсолютному содержанию свинца в ТАВ Кишинев превышает Москву и Риу Гранде, тогда как коэффициент концентрации свинца имеет самое большое значение в ТАВ Риу Гранде. Высокий коэффициент концентрации свинца в атмосферных выпадениях Риу Гранде объясняется низким региональным фоном металла, а также наличием специфических источников загрязнения, компенсирующих отсутствие этилированного бензина [11]. Это же относится к ртути, повышенная концентрация которой в атмосфере Риу Гранде связана с загрязнением почв города металлом в предыдущие столетия в результате отсутствия утилизации отходов производства фетра [12].

Правый нижний сектор графика не занят ни одним элементом (Рис.2). Здесь могли бы располагаться элементы с низкой технофильностью, но высоким уровнем загрязнения ТАВ. К таким относятся редкоземельные и рассеянные элементы:

иттрий, галлий, цезий, технеций и др. Понятно, что не следует ожидать загрязнения этими элементами атмосферных выпадений в жилых зонах городов.

### **Выводы**

Твердофазные атмосферные выпадения в жилых районах городов с резко различными урбанистическими параметрами в разных физико-географических зонах характеризуются очень близкими геохимическими спектрами. Совпадение спектров, очевидно, связано с практически одинаковым уровнем использования металлов в бытовом секторе России, Молдовы и Бразилии, что, вполне вероятно, можно распространить и на другие страны.

Уровни превышения содержания металлов в твердофазных атмосферных выпадениях жилых районов городов находятся в близкой зависимости от технофильности для металлов с низкими кларками, широким применением в быту и высокой миграционной способностью. Литофильные металлы, а также металлы устойчивые к окислению демонстрируют в своем распределении меньшую зависимость от их технофильности.

### **Литература**

1. А.Е. Ферсман. Геохимия. Т. 5. М., Изд-во АН СССР, 1959, 346 с.
2. А.И. Перельман. Геохимия ландшафта. Изд. 2-е, М., Высшая Школа 1975, 340 с.
3. И.А. Авессаломова. Геохимические показатели при изучении ландшафтов. М., МГУ, 1987, 108 с.
4. Ю.Е. Саэт, Б.А. Ревич, П.Е. Янин и др. Геохимия окружающей среды. М., Недра, 1990, 335 с.
5. Буренков Э.К. и др. Геохимические исследования городских агломераций. М., ИМГРЭ, 1998, 190 с.
6. Н.С. Касимов и др. Экогеохимия городских ландшафтов. М., МГУ, 1995, 336 с.
7. Н.Ф. Мырлян, К.Е. Морару, Г.И. Настас. Эколого-геохимический атлас Кишинева. Кишинев, Штиинца, 1992, 117 с.
8. N. Mirlean, A.Vanz and P.Baisch. Concentração e distribuição de metais pesados no material particulado atmosférico de Rio Grande, RS. In: Environmental Geochemistry in Tropical Countries, Porto Seguro, SP, 1999, с. 60-64.
9. N.Mirlean, A.Vanz and P.Baisch. Avaliação de poluição do ar por chumbo particulado: uma abordagem geoquímica. Química Nova, SP, 2003, v.26, p.25-29.
10. N.Mirlean, G.Nastas. Evaluarea eco-geochemica a poluarii solurilor din orasul Chisinau cu pulburi sedimentabil si metalele grele. Mediului Inconjurator, Bucuresti, 1993, v. 4, p. 55-58.
11. N. Mirlean, D. Robinson, M. Vignol et al. Identification of Local Sources of Lead in Atmospheric Deposits in an Urban Area (Southern Brazil). Atmospheric Environment, 2004, (in press).
12. N. Mirlean, C. Oliveira. Mercury in Coastal Reclamation Fills in Southernmost Brazil: Historical and Environmental Facets. Journal of Coastal Research, 2005, (in press).

*Moraru C., Budesteanu S., Jousma G.\**

## **Typical shallow groundwater geochemistry in the Republic of Moldova (pilot study)**

### **1. Introduction**

One of the major issues in the Republic of Moldova over the last decade has been the need to protect the quality and quantity of its groundwater resources. In rural areas the non-point source of pollution (NPS) is the leading source of water quality deterioration and a major contribution to contamination of shallow (freatic) aquifers. Pollutants that result from NPS pollution include sediment, nutrients, pathogens, pesticides, metals and salts. In this context geochemical assessment of two pilot areas was conducted, namely in the Carpineni and Balatina regions.

Earlier geochemical investigations [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8] have revealed that considerable parts of the shallow aquifers in the rural areas of Moldova suffer from very high levels of nitrate. This contamination is caused to a large extent by domestic sources of pollution such as manure-pits, pig sheds, latrines or the influence of fertilizers remains. The nitrate levels in the groundwater are generally well above the WHO-drinking water norm of 50 mg/l and, therefore, constitute a risk for public health. Also the bacteriological pollution and selenium, resulting from the same sources of pollution, may seriously endanger public health.

The nitrate levels in the aquifers may differ from low to extremely high over short distances, without a clear pattern. Data on the local relation between nitrate levels and bacteriological pollution of ground water were found to be scarce. For a better understanding of these problems in their local context and with the final aim of contributing to improvement of the drinking water situation in rural areas, it was decided to study the situation in two pilot areas in more detail. The survey in the areas of Carpineni and Balatina was planned to collect maximum information with respect to the local pattern of nitrate and bacteriological contamination in relation to the factors influencing this pollution. Therefore, the field surveys focused on investigating the relation between groundwater quality and different types of land use, taking into account the topographical and geohydrologic situation of the shallow aquifers. Both chemical and bacteriological aspects were studied.

The areas of Carpineni and Balatina (Figure 1) were selected purposely because they are representative for the Prut River basin and their groundwater quality had been investigated earlier.

---

\* Institute of Applied Geoscience TNO, the Netherlands.

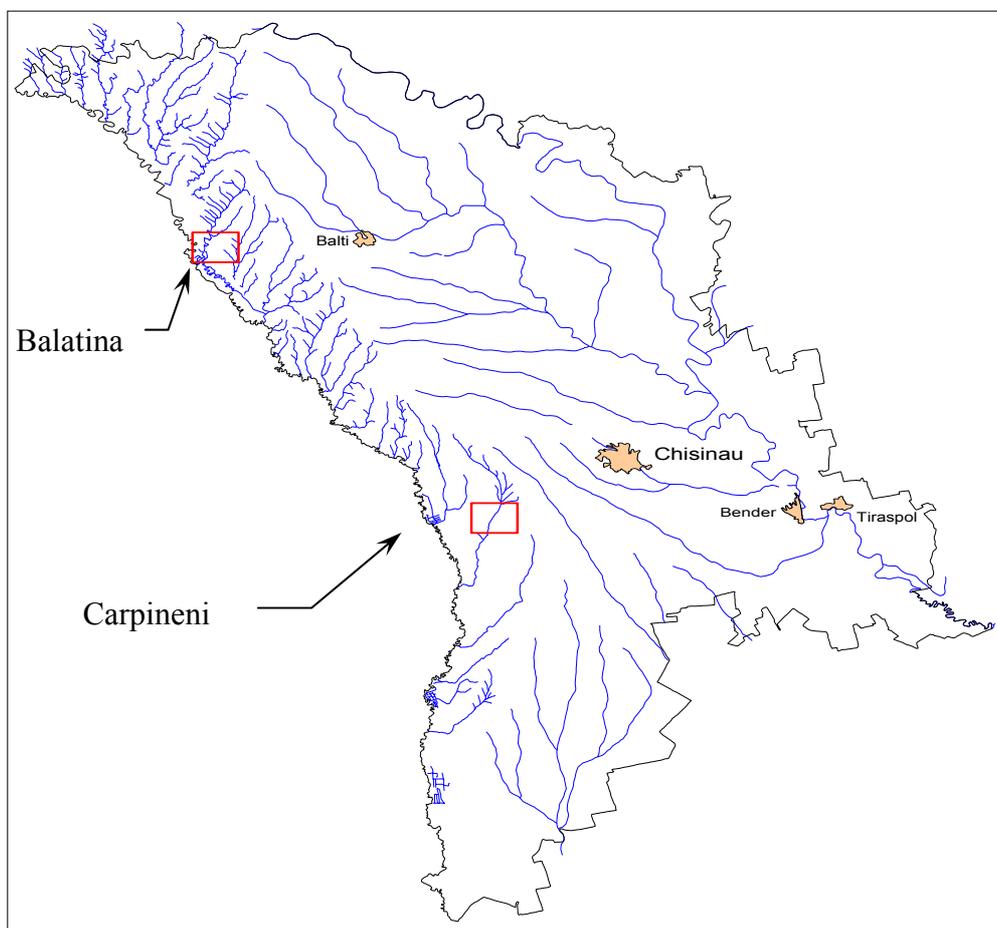


Figure 1. Geographical location of selected study areas

## 2. Approach and scope

### *The situation of shallow aquifers*

The shallow phreatic aquifers of Quaternary or Neogene deposits in Moldova are lying on top of very thick clayey Pliocene and Miocene formations that separate them from the Sarmatian and Cretaceous aquifers at greater depth. The clayey base of these shallow aquifers is generally found at a depth between 3 and 30 m below the surface. The groundwater in these shallow aquifers is recharged and discharged at relatively short distances. Recharge of groundwater usually occurs by infiltration of rainfall in the higher part of hills and slopes. After passing through the aquifers, the groundwater discharges into the local streams or evaporates in the depressions of the lower areas. Infiltration and discharge zones of these shallow aquifers in Carpineni and Balatina may be at distances of some hundred meters up to a few kilometers.

Since there is no natural barrier between the aquifers and the pollution sources at the surface, it can be safely assumed that contamination of these open phreatic aquifers by anthropogenic sources of pollution may occur at any place where these sources occur unprotected. Polluted water will infiltrate and join the groundwater flows on their way towards the discharge areas. The level of chemical substances in the groundwater will accumulate in the direction of flow as more polluted locations are passed.

This process may be partly reversed by reactions between the chemical substances and the sub-soil, when conditions are favorable. In some cases decay may bring down the concentration levels.

Pollution sources are usually directly related to land-use. In the hilly areas of the Carpineni and Balatina the main types of land use are agriculture (maize, tobacco, grapes, etc.) and nature. Most villages and industries are situated in the valleys and on the lower slopes of hills, while arable lands or natural vegetation covers the high slopes and plains. In many cases the groundwater situation in the villages may thus be effected by the diffuse pollution from the arable lands at higher topographical levels.

### ***General approach***

The sampling campaign included collection of data from shallow wells, some deep wells, relevant streams, lakes and ponds. To identify the potential sources of pollution in the area of the wells, the relevant type of land use (built-up/urban, arable and nature) was also recorded, especially on the “upstream” side of the well. Also the products of arable lands were recorded.

In order to investigate nitrate pollution in the groundwater of the villages, sampling of shallow wells was done in two main directions, viz. a) by following the direction of the slopes and b) by following the contours of the hills. In this way maximum information was obtained with respect to topographical effects on nitrate levels and on nitrate variation on equal topographical level. For wells located near the village border with arable land, the term urban/arable was used. The topographical position of the wells in the cross-sections was roughly indicated by terms “high”, “medium” and “low”. These terms are qualitative indicators, with no absolute precision.

Based on the assumption that nitrate and bacteriological contamination in the shallow aquifers of the urban area originate from the same sources of pollution, e-coli-bacteria were also sampled. Data about trace elements, organic pollutants in different media were used [9].

### ***Scope***

A field survey in the Carpineni area was conducted. The survey included sampling of 38 shallow wells, 2 deep wells, 7 springs and 3 lakes/ponds, spread over the area and 7 villages. Data on electrical conductivity (EC), acidity (pH), temperature, nitrate (NO<sub>3</sub>) and Chloride content (Cl) were mostly recorded directly in field conditions. Depending on the situation hardness, NH<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>, Fe, K and O<sub>2</sub> were also recorded. E-coli and total coli were usually sampled as well.

The survey in the Balatina area included sampling of 42 shallow wells, 3 deep wells, 7 springs, 1 river, 1 canal, 6 lakes and ponds, spread over the area. The collection of data resembles that of Carpineni.

### 3. Means of sampling and analysis

At shallow wells sampling was usually done with the bucket of the well. The few deep wells were run for some minutes and then sampled from the outlet. Some were connected to a water supply network and the water was taken from the first tap at hand. Analysis was done with the help of field sets.

Analysis of electric conductivity (EC), pH, temperature and dissolved oxygen (DO) was done with the multiple purpose measuring instrument and different sounds of the field kit. Analysis of hardness, NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>, Fe and K was conducted with sticks. Analysis of Cl was either conducted with a stick (higher reaches) or by titration (lower reaches). The Nitrate sticks were tested against standard solutions in the laboratory of the Academy of Science. They proved to be quite accurate in the lower reaches up to 200 µg/l; in the higher reaches some diversion may be expected.

For the tests of total-coli and E-coli a special field set, including pipette, reaction devices and incubator was used. Because of lack of electricity in the field, the samples were temporarily stored in a cool place and by the end of the day they were placed in the incubator for the required period of time. However, the method will certainly prove the presence or absence of the bacteria and provide a relative indication regarding their number. Slobodnik [9] used a complex of analytical methods, including basically gravimetric, spectrophotometer, titration, ICP/MS, F-AAS, SPE/LC/DAD UV and LVI – GC/MS.

### 4. Results

The quality of the groundwater in the areas has been analyzed, taking into account the topographical situation of the wells, the groundwater flow direction in the shallow aquifers and the land use as indicative for the type of pollution [10]. In order to analyze the effects of land use and topography on the levels of nitrate and other physical and chemical parameters, data were regrouped according to these factors. The different factors form the basis of the following discussion.

#### *Influences of land use*

The data of both areas have been combined for the analysis of the effects of land-use. The differences in land use can be clearly distinguished from the water samples collected from dug wells and springs in the two areas (Figure 2). Analysis of this figure shows the following:

- Lowest values of nitrate were found in the *nature areas* (usually between 0 and 50 mg/l). In a few cases the water showed no nitrate at all. It was found that spring water from nature areas lacks nitrate if the area and the spring are well protected. However, the majority of springs found in the areas of Carpineni and Balatina discharges water from shallow aquifers effected by agriculture; in such cases the nitrate content showed the typical values for arable land.
- In *arable land* the nitrate content of dug wells and springs showed average nitrate

contents of 50 mg/l and a 75-percentile of about 100 mg/l. However, the range of values is quite wide with maximum scores up to 250 mg/l.

- In the *built-up areas of the villages* (indicated as urban areas) nitrate contents from shallow wells show an average value of about 290 mg/l. The range of values is very wide with maximum values over 500 mg/l (see the box plots). These high values can only be explained by local accumulation of nitrate from domestic pollution.

The image of the nitrate contents is supported by the data on electrical conductivity (EC values), as can be seen from Figure 2. EC values are high in the built-up areas of villages, because of its relation to nitrate pollution. Nitrate content of surface waters is usually low because of the process of denitrification by reeds and other water plants.

### ***Topographical influences***

For the purpose of investigating the pattern of nitrate levels in the villages in more detail, the data were regrouped with respect to the well location.

With the direction of groundwater flow in mind, the location of wells was indicated as high, medium or low, relative to their position in the sloping cross-sections. Locations up-hill have been called “high”, locations at the bottom of the valleys have been termed “low”, whereas locations half-way the slopes were classified as intermediate (“med”). The result of regrouping the data according to relative elevation of the wells proved to be very illustrative with respect to the general picture of nitrate concentration (see the histograms of nitrate levels, Figure 3).

Despite a large variation of nitrate concentrations on short distances, the average nitrate concentrations increase considerably in downward direction of the slopes. Analysis of data shows the following:

- At the higher levels of slopes nitrate concentrations were found to be generally below 100 mg/l, with 40% even below 50 mg/l; wherever a higher region of arable land borders the built-up area of a village, nitrate values adopt the values typical for those areas.
- In the intermediate section of slopes the nitrate levels vary much more. Values usually range from 50 to 300 mg/l, with maximum values up to 500 mg/l.
- The highest values were found in the lower parts of villages. Nitrate contents frequently reached values up to 500 mg/l and sometimes more. Values less than 100 mg/l nitrate are very scarce in these lower parts.

The increased nitrate levels observed in the groundwater of the middle and lower sectors of the villages can be explained from accumulation of nitrates in the direction of flow. This happens when the infiltrating water, after being polluted by sources at the ground surface is carried by the groundwater to lower places. The above situation is not only a general picture, but was found in the majority of the individual cross-sections.

The local variation of the nitrate-concentration may be very strong as was observed from neighboring wells. Local differences up to 150 mg/l are no exception.

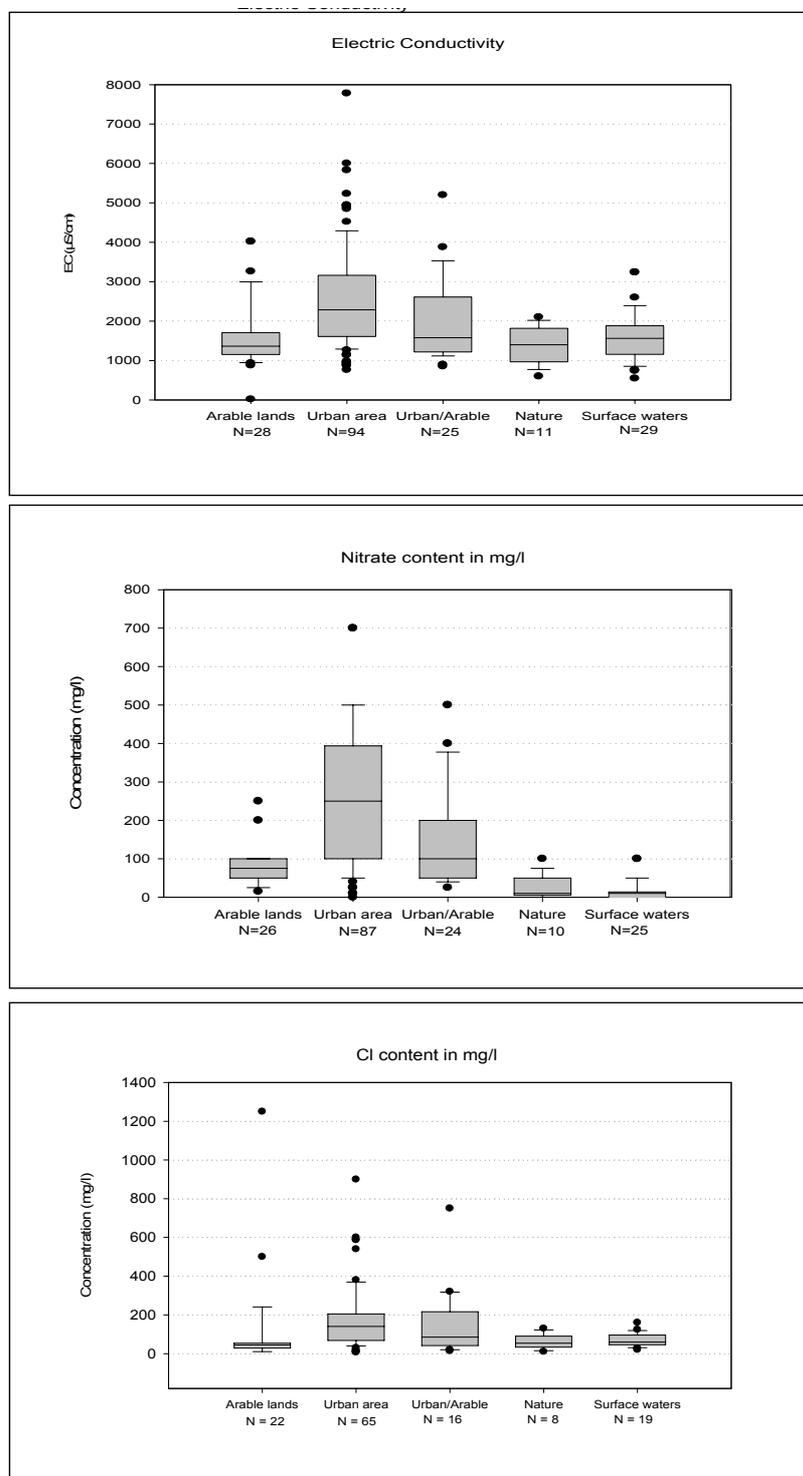


Figure 2. Boxplots of EC, nitrate and chloride measured in shallow groundwater, grouped according to the land use type

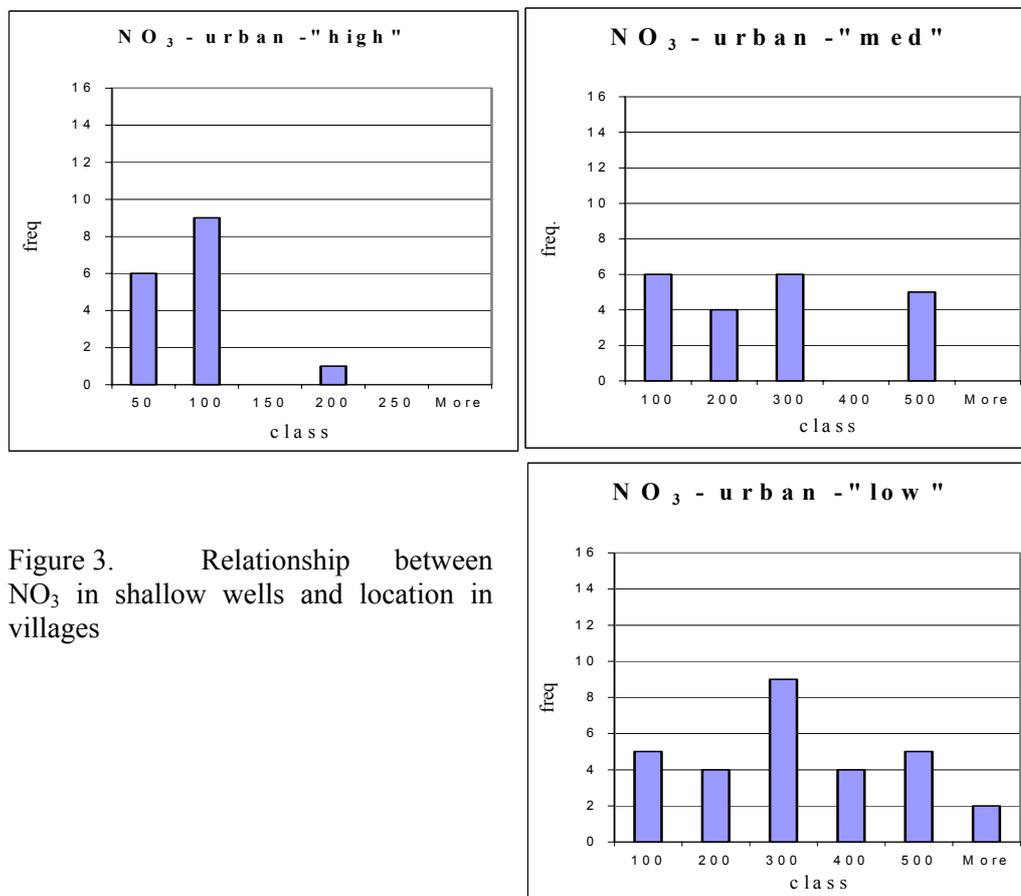


Figure 3. Relationship between NO<sub>3</sub> in shallow wells and location in villages

However, there are clear indications that the water is less polluted if the surroundings of the wells are kept clean. Nitrate pollution was often higher when sanitation in the area was in a bad shape.

In many villages new built-up areas are found in the higher reaches of the hills. The water quality in the higher zones is often typical for former arable land conditions. Nitrate levels were found to be equal or less than 100 mg/l. Groundwater with such relatively low nitrate levels would profit greatly from effective protection.

#### ***Relation between nitrate pollution and E-coli-bacteria***

The relation between nitrate concentrations and the presence of e-coli- or coli-bacteria in the water of shallow wells, springs and surface water was also studied [10].

From the results of the analysis it has to be concluded that the relation between nitrate concentrations and the presence of e-coli/coli-bacteria in the groundwater sampled from dug wells is not very strong. The reason for the absence of such relation is not very clear. Some very general findings are the following:

- For nitrate-concentrations below 250 mg/l no clear indication for the presence

of e-coli and total-coli can be given. In many samples with nitrate-concentrations up to 200 mg/l (and exceptionally up to 500 mg/l) bacteria were absent, while in some samples of only 70 to 80 mg/l nitrate the bacteria were found.

- Above the level of 200 to 250 mg/l nitrate the chances of also finding e-coli or total-coli in the drinking water increase considerably, however again with some exceptions.

- In surface water the situation was found the opposite. Nitrate-concentrations in the surface water were usually very low or zero. This may be caused by limited inflow or by consumption of nitrates by water plants. Pollution by e-coli- and other coli-bacteria of the same samples sometimes showed extremely high levels, which may be caused by large numbers of water birds.

### ***Water quality of deep and medium deep wells***

Deep wells in the areas were also sampled. Analysis of the few samples showed that they fit in the general picture of a good water quality typical for the deep aquifers. As might be expected chloride content is higher than in the shallow water, which can be explained by the marine origin of these aquifers. Nitrate pollution in the samples was always absent or close to zero.

There is an indication that groundwater at depths of roughly more than 20 m may have a better quality than the water of shallow aquifers. This indication was found in a medium deep borehole in Balatina, where water is pumped from a depth of about 30 m. Though the EC-value of the water reaches a value of over 4000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , chloride was only 150 mg/l. In the close surroundings less deep dug wells showed nitrate values up to 200 mg/l, but nitrate in the borehole was absent. It is not known whether the production of the borehole is sufficient for drinking water supply of some households.

### ***Water quality of springs***

It was found that spring water from nature areas is free or almost free from nitrate if the area is isolated and springs are well protected. This is to be expected as no fertilizers are used in these areas. In a few cases the water showed no nitrate at all. However, the majority of springs found in the areas of Carpineni and Balatina discharge water from shallow aquifers affected by agriculture; in such cases the nitrate content showed the typical values for arable land. Springs may also be polluted by coli-bacteria as the samples from springs near village Cobani show.

### ***Water quality of lakes, ponds and rivers***

Nitrate levels of many surface waters were zero or very low as may be expected. These low levels may be due to limited inflow of nitrates but also by consumption by reed and other water plants. Despite their low nitrate-levels lakes, ponds and rivers may be heavily polluted by coli-bacteria. Out of 8 lakes and ponds and 2 rivers tested during the field surveys, only one lake was without coli and 4 were clean from e-coli-bacteria (but coli-bacteria were found). Some of these surface waters are extremely polluted.

### ***Evaluation of the results with respect to public water supply***

It may be clear that the field surveys in the Carpineni and Balatina areas, because of its limitations, do not give a full picture of the water quality in these areas. However, the general picture of very high concentrations of nitrate in many wells of the middle and lower parts of villages cannot be denied. These parts are very often the oldest sectors of the villages where nitrate may have been polluting the aquifers for a very long period. Wells with low nitrate levels are very scarce in these parts. The situation in the upper and newer parts of the villages is often better, with nitrate levels usually less than 100 mg/l. High nitrate levels are exceptions in these higher zones.

Despite the fact that nitrate and e-coli-bacteria in the groundwater originate from the same sources of pollution in the villages, the relation between nitrate levels and the levels of e-coli- or total-coli-bacteria was found to be very weak. With nitrate levels over 250 mg/l the chances of bacteriologic contamination get higher. In the lower ranges of nitrate levels the situation is very variable. The great majority of dug wells tested is free from bacteriologic contamination. Unfortunately there is no prove that wells with low nitrate contents should be always free from these bacteria.

Present drinking water supply in the areas of Carpineni and Balatina is almost exclusively from shallow wells and springs. Nitrate and bacteriologic contamination are considered important risks to health in these areas. The results of the field survey show a few matters of interest that may be useful for the drinking water situation in the rural areas as follows:

1. With respect to nitrate pollution of shallow aquifers the field surveys held in Carpineni and Balatina have produced new and detailed information. The analysis shows that differentiating the pollution levels in the shallow aquifers according to topography and land use is possible. This differentiation can be used for selective improvements of the quality of drinking water supply and to reduce the health risks for the inhabitants.

Nitrate levels of shallow wells (dug wells) in the villages of these areas are often far above the WHO norm for sound drinking water (50 mg/l), which was known beforehand. The results of the present investigations show that nitrate levels may vary considerably over short distances. In villages situated in hilly areas nitrate levels are mostly relatively good (less than 100 mg/l or even 50 mg/l) in the upper sectors. Unfortunately they are relatively high in the lower parts, many times far over 100 mg/l. In order to reduce health risks for the village people it would be worthwhile to sample the nitrate levels of wells in these villages. Drinking water could then be taken from selected wells with low nitrate levels. These wells and their surroundings should be better protected against further pollution. The water from non-selected wells can still be safely used for many purposes not related to drinking water or food production and food preparation.

2. Outside the villages nitrate levels were usually below 100 mg/l for arable land and less than 50 mg/l for nature areas. Only in the lower parts of valleys levels may be higher due to accumulation. Risks of using this water for drinking water purposes are thus less. E-coli-bacteria were found in only a few wells, usually when local circumstances were less ideal.

3. The quality of water from springs is sometimes not as good as might be expected. Many springs drain water from shallow aquifers in arable areas, which has all the characteristics of such water. So water from springs should be taken with some care.

4. Lakes, ponds and rivers may be heavily polluted by coli-bacteria, despite their

zero nitrate levels. Out of eight lakes and ponds and two rivers tested only one lake was without coli, and four were clean with respect to ecoli-bacteria, but coli were found. Some of these surface waters are heavily polluted. The water of these surface waters may be a good source for drinking water, at least from the nitrate point of view, but will still need treatment to remove bacteriological contamination.

5. Nitrate-sticks” proved to be a quick, good and relatively cheap (0.25 US \$) instrument for testing the nitrate level of wells in villages. The method is extremely simple and the results are relatively accurate. The nitrate sticks have been tested against “reference solutions” of nitrate in the chemical laboratory of the Academy of Science. The results proved to be accurate for lower levels up to 200 mg/l. For higher values small deviations may be found, but the sticks are still very useful for the purpose of quick testing. Therefore, the nitrate sticks are an excellent means to detect the better wells.

#### ***Physico-chemical and microbiological parameters, major inorganic compounds and trace elements***

The results of analysis of physico-chemical and microbiological parameters are summarized in [10].

Conductivity is an approximate measure of the concentration of mineral electrolytes. In all samples except for five of them the measured value exceeds the limit value of 2500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  for drinking water.

***N-NH<sub>4</sub>***: The limit values were exceeded in three samples located in the village of Carpineni. As ammonia is primarily released during a biological decomposition of organic nitrogen-containing compounds, its presence indicates fresh contamination by zoogenic waste. In the Lapusna region only one exceeds the limit. Potential sources of ammonia in this sample are field run-offs after application of nitrogen fertilizers.

***Nitrates***: The limit value of 50 mg/l for drinking water was exceeded two-fold in three samples whereas the concentration in one sample was exactly at the limit value. The other value of nitrate concentration listed in [10] was measured on-site by a field test kit. As can be observed it is consistently higher than laboratory measurements.

***Chlorides***: Given a general occurrence of chlorides in nature, this anion is contained in relatively high concentrations in all waters. A limit value of 250 mg/l for drinking water is exceeded in seven samples, however, not more than two-fold.

***Sulphates***: A limit value of 250 mg/l for drinking water is exceeded in all but one sample. This may be related to the widespread use of Bordeaux mixture - pesticide containing  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{SO}_4^{2-}$  as an anion commonly present, e.g., in natural mineral waters should not pose any serious health-damage.

Following parameters did not exceed limit values in any of the samples: TDS, suspended solids, COD, BOD<sub>5</sub>, nitrites, fluorides, cyanides, ortho-phosphates and oil products.

As far as the physico-chemical parameters are concerned, three samples can be considered as the „cleanest“ ones. In Carpineni region two samples contained the highest concentrations of chlorides and nitrates and the other three samples the highest concentrations of sulphates. In general, for samples from Lapusna region was characteristic a higher content of chlorides and sulphates.

***Faecal contamination***: The most common source of infectious and parasitic diseases in water is zoogenic waste, e.g. infiltration from earth closets, private livestock

and poultry yards and percolation from manure and solid wastes dams near households. In the evaluation of water quality it is therefore important to determine whether water is contaminated by faecals. The most suitable microorganisms for indication of faecal contamination are coliform microorganisms. Here, the most important is determination of microbes of enter bacteria family and faecal streptococci. High values of measured microbiological parameters, especially in two samples indicate the presence of a source of faecal contamination, e.g., from rearing of domestic animals.

#### ***Trace elements***

Results of analysis of heavy metals in water and sediment samples are summarized in [10].

***Chromium:*** The concentration of Cr was below the limit values in all water samples, ranging from 0.7 to 2 µg/l. Exceptions were two locations where the concentration was approximately two-fold higher. Water sample from one location was found to be the most contaminated with Cr. A source of Cr in this sample is difficult to explain, as it is spring water, relatively far from the places of anthropogenic activities. Among main anthropogenic sources of Cr are wastewaters from the metal finishing, tanneries and textile plants. Other possible sources of Cr are corrosion inhibitors used, e.g., in cooling systems. Besides being toxic, the presence of Cr also affects sensory properties of water.

***Manganese:*** Already at concentrations exceeding 0.1 mg/l manganese appreciably affects sensory properties of water. The concentration of manganese in six samples is 500-3000-fold times higher than the limit value for drinking water. In other samples the concentration of manganese is relatively small and may be of natural origin.

***Nickel:*** Though nickel was detected in all samples, its concentration was below the limit value. The concentration of Ni in the samples from Lapusna region was, on average, two times higher than in the samples from Carpineni region.

***Copper:*** Though the concentration of copper did not exceed the limit values for drinking water, it is a ubiquitous contaminant, reflecting the heavy use of CuSO<sub>4</sub> as a component of the Bordeaux mixture for the treatment of vineyards and orchards. On the other hand, copper is an element naturally occurring in the ground and surface waters at a level of tens of µg/l.

***Zinc:*** The concentration of zinc was below the limit values for drinking water (3 mg/l) in all samples. However, the concentration of Zn at one specific location is at least 10-times higher than concentrations at other locations indicating point source pollution. Six samples showed relatively high concentration of Zn. Except for samples two of them are located in the vicinity of vineyards, i.e., high concentrations of zinc may be related to the extensive use of polycarbazin, polymarzin and zineb as fungicides for the control of downy mildews in vines. According to statistics, 2275 tons of zineb, one of the least expensive pesticides, were applied in Carpineni region in 1999.

***Arsenic:*** The measured concentrations of arsenic represent values that are commonly occurring in natural waters, i.e., up to tens of µg/l. The highest concentration of As was determined in surface water of two samples. Otherwise, all samples contained approximately the same amount of As. Samples from Lapusna region contained somewhat higher amounts of As than samples from Carpineni region.

***Selenium:*** The limit values for drinking water were exceeded in three samples in Carpineni region and in six samples in Lapusna region. In one sample the limit value was exceeded almost 300-times indicating point source pollution.

**Strontium:** Strontium was found in all samples in the range of 2500-7000  $\mu\text{g/l}$  except for three samples where its concentration was less than or around 1000  $\mu\text{g/l}$ .

**Lead:** Lead was detected only in two surface water samples and one sample. All three concentrations were below 10  $\mu\text{g/l}$ , which is a limit value for drinking water.

From the ten heavy metals studied only Mn and Se exceeded the limit values set by EU Environment Committee Directive 98/83/ES for drinking water quality. Toxic effects of selenium are especially dangerous as it inhibits the activity of enzymes containing –SH group. Both Mn and Se exceeded the limit values in one sample, however, it is not possible to single out one particular sample that would be more polluted with heavy metals than any other sample. Results indicate that there is point source pollution by Cr at one specific location, one source of Zn pollution and one of Se. No obvious trends in distribution of other trace elements in ground water samples were observed.

### ***Organic pollutants in water***

Target analysis of chlorinated phenols and seventeen polar pesticides was carried out by on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography with DAD UV detection. Concentrations of all chlorinated phenols and polar pesticides were below the method detection limit. These results were also confirmed by LVI-GC/MS screening.

**LVI-GC/MS screening** - Pesticides that are commonly used in Carpineni and Lapusna region and that were screened by LVI-GC/MS. None of the thirty-two pesticides listed were detected in any of the water or sediment samples. Based on the results, it can be concluded that, in general, all ground water and both surface water samples were rather clean as far as the presence of organic pollutants is concerned. No organochlorine, triazine and urea pesticides, chlorinated phenols or phthalates (except one sample) were detected in any of the water sample extracts. Majority of the detected compounds was present at concentrations close to the detection limit of the method, which hindered compound identification. In terms of the number of detected compounds, samples originating from Lapusna region were somewhat more polluted than those from Carpineni region. The ground water samples taken from five locations were found to contain the highest number of organic compounds. For samples from Lapusna region a general trend in the estimated concentration profile was observed. With the exception of four unknown compounds eluting at 20.04, 21.03, 22.34 and 24.17 min. no similar trends in the estimated concentration profile were observed for the samples from Carpineni region.

### ***Organic pollutants in sediments***

More than 200 compounds were detected in each of the sediment sample extracts. Major contaminants belong to following groups: PAHs, phthalates, sterols, alkanes and esters of carboxylic acids. No PCBs and chlorinated benzenes (penta-, hexa-) or any of the pesticides were detected. For an illustration, a comparison of the two groups of pollutants - PAHs and phthalates - is shown in Tables 1 and 2, respectively. As regards PAHs, the pollution of two sediment samples is in the limit of ca. 2-500 times. The pollution by phthalates is comparable in both sediments. To determine whether there is an interaction between the ground water and sediment pollution, all base peak ions that were detected in any of the ground water samples were searched for also in the sediment

extracts.

Table 1. Phthalates detected in the river Lapusna sediment samples by LVI-GC/MS. The estimated concentrations ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) were calculated by normalization to propazine internal standard ( $500 \mu\text{g}/\text{kg}$ ).

Compound	RT (min)	BP (m/z)	Estimated concentration ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	
			5	12
Phthalate, diisobutyl-	13.21	149	240.83	245.06
Phthalate, butyl-isobutyl-	13.52	149	255.61	198.97
Phthalate, dibutyl-	13.84	149	8978.38	8371.54
Phthalate, bis(2-ethylhexyl)-	17.22	149	11464.92	14137.60

The ubiquitous compounds such as PAHs and phthalates were found in very high concentrations in both sediments. However, the former were found in negligible concentrations in several samples from Lapusna region and the latter was found only in one sample. Compounds characteristic for the ground water samples, such as methoxyflavones, were not detected in the sediments. In conclusion, no relationship was found between the pollution of sediments and ground water samples. Naturally, a

Table 2. Polycyclic aromatic hydrocarbons detected in the river Lapusna sediment samples by LVI-GC/MS. The estimated concentrations ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) were calculated by normalization to propazine internal standard ( $500 \mu\text{g}/\text{kg}$ ).

Compound	RT (min)	BP (m/z)	Estimated concentration ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	
			5	12
Phenanthrene	12.64	178	10.71	291.75
Anthracene	12.71	178	107.14	74.74
Fluoranthene	14.53	202	643.37	2006.70
Pyrene	14.85	202	585.71	1348.97
Benzo[x]fluorene isomer	15.28	216	33.16	45.36
Benzo[x]fluorene isomer	15.44	216	83.16	194.85
PAH, MW 226	16.47	226	64.80	118.04
Naphthacene	16.79	228	201.02	421.13
Triphenylene	16.85	228	326.53	693.81
PAH, MW 252	18.42	252	297.45	612.89
PAH, MW 252	18.44	252	n.d.	450.00
PAH, MW 252	18.57	252	n.d.	188.14
PAH, MW 252	18.78	252	162.76	488.66
PAH, MW 252	18.84	252	160.20	530.41
PAH, MW 252	18.95	252	89.80	402.06
PAH, MW 276	20.28	276	175.00	421.65
PAH, MW 276	20.62	276	183.67	534.02

relationship between the surface water and sediments does exist. This was confirmed by the presence, though in much smaller concentrations, of e.g. provitamin D, vitamin E, and higher alkyl esters of carboxylic acids, in surface water.

## 5. Conclusions

1. With respect to nitrate pollution of shallow aquifers the field surveys held in Carpineni and Balatina have produced new and detailed information. The analysis shows that differentiating the pollution levels in the shallow aquifers according to topography and land use is possible.
2. The area differentiation of the nitrate can be used for selective improvements of the quality of drinking water supply and to reduce the health risks for the inhabitants. For this it would be worthwhile to sample the nitrate levels of wells in these villages. Drinking water should be taken from selected wells with low nitrate levels. The water from non-selected wells can still be safely used for many purposes not related to drinking water or food production and food preparation.
3. The results also show in a general way that the water quality of dug wells is better if the ground surface has been kept free from pollution sources. It is recommended that selected clean wells be better protected against further pollution. This requires precautions in the infiltration areas of such wells, which means cleaning up the area surrounding the wells and removing or proper isolating potential sources of pollution.
4. Outside the villages contamination by e-coli-bacteria is often not related to the observed level of nitrates. Lakes, ponds and rivers may be seriously polluted despite low or zero nitrate levels.
5. It was observed that many springs drain water from arable land. The water of such springs contains often nitrate and coli-bacteria, which renders the water unsuitable for human consumption. The field survey also showed that the water of springs might be very good if they originate in relatively clean natural areas.
6. There is some indication that water quality from intermediate depths (more than 10 to 20 m) may be very good if it is found below protecting clay layers. It is not known what the capacity of wells from such depths could be, but it is recommended to further investigate the possibilities.
7. From considerable variation of nitrate levels over very short distances it can be concluded that regional maps of nitrate levels suffer from very high uncertainty levels.

**Acknowledgments.** The authors express their gratitude to Ms E.A.Buijs for technical assistance and Dr F. H., Kloosterman from the Netherlands Institute of Applied Geoscience for many useful scientific discussions and advices. Also we thank local villagers from investigated locations for their kind support and understanding during field survey.

## References

1. Bogdevich, O., Hannigan, R., Moraru, C., et al., 2003. Assessment of heavy metal and selenium concentration in environment. In, *Contributii in Metrologie, Certificare, Informatizare si Inovare. Chisinau*, pp. 255-261.
2. Bogdevich O., Hannigan R.E., Moraru C., et al., 2002. Assessment of heavy metal and selenium pollution in artificial landscapes. In, *Abstract book of the second international conference on Ecological chemistry, Chisinau*: 167.
3. Bogdevich O., Hannigan R. E., Moraru C., et al., 2002. The investigation of selenium in the environment. In, *Abstract book of the second international conference on Ecological chemistry, Chisinau*: 168.
4. Melian, R., Moraru, C., Radstake, F., et al., 1999. Groundwater quality and Rural drinking water supplies in the Republic of Moldova. *Hydrogeology Journal*, v.7, no 3:188-196
5. Moraru,C., Budesteanu,S., 2002. Shallow drinking groundwater quality in rural areas of the Republic of Moldova. In, *Abstract book of the second international conference on Ecological chemistry, Chisinau*: 53.
6. Moraru, C., 2002. Selenium in groundwater and surrounding media of the Republic of Moldova: country overview. In, *Abstract book of the second international conference on Ecological chemistry, Chisinau*: 54.
7. Moraru, C., Budesteanu, S., 2002. Potential sources of pollution and groundwater quality (case study in the Republic of Moldova). In, *Abstract book of the second international conference on Ecological chemistry, Chisinau*: 55.
8. Moraru C., 2002. Contribution to the study and practical use of ground water of Moldova. In: *Studies and practical reports related to water resources management in a vulnerable environment conditions*:32-40 (in Romanian)
9. Slobodnic J., 2000. Contamination of ground water by heavy metals, inorganic and organic pollutants. Ground water case study in Carpineni and Lapusna regions. In, *Tacis CBC: Prut river water management, annex, 31p*.
10. Tacis, 2000, Final Report, Annex 2 – Groundwater and Land se. In, *Tacis CBC: Prut river water management*.

*Bogdevich O.P., Cadocinikov O.P.*

## **Determination of PCBs in different matrices from Chisinau Power Plant 2**

### **Abstract**

The investigation of PCBs is an important task for Moldova by the realization of Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). The objective of this study was a determination of PCBs concentration in different media (waters, transformer oil, soil) on the territory of Chișinău Power Plant 2. Gas Chromatography method with appropriate sample preparation technology was used. The results had shown high and extra high PCBs concentration in water and soil, which can be as pollution sources for the environment. Transformer oils has PCBs below of MAL 50,0 mg kg<sup>-1</sup>, but the insufficient management of them during maintenance procedures is a cause of PCBs pollution. Energetic enterprises could be considered as principal PCBs sources by Environmental Risk Assessment that for every cultural landscape.

**Keywords:** Gas Chromatography; Polychlorinated Biphenyls (PCBs); Persistent Organic Pollutants POPs; Transformer oil, soil, water.

### **Rezumat**

Studiul policlorbifenilurilor este o sarcină importantă pentru Moldova în procesul realizării convenției de la Stocholm referitor la poluanții organici persistenti (POPs). Scopul lucrării a fost determinarea concentrației policlorbifenilurilor în diferite medii (apă, ulei de transformator, sol) pe teritoriul Centralei Termoelectrice nr.2 din Chișinău. În acest scop s-a utilizat determinarea cromatografică cu procedurile corespunzătoare de pregătire a probelor. Rezultatele au arătat un conținut înalt și foarte înalt de policlorbifeniluri în ape și soluri, care pot fi surse de poluare în mediul ambiant. Uleiurile de transformator conțin policlorbifeniluri sub CLA circa 50 mg kg<sup>-1</sup>, dar ne respectarea regulilor de securitate la deservirea instalațiilor poate fi motivul unei poluări. Întreprinderile energetice trebuie să fie considerate ca surse de bază cu poluanți de policlorbifeniluri la evaluarea riscului de poluare în cadrul lanșafturilor artificiale.

### **Introduction**

The investigation of PCBs is very important task for Moldova as former Soviet Union country by the realization of Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). PCBs are chemical substances which are persistent, bioaccumulate, and pose a risk of causing adverse effects to human health and the environment [1]. They can be transported long distances, and have been detected in the furthest corners of the globe, including places far from where they were manufactured or used.

The polychlorinated biphenyls (PCB) are a class of 209 discrete congeners with 1–10 chlorine atoms attached to a biphenyl nucleus. PCBs have characteristics, e.g. chemical inertness, heat resistance, non-flammability, low vapor pressure, and dielectric properties, that promoted their use in electrical equipment such as transformers or condensers. The maximal admissible level for materials containing PCBs is determined as 50,0 mg kg<sup>-1</sup>

[1]. The high lipophilicity and stability of PCB has resulted in their widespread distribution in the global ecosystem and occur in nearly all-environmental matrixes (surface water, soil, rain, sediments, etc.) along with other toxic organic substances [2,3,4,5]. PCBs can enter the environment from a variety of sources including the atmosphere, industrial and municipal effluents, agricultural and urban nonpoint source runoff. PCBs typically have industrial applications and are primarily associated with urban land use in this case one of the principal pollution sources of PCBs is an energetic enterprises [1,2].

Gas Chromatography with  $\mu$ ECD is the best sensitivity method for PCBs determination in different media [4,6,7,8,9]. More rapid, simpler, and cost-effective methods are Immunochemical techniques such as radioimmunoassay (RIA) enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA), and use of immunosensors (IS) [10]. Several PCB test kits are commercially available for semi-quantitative analysis of PCB in different matrixes. In present study Gas Chromatography method is considered for PCBs determination.

International environmental policies have demonstrated a great interest relation to organic pollutants in recent years, due to their persistence in soil, their ultimate fate in agricultural systems, food chain bio magnification and possible effects on biota and humans [1]. The German State of Baden-Wurtemberg established maximum admissible total PCBs concentrations in solid waste on the level of  $200 \mu\text{g kg}^{-1}$  and PCBs congeners (28, 52, 101, 138, 153, 180) must not exceed level of  $33,0 \mu\text{g kg}^{-1}$  per congener [6]. Since Moldavian legislation does not establish maximum residue limits for PCBs congeners and indicated only total PCBs for soils with oriental high levels of  $60,0 - 100 \mu\text{g kg}^{-1}$  [11].

The objective of this study was a determination of PCBs concentration in different media on the territory of Chișinău Power Plant 2: transformer oils; storm, technology, and sewage waters; soils from polluted sites. This task is important for the assessment of this big energetic enterprise as possible PCBs sources for urban environment.

## **Materials and methods**

### *Sampling*

Chișinău Power Plant Nr2 was chosen as a biggest energetic enterprises in the frame of Chișinău City. This object is situated on the near watershed site of Cecani district with the area near  $3,5 \text{ km}^2$ . 28 samples of transformer oils from general transformers (8 samples) and high-voltage circuit breakers (20 samples) were collected. The following water and soil samples were made up for the investigation: storm water during rain; water from technology collector; water from sanitary drainage; soil from site of high-voltage circuit breakers; soil from site of transformers; and soil from the storage site. Water samples were collected in one day 02.02.2005 other samples - in the period from 1 to 25 February 2005. Water samples were prepared immediately after sampling procedure.

### *Chemicals and equipment.*

All reagents (solvents, standard solutions, anhydrous sodium sulfate, pure gases) and SPE cartridges were of the pesticide grade purchased from Supelco-Aldrich, Agilent

Technologies, Linda Gas. Aroclor 1254, Aroclor 1260, and eight PCBs congeners (PCB 18, 29, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 180, 194) were used for the quantitative analysis. GC 6890 of Agilent Technologies equipped with  $^{63}\text{Ni}$   $\mu\text{ECD}$  detector, split-splitless injector, and capillary column HP5 were used for the determinations. GC/MS 6890/5973 was used for the PCBs identification. Method conditions are presented in Table 1.

Table 1. Experimental Conditions

System elements	Method parameters
Injection ports:	Split/splitless inlet; injection – Split 5:1, 1 $\mu\text{l}$ , inlet temperature of 300°C,
Column	HP5 - 30 m Length, 320 $\mu\text{m}$ I.D., 0,25 $\mu\text{m}$ Film.
Carrier gas	$\text{H}_2$ , 1,4 $\text{ml min}^{-1}$ , or Average Velocity 30 $\text{cm sec}^{-1}$ , Constant Flow
Oven	First ramp: 80°C (hold 1 min) to 200°C at 30°C $\text{min}^{-1}$ Second ramp: 200°C to 300°C at 5°C/min (Total time 25 min)
Detector	$^{63}\text{Ni}$ $\mu\text{ECD}$ , 320 <sup>0</sup> C, $\text{N}_2$ makeup, 60 $\text{ml min}^{-1}$
Data collection	ChemStation

#### *Sample Extraction and Clean-up*

The recommendations of EPA methods 3510C “Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction”; 3540C “Soxhlet Extraction”; 3630C “Silica Gel Cleanup” were used for the sample extraction and clean up. Water samples (2,0 L) were spiced by 1 ml of surrogates PCB29 and PCB198 in hexane with the concentration of 0,025 and 0,020  $\mu\text{g ml}^{-1}$  respectively and extracted twice by 50 ml of hexane. Two extracts were combined and evaporated to 1 ml in the nitrogen stream. This sample was fractionated in silica SPE cartridges (100mg/1ml) by recommendations of EPA method 3630C. Soil samples were dried in Freeze Drier and sieved by 1 mm screen. 10 g of soil samples was spiced by 1 ml of surrogates PCB29 and PCB198 with the concentration of 0,025 and 0,020  $\mu\text{g ml}^{-1}$  respectively. Soil samples was extracted by Soxhlet extraction (EPA method 3540C) and evaporated to 1 ml in nitrogen stream. Oil content in soil samples was determined too. The volume of 100  $\mu\text{l}$  of soil extract was diluted by hexane in the ration 1:9 and fractionated by SPE silica cartridges (100mg/1ml). Final volume of every fraction was adjusted to 1 ml before the analysis. Oil samples were treated by the method proposed in the earlier publication using the SPE silica cartridges (100mg/1ml) [12]. First fraction of every sample was evaporated to 1 ml and used for the further determination using GC  $\mu\text{ECD}$ . Water and soil samples were prepared in three repetitions. Transformer oil samples were tested once. In the case of PCBs concentration more that 5,0 mg/kg, samples were repeated for the confirmation.

#### *Calibration and data processing*

GC was calibrated with five calibration standard solutions for 12 PCBs congener mix in the range of 0,005 – 0,20  $\mu\text{g ml}^{-1}$ , for Aroclor 1254 and Aroclor 1260 in the range of 0,5 – 5,0  $\mu\text{g ml}^{-1}$  for total mixtures. Individual PCBs in mixtures were in minimal range of 0,002 – 0,02  $\mu\text{g ml}^{-1}$  and maximal range of 0,07 – 0,70  $\mu\text{g ml}^{-1}$ . The calibration standards were prepared on pure oil matrix passed through silica cartridges. The quantitative calculation was based on the area count obtained for the merged peaks. The analysis

control and calculation were performed by ChemStation software version C 00-01 (Agilent).

The detection limit (DL) was defined as the analyte concentration giving a peak height equivalent to the blank value plus three standard deviations for the blank value. The quantitation limit (QL) was defined as the analyte concentration giving a peak equivalent to six times of the observed noise of the chromatogram [13]. Detection limits for individual PCBs in water samples were in the interval of 0,2 – 0,5 ng L<sup>-1</sup>, and 1,0 – 2,0 ng kg<sup>-1</sup> for soil and oil samples. The calibration and quantitative determination of Aroclor1254 and Aroclor1260 was made for the individual mixes and for the sum of peaks of all compounds identified in these mixtures. PCBs congeners were calculated individually.

## Results and discussion

### *Calibration results.*

The calibration was performed for every peak above of the detection limit for Aroclor mixtures 1254 and 1260 and PCBs congeners. The correlation coefficients more than 0,996 were obtained for every component. The number of calibrated peaks for mixtures of Aroclors 1254 and 1260 were 35 and 37 respectively. Chromatograms of standard solution and transformer oil sample show a good result of silica SPE clean up and fractionation for oil matrix (Fig. 1). The methods of the silica SPE clean up and fractionation is required also for soil samples. The retention time drift is not indicated and low detection limit exists. We can see also a good peak separation what give possibility to determine PCBs congeners in complex mixture of Aroclors.

### *Water samples*

Table 2. Results of PCBs determination in water samples

PCBs mixes and congeners	Sample name		
	Storm water, ng l <sup>-1</sup>	Technology water ng l <sup>-1</sup>	Sanitary water, ng l <sup>-1</sup>
Aroclor 1254	12,4 ± 3,0	3,2 ± 1,0	15,7 ± 4,0
Aroclor 1260	12,0 ± 2,4	4,9 ± 1,0	14,2 ± 1,2
PCB 18	2,5 ± 0,3	2,5 ± 0,3	1,0 ± 0,2
PCB 29	3,2 ± 0,2	1,1 ± 0,2	1,1 ± 0,2
PCB 31	3,7 ± 0,3	0,9 ± 0,2	1,1 ± 0,2
PCB 44	1,0 ± 0,2	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1
PCB 52	2,2 ± 0,5	0,8 ± 0,2	2,4 ± 0,4
PCB 101	1,1 ± 0,4	0,6 ± 0,2	1,1 ± 0,4
PCB 118	1,2 ± 0,3	0,6 ± 0,2	1,2 ± 0,2
PCB 138	1,8 ± 0,4	0,3 ± 0,1	1,1 ± 0,2
PCB 149	1,5 ± 0,2	0,4 ± 0,1	
PCB 153	0,7 ± 0,1	0,4 ± 0,1	
PCB 180	0,6 ± 0,1		
PCB 194	4,3 ± 0,6		
Total PCBs	33,7 ± 3,9	8,1 ± 1,1	25,3 ± 2,2

The results by PCBs determination in water samples are presented in the table 2 and figure 2. We indicated a high level of PCBs in all water samples. Aroclors 1254 and 1260 have a highest level for the storm water; 12,4 and 12,0 ng l<sup>-1</sup> respectively.

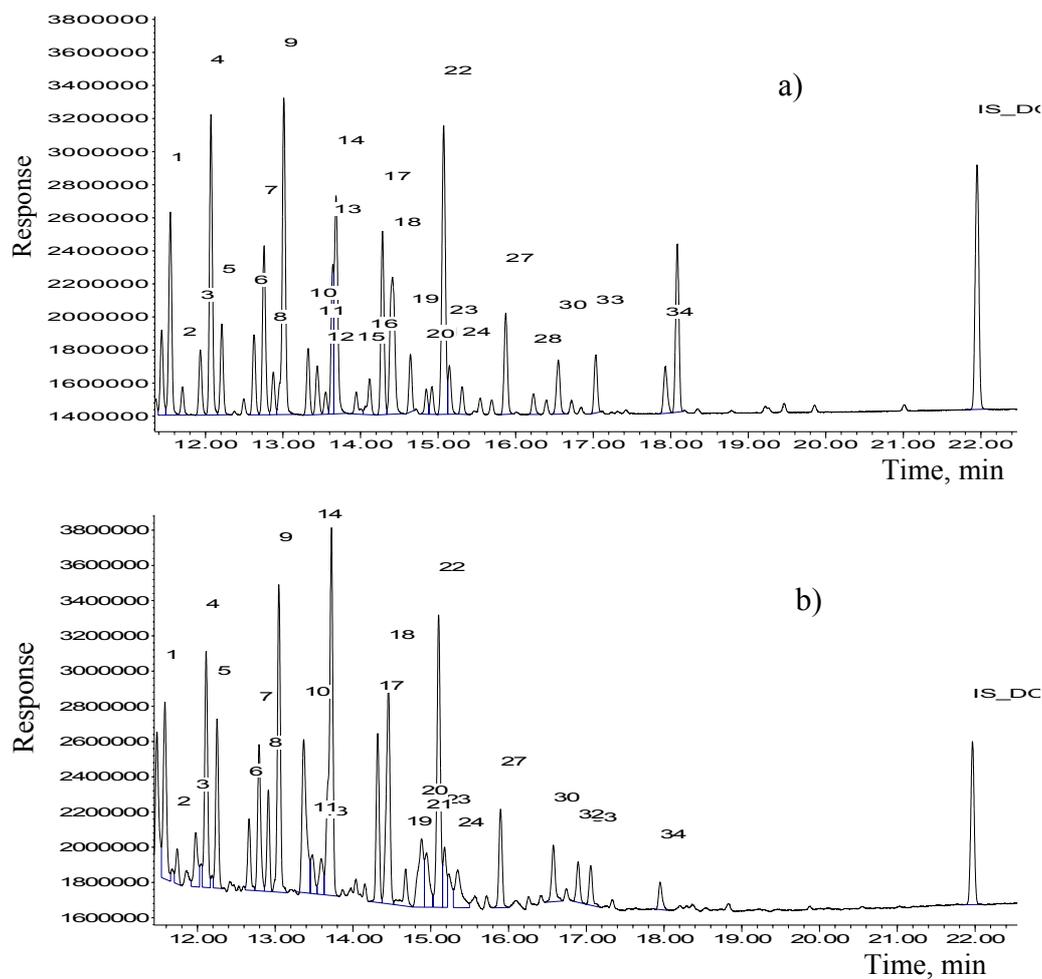


Fig. 1 Chromatograms of Aroclor 1254 standard solution 0,616 µg l<sup>-1</sup> (a), and oil sample with maximal PCBs concentration 19,64 mg kg<sup>-1</sup> (b).

Maximal total PCBs content also indicated for this sample – 33,7 ng l<sup>-1</sup>. Technology water has minimal Aroclors and total PCBs concentration. Sanitary water is characterized by similar to storm water PCBs content for Aroclors.

The PCBs grouping by the relative content in the obtained result had shown that a principal group is pentachlor biphenyls in all water samples (Fig. 2). Hexachlor biphenyls are a next group in storm and sanitary waters. Tetrachlor biphenyls are in essential level in all samples. Heptachlor and Octachlor biphenyls present only in storm water. We can indicate that in spite of similar level of total PCBs concentration in storm water and sanitary collector the PCBs composition is different.

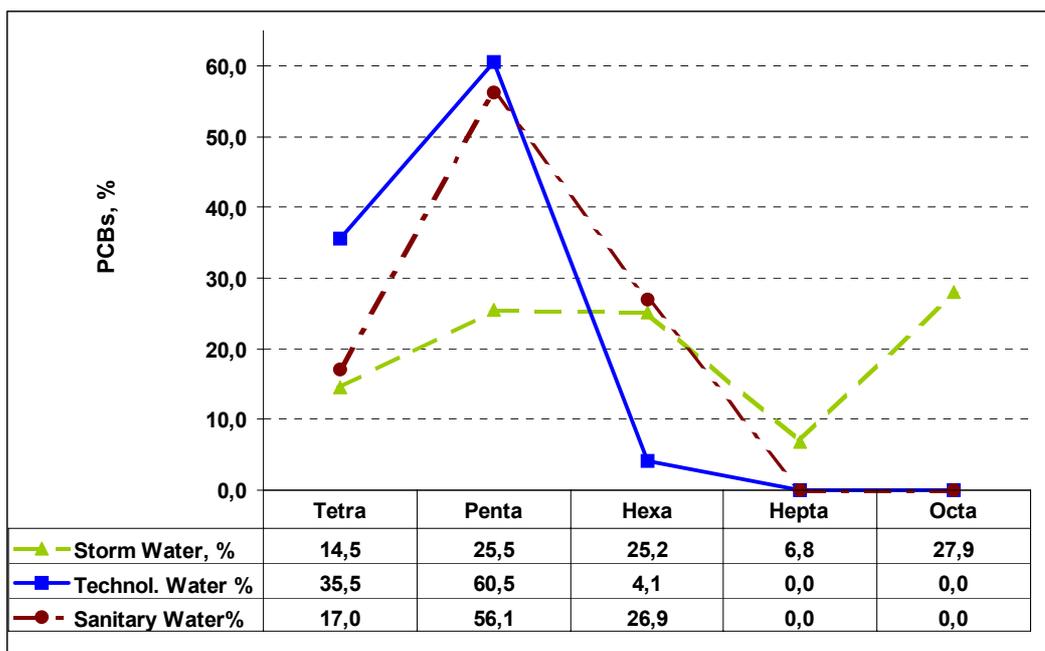


Fig. 2. PCBs distribution by groups in water samples.

PCBs congeners with the more number of Chlorine molecules (hepta- and octachlor biphenyls) present in higher concentration for storm water samples (Fig. 2).

PCBs content in soil samples are on different range (table 3). Maximal concentration of total PCBs, Aroclors and congeners determined in sample from the site where high voltage connectors are situated. This extra high PCBs content in soil exceeds MAL  $200 \mu\text{g kg}^{-1}$  in more that eight times and is explained by insufficient management of transformer oils during technical maintenance of connectors and leaking of transformer oils. PCBs of IUPAC nr. 31, 101, 118, 138, 149, 153, and 180 exceed MAL  $33,0 \mu\text{g kg}^{-1}$  for the individual congeners on this site.

Table 3. Results of PCBs determination in soil samples

PCBs mixes and congeners	Soil sample name		
	High-voltage connectors site (Con.S), $\mu\text{g kg}^{-1}$	Transformers site (Tr.S), $\mu\text{g kg}^{-1}$	Oil storage site (St.S), $\mu\text{g kg}^{-1}$
Aroclor 1254	1687,8 $\pm$ 92,2	142,2 $\pm$ 8,3	11,7 $\pm$ 6,9
Aroclor 1260	1603,3 $\pm$ 97,9	78,3 $\pm$ 4,9	6,6 $\pm$ 2,0
PCB 18	12,3 $\pm$ 3,8	N. D.*	N. D.
PCB 29	14,3 $\pm$ 3,3	N. D.	N. D.
PCB 31	58,1 $\pm$ 8,0	N. D.	N. D.
PCB 44	5,8 $\pm$ 3,1	N. D.	N. D.
PCB 52	20,1 $\pm$ 5,7	N. D.	N. D.
PCB 101	59,9 $\pm$ 4,1	4,7 $\pm$ 1,9	N. D.
PCB 118	46,8 $\pm$ 4,7	5,1 $\pm$ 0,9	N. D.
PCB 138	126,7 $\pm$ 13,3	7,0 $\pm$ 0,3	N. D.
PCB 149	89,4 $\pm$ 7,7	N. D.	N. D.
PCB 153	127,5 $\pm$ 11,5	3,0 $\pm$ 0,4	N. D.
PCB 180	129,8 $\pm$ 18,8	N. D.	N. D.
PCB 194	28,2 $\pm$ 3,5	N. D.	N. D.
Total PCBs	1761,4 $\pm$ 99,8	166,9 $\pm$ 11,2	11,9 $\pm$ 7,2

\* - below of the detection limit

The site, where high voltage transformers are situated, has also high level of total PCBs concentration in soil. This level is higher than the oriental high levels 60,0 – 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , which are indicated in Monitorul Oficial (2000). Monitored PCBs congeners are on the level below of this oriental value too. Soil from the oil storage site has a lowest PCBs content. Monitored individual congeners are below of the detection limit.

The result of PCBs determination in transformer oils is presented in table 4. PCBs exist on the level below of MAL 50,0  $\text{mg kg}^{-1}$  for materials containing these substances in our samples. The total PCBs concentration in transformers is below than for high voltage connectors. This data confirm indirectly results for PCBs content in soil samples.

The comparison of soil and oil samples by PCBs concentration in different categories by number of Chlorine molecules shown the diversity between these samples.

Table 4. Results of PCBs determination in oil samples

Statistical parameters	Total PCBs concentration in oil samples, $\text{mg kg}^{-1}$	
	Transformers	Connectors
Average	2.247	5.766
Standard deviation	0.266	4.715
Min	1.986	2.196
Max	2.682	19.641
Number of determination	8	20

Pentachlor biphenyls are the dominant group for transformer oils. Next classes by the decrease of the relative content in oil samples are Hexa- Hepta- Tetra- and Octachlor biphenyls (Fig. 3).

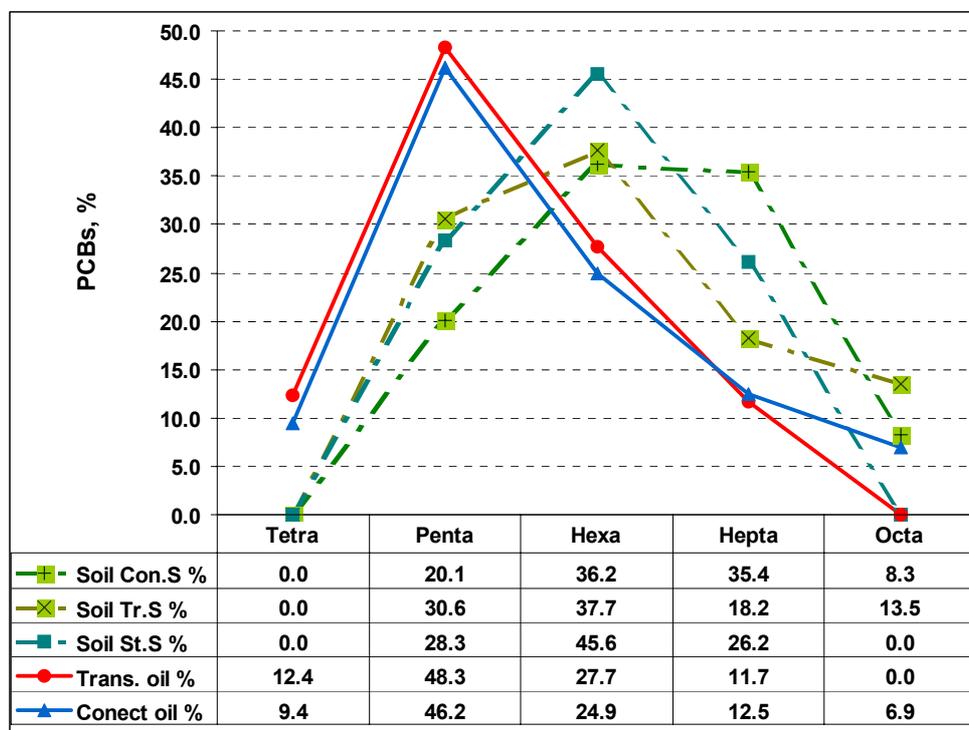


Fig.3. PCBs distribution by groups in soil and oil samples

The distribution by biphenyl groups for soil samples demonstrates that principal is Hexachlor biphenyls. Penta- and Hepta- groups are on the same level. Soil sample with maximal PCBs content has Heptachlor biphenyls on the same level as Hexachlor biphenyls. Octachlor biphenyls are the last group by the relative content. Tetrachlor biphenyls were on the level below of Detection Limit in investigated soil samples. This diversity need more detail investigation because can be explained from one part by the dechlorination of Penta and Tetrachlor biphenyls under the impact of environmental factors or by the oil leaking with other PCBs composition in this place.

### Conclusion

Gas Chromatography method is a best solution for the PCBs determination in complex matrix of environmental samples (water, soil, and transformer oil). The low level of PCBs in waters is needed in the determination only by this method. The individual technologies for the sample preparation and clean up are required for the every environmental object. The obtained results shown that energetic enterprise is a principal PCBs pollution sources for the environmental in city landscape. High PCBs concentration in water and soil from Power Plant 2 can be the cause of high content of these toxic substances in water and sediments from Bic River in frame of Chișinău City. In spite of the adequate PCBs level in used transformer oils on this big enterprise (below 50,0 mg kg<sup>-1</sup>), high PCBs concentration in environmental samples can be explained by insufficient management of

transformer oils utilization during maintenance procedures. The PCBs pollution from energetic enterprises could be considered by Environmental Risk Assessment procedures for every cultural landscape.

### References

1. Guidelines for the Identification of PCBs and Materials Containing PCBs (1999) United Nations Environment Program, First Issue.
2. Brasher A. M. D., Wolff R. H. (2004) Relations Between Land Use and Organochlorine Pesticides, PCBs, and Semi-Volatile Organic Compounds in Streambed Sediment and Fish on the Island of Oahu, Hawaii Arch. Environ. Contam. Toxicol. 46, pp. 385–398
3. Ma M., Feng Z., Guang C., Ma Y., Xu H., Li H. (2001) DDT, PAH and PCB in Sediments from the Intertidal Zone of the Bohai Sea and the Yellow Sea. Marine Pollution Bulletin. Vol. 42, No 2, pp. 132-136.
4. Pham T.-T., Proulx S., Brochu Ch., Moore S. (1999) Composition of PCBs and PAHS in the Montreal Urban Community Wastewater and in the Surface Water of the St. Lawrence River (Canada). Water, Air, and Soil Pollution, 111, pp. 251–270.
5. Thompson S., Budzinski H., Le Menach K., and others (2002). Multi-residue analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorobiphenyls, and organochlorine pesticides in marine sediments Anal Bioanal Chem 372, pp. 196–204
6. Lourencetti C., Navickiene S., Ribeiro M.L., Santiago-Silva M. (2004) Determination of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls Residues in Municipal Solid Waste Compost by Gas Chromatography with Electron-Capture Detection. Chromatografia, 59, pp. 769–773
7. Martens D., Gfrerer M., Wenzl T., and others (2002). Comparison of different extraction techniques for the determination of polychlorinated organic compounds in sediment. Anal Bioanal Chem 372, pp. 562–568
8. Pirard C., Focant J.F., Pauw E. (2002) An improved clean-up strategy for simultaneous analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), polychlorinated dibenzofurans (PCDF), and polychlorinated biphenyls (PCB) in fatty food samples Anal Bioanal Chem 372, pp. 373–381
9. Wolska L. (2002) Miniaturized analytical procedure of determining polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bottom sediments. Journal of Chromatography A, 959 pp. 173–180.
10. Deng A.P., Kolář V., Ulrich R., Fránek M. (2002). Direct competitive ELISA for the determination of polychlorinated biphenyls in soil samples Anal Bioanal. Chem 373 pp. 685–690.
11. Monitorul Oficial al Republicii Moldova (2000) Nr 112-114
12. Bogdevich O.P., Cadociniov O.P. (2004) PCBs determination in transformer oils by SPE and Gas Chromatography analysis. Moldavian Journal of Physical Sciences, Vol. 3, Nr. 2, pp. 226-235.
13. Dabrowski L., Giergielewicz-Mozajska H., Biziuk M. and others (2002) Some aspects of the analysis of environmental pollutants in sediments using pressurized liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 957 pp. 59-67.

*Богдевич О.П., Измайлова Д.Н., Капитальчук М., Тома С.И.*

## **Оценка содержания селена в почвах Молдовы**

### **Резюме**

*Целью данной работы является определение уровней концентрации селена в почвах различных регионов Молдовы. Для этого были определены общие содержания селена в почвах левого берега долины р. Днестр и проведено сравнение полученных результатов с другими данными. Содержание селена в почвах левого берега р. Днестр находится в пределах колебаний, отмеченных для других регионов Молдовы. Установлено несколько большее содержание селена в почвах левого берега р. Днестр по сравнению с правым.*

### **Abstract**

*The aim of this work is a determination of the concentration level of Selenium in soils from different Moldavian regions. For this purpose the total Selenium content was determined in soils from the left valley of Dnestr River and compared with other data, which were previously obtained. Total Selenium content in soils from the left valley of Dnestr River is in the interval, which was determined for other Moldova regions. The slightly higher Selenium concentration was noted in this soil by the comparison with right Dnestr valley region.*

## **1. Введение**

Селен является важным элементом развития и существования человека, животных и растений. Несмотря на то, что его среднее содержание в различных компонентах природной среды, как правило, невелико и составляет в почвах  $10^{-6}$  %, в пресных водах -  $10^{-6}$  %, в растительных и животных организмах -  $10^{-6}$  % [1], существуют биогеохимические провинции, как с дефицитом селена, так и с его повышенными концентрациями.

В последние десятилетия интерес к биогеохимическим исследованиям селена заметно возрос. При концентрациях селена выше  $10^{-3}$  % возникают специфические токсикозы у животных и морфологическая изменчивость у некоторых видов растений [2]. С другой стороны, селен является необходимым микроэлементом для человека и животных. Соединяясь с протеинами, селен образует селенопротеины, которые важны как антиоксидантные ферменты, предупреждающие развитие таких заболеваний, как рак и болезни сердца [3, 4].

Другие селенопротеины регулируют функции щитовидной железы и играют важную роль в иммунной системе [5,6], способствуя увеличению продолжительности жизни. Некоторые ученые считают, что дефицит селена, может усугублять последствия недостатка йода для функции щитовидной железы. Достаточное потребление селена препятствует развитию некоторых неврологических заболеваний, связанных с дефицитом йода [7].

С целью предотвращения риска развития селеноза у населения в США установлена норма потребления селена, которая составляет 400 мкг в день на взрослого человека. За рубежом широко распространено картографирование распределения средних уровней накопления селена сельскохозяйственными

растениями. Для регионов с дефицитом селена рекомендуется использование селеновых добавок в продукты питания. В связи с этим чрезвычайно важным представляется определить районы с дефицитом селена и зон с превышением токсического уровня содержания селена в почвах, а также установить районы оптимального поступления микроэлемента из почвы в растения и из растений в организм человека и животных.

Целью данной работы является определение уровней концентрации селена в почвах различных регионов Молдовы. Для этого были определены общие содержания селена в почвах левого берега долины р. Днестр и проведено сравнение полученных результатов с другими данными.

## 2. Методика эксперимента

Исследование содержания общего селена проводилось на образцах почв различных районов Молдовы. Были использованы ранее полученные результаты [15] и фактический материал для образцов, отобранных в 2004 году на левом берегу р. Днестр.

### Подготовка проб

Образцы почв, высушенные при комнатной температуре, просеивались через сито 1 мм и растирались в агатовой ступке. Для оценки степени извлечения селена и правильности полученных результатов было использовано два способа разложения почв: 1 – смесью азотной и соляной кислот (царской водкой) [8,9]; 2 – азотной кислотой в присутствии перекиси водорода [10,11,12].

Наиболее надежным методом определения селена в различных средах является метод генерации гидридов металлов или иначе гидридный метод. После разложения селен в растворе находится в разной степени окисления. Поэтому для анализа необходимо было провести процедуру восстановления селена до шестивалентной формы. Процедура восстановления выполнялась по методике, рекомендуемой в [13]. В мерную колбу на 50 мл были внесены 5 мл почвенного экстракта, 15 мл бидистиллированной воды, 25 мл соляной кислоты. Смесью нагревалась на водяной бане 20 мин. при температуре 90<sup>0</sup> С. После охлаждения, раствор доводился до метки бидистиллированной водой и далее использовался в анализе.

Использованные реактивы и стандартные растворы были особой чистоты фирмы Merck.

### Определения селена.

Определения проводились атомно-абсорбционным способом с отгонкой селена в виде гидрида. Использован спектрофотометр AAnalyst800 фирмы Perkin Elmer с проточно-инжекционной системой FIAS-400 для получения гидрида селена в присутствии боргидрида натрия и переноса его током аргона в нагреваемую до 900<sup>0</sup> С кварцевую трубку (атомизатор). Объем анализируемого раствора составил 500 мкл. Предел обнаружения использованного метода составил 0,1 мкг/л, характеристическая концентрация – 0,2 мкг/л. Полученные авторами ранее данные [14-16] свидетельствуют о том, что гидридная техника свободна от матричных влияний и позволяет проводить анализ образцов различной природы.

### 3. Результаты и обсуждение

При оценке способа разложения почв исследовалась выборка из 19 образцов почв. Проведения анализа расхождений результатов между двумя способами разложения выполнялось по методике, предложенной Г.В. Остроумовым [17].

Полученные данные представлены в таблице 1. Установлено, что рассчитанное значение нормированной случайной величины  $U_{\text{exp}}$  - 1,52 меньше теоретического значения  $U_{\text{theor}}$  - 1,96. Исходя из этого, можно говорить о том, что результаты определения селена, полученные для двух разных способов кислотной деструкции, принадлежат к одной совокупности.

Таблица 1. Оценка сходимости результатов разных способов разложения образцов

№ обр	Селен, мг/кг		Расчет параметров сравнения выборок	Параметры
	$C_A$	$C_B$		
116	0,16	0,17	$d = \frac{\sum_1^n (\bar{C}_{iA} - \bar{C}_{iB})}{n}$ - среднее расхождение результатов	0,04
118	0,16	0,14		
119	0,10	0,1		
120	0,19	0,22	$Dr = \frac{\bar{d} \times 100}{\bar{C}}$ - среднее относительное расхождение	11,4 %
121	0,17	0,24		
124	0,19	0,17	$\bar{C} = \frac{\sum_1^n (\bar{C}_{iA} + C_{iB})}{2n}$ - среднее содержание элемента в объединенной выборке	0,35 мг/кг
125	0,27	0,33		
126	0,36	0,42		
127	0,21	0,26	$\delta_r$ - относительное среднеквадратичное отклонение для данной выборки	30,0 %
128	1,34	1,44		
129	0,31	0,38	$U_{\text{exp}} = \frac{\bar{D}r \times \sqrt{n}}{\delta r}$ - нормированная случайная величина	1,52
130	0,46	0,51		
131	0,26	0,35		
132	0,37	0,43		
133	0,28	0,25		
134	0,66	0,60		

$C_A$  и  $C_B$  – концентрации селена, полученные при разложении способами А и В.

Результаты определения общего содержания селена в почвах республики Молдова представлены на рисунке 1. Для почвенного слоя до глубин 40 см не отмечается изменения концентрации селена. Общее содержание селена в почвах левого берега р. Днестр несколько выше. Однако эти колебания находятся в пределах фоновых концентраций, а также не превышают максимальные границы для других изученных территорий Молдовы. Здесь уровень концентраций находится выше границы дефицита этого элемента 0,175 мг/кг, но меньше средних значений для других стран. Полученные результаты находятся в границах кларковых концентраций 0,01 – 0,50 мг/кг. Небольшое количество проанализированных образцов (18 проб) для левого берега дает первую приближительную оценку ситуации с селеном в этом регионе. Установленный ранее дефицит селена для почв Молдовы не опровергается полученными результатами. Однако можно отметить более благополучную ситуацию для районов левобережья. Это можно объяснить тем, что почвы северных районов республики образованы на более глинистых горных породах и содержат больше глинистых частиц. С другой

стороны на содержание этого элемента может оказывать влияние и характер использования земель.

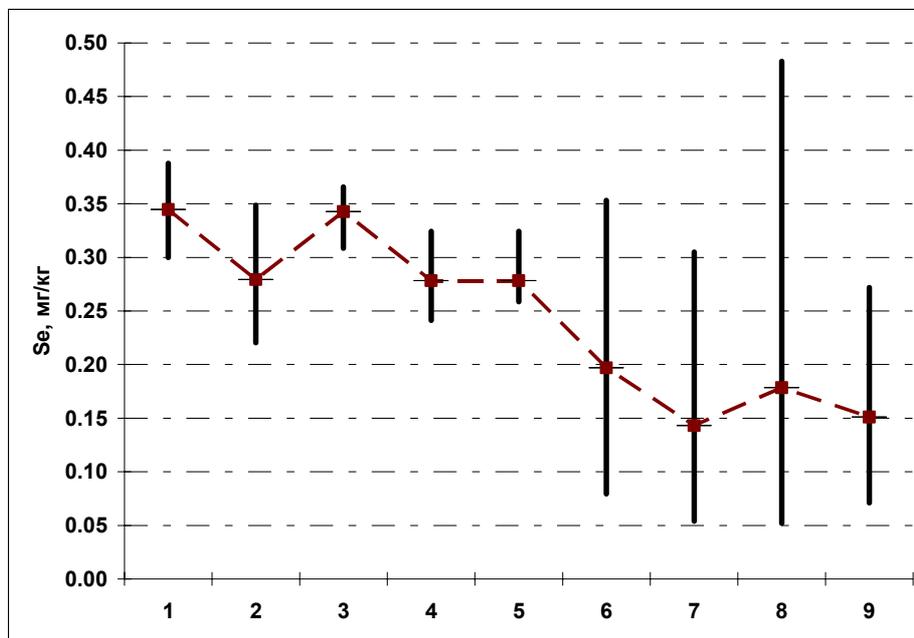


Рис. 1. Сравнительная характеристика содержания селена в почвах различных районов Республики Молдова: 1- Каменский; 2- Рыбницкий; 3- Дубоссарский; 4-Григориопольский; 5- Слободзейский; 6- г. Тирасполь; 7- г. Кишинев; 8- с. Карпинены; 9- с. Кучурганы.

### Выводы

Предлагаемые способы подготовки проб почв и аналитический метод определения селена при помощи генерации гидридов металлов дают хорошие результаты и могут быть рекомендованы для определения этого элемента в сложных матрицах. Содержание селена в почвах левого берега р. Днестр находится в пределах колебаний, отмеченных для других регионов Молдовы. Отмечается несколько большие средние значения селена для почв левого берега р. Днестр по сравнению с правобережьем. Эти результаты хорошо согласуются с данными для других регионов мира и концентрациями этого элемента для почв и горных пород.

### Литература

1. Голубкина Н.А. Проблемы региональной экологии, №4, 1998, с.94-101.
2. Ермаков В.В., Ковальский В.В. Биологическое значение селена. М., «Наука» 1974.
3. Goldhaber S.B. Trace elements risk assessment: essentiality vs. toxicity. Regulatory Toxicology and Pharmacology. 2003; 38:232-42.

4. Combs G.F. and Gray W.P. Chemopreventive agents: Selenium. *Pharmacol Ther* 1998; 79:179-92.
5. Levander O.A. Nutrition and newly emerging viral diseases: An overview. *J. Nutr.* 127, 1997, 948-950.
6. McKenzie R.C., Rafferty T.S., Beckett G.J. Selenium essential element for immune function. *Immunol Today*. 1998; 19:342-345.
7. Fordyce F.M., Zhang G., Green K. *App. Geochem.*, 15, 2000, 117-132.
8. D.A.Martens, D.L.Suarez, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1997, p.133.
9. A.Kuldvere, *Analyst*, v.114, 1989, p. 125.
10. «Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства». Изд.2. М., 1992с.37-38.
11. M.Budjos, J.Kubova, V.Stresko. Problems of selenium fractionation in soils rich in organic matter. *Analytica Chimica Acta*, v. 408, 2000, p.103-109.
12. Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges, and soils. EPA, 1996.
13. A.Tessier, P.G.C.Campbell, and M.Bisson. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, v.51, N7, 1979, p.845-850.
14. Bogdevici O.P., Hannigan R.E., Moraru C.E., Izmailova D.N. The Second International Conference on Ecological Chemistry. Chisinau, 2002, p.167.
15. O.P.Bogdevich, R.E.Hannigan, D.N.Izmailova. Sixth International Symposium & Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe and the Commonwealth of Independent States. Conference Proceedings, Prague, 2003.
16. Izmailova D., Bogdevici O. Contributii in metrologie, certificare, informatizare si inovare. Chisinau, 2003, p.67-73.
17. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд минералов. Под ред. Г.В. Остроумова. Москва, «Недра», 1987 г., с..98-103.

Гребенчиков В.П. \*, Дубиновский В.Л., Романов Л.Ф.

## Особенности строения прибрежной части Северо-Западного Причерноморья и их связи с разновозрастными поверхностями выравнивания мезокайнозоя

### Резюме

Приведены данные о поверхностях выравнивания Северо-Западного Причерноморья киммерийского и плиоценового возраста. Установлено, что киммеридж-титонские, геттеррив-раннебаремские и современные лагуны и осолоненные озера региона приурочены к зонам меридиональных разломов киммерийского заложения, неоднократно активизированных в более молодые этапы геологической эволюции. Показано, что простираение полосы распространения современных и древних лагун контролируется системой субширотных разломов, а вершины лиманов, помимо того, приурочены к зоне перехода положительных гипсометрических отметок плиоценовой поверхности выравнивания к отрицательным, совпадающей с зоной смены современных поднятий земной коры опусканиями. Сделан вывод о том, что уровень позднекиммерийского мезозойского бассейна и бассейна современного Черного моря были одинаковыми и, что только поверхности выравнивания дают относительную объективную картину расположения береговой линии и уровня вод древних бассейнов.

### Abstract

The deposits of a former aquatory record of a sea basin, approximately costal line, but not the change of a sea level. Smooth surface level of the Early Kimmeridgian, Late Kimmeridgia, Early Neogen and Pliocen were analyzed with the purpose to explain the position of the Black Sea costal line and its level in the South Prut-Dnester interfluves in a relatively calm tectonic condition. In the limits of the smooth surface levellagoons and salt lakes are developed, which are located to meridional faults-the most active in the Late Kimmeridgian time.

The Late Kimmeridgian and Pliocen-anthropogenic levels should be considered as "smooth surface level". On the base of this it can be considered that the Black Sea costal line was at the same level in the pre-Late Barmemian and Pliocene-present times in the farne of South Prut-Dnester interfluve.

Проблема изменений уровня Мирового океана, его окраинных и внутренних морей, а также прогнозирования этих изменений постоянно привлекали внимание ученых океанологов, климатологов, тектонистов и др. [1.2.3.4.5]. О причинах этих изменений до сих пор нет единого мнения, хотя доводы приверженцев того или иного направления выглядят достаточно убедительными.

Имеющиеся в нашем распоряжении геологические материалы по причерноморской части юга междуречья Днестр - Прут позволяют высказать некоторые соображения по вопросу колебаний уровня Черного моря.

Осадки прошлых акваторий Черного моря фиксируют в большинстве своем наличие морского бассейна и даже его береговую линию, но ни в коем случае изменения уровня моря. Нельзя согласиться с мнением о том, что распределение

---

\* ПГУ, научный отдел, г. Тирасполь.

осадков плиоценовых бассейнов отражает уровень Черного моря [3]. Речь может идти только лишь о перемещениях береговой линии за определенный промежуток времени, хотя и в этом случае положение границы моря проблематично, так как прибрежные отложения подвергались размыву и частично эродированы.

Первичное залегание плиоценовых отложений изменено так же неотектоническими движениями. Так, кровля понтических отложений на территории междуречья Прут - Днестр залегает на абсолютных отметках от 250 м до -250 м, а у г. Фокшаны (Румыния) подошва понта залегает на отметке - 3100 м. Аналогичная картина наблюдается и в других регионах: по побережью Черного моря одновозрастные осадки куяльницкого, таманского, чаудинского возраста залегают на различных гипсометрических отметках от +20 м в Крыму, до -250 м в Колхидской низменности, где они, кроме того, дополнительно смяты в складки. Об эпейрогенических колебаниях и изменениях в связи с этим уровня моря и морских побережий говорят и затопленные древние поселения, а так же сегодняшняя «трансгрессия» Каспийского моря, которая никак не может быть связана ни с избыточным поступлением водных масс, ни с резкой гумидизацией климата и, тем более, ни с таянием арктических и антарктических льдов.

Обращает на себя внимание совпадение особенностей режима современных вертикальных движений земной коры (СВДЗК) Северного Причерноморья и зависимости между изменениями уровня Черного моря и температур приземного слоя. Согласно карте СВДЗК Восточной Европы (1972 г.) Северо-Западное Причерноморье представляет собой область современных опусканий со скоростями (-)1,5 – (-)1,8 мм/год [6]. На более позднем варианте карты СВДЗК территории Молдовы и Западной части Украины (1983 г.) граница области опусканий значительно продвинута к северу, сама область почти вдвое уменьшена в площади за счет того, что ее западная часть, приуроченная к погруженному склону Северной Добруджи, отнесена к области современных поднятий со скоростями от +3,7 мм/год до +1,0 мм/год. При этом в обоих случаях исходным пунктом для вычисления абсолютных значений скорости служил уровнемерный пункт «Одесса» с  $V_{abc} = -5,2$  мм/год [6,7].

При анализе изменений уровня Черного моря и температур приземного слоя устанавливается, что Северо-Западное Причерноморье также подразделяется на две области: восточную, где активизация подъема уровня моря сопровождается небольшим ростом средних температур (станция Одесса, период наблюдений с 1894 г.) и западную (станция Измаил, период наблюдений с 1924 г.), где на фоне роста уровня моря отмечается понижение средних температур [5].

Для выяснения положения береговой линии Черного моря и его уровня в условиях относительного тектонического покоя были проанализированы поверхности выравнивания различных периодов геологического прошлого региона, образованием которых завершался, начиная с раннекембрийского времени, каждый этап тектонического цикла.

Известно, что поверхность выравнивания - это форма равнинного рельефа, формирующаяся в условиях относительного равновесия между эндогенными и экзогенными процессами при стабильном положении базиса эрозии. Большинство исследователей рассматривают поверхности выравнивания как поверхности с незначительным уклоном (порядка 2-5°) и малыми высотами от 10 до 50 м над базисом эрозии [8]. Принимая во внимание, что в условиях юга междуречья

поверхности выравнивания примыкали к общему базису эрозии - акватории Черного моря, можно предположить, что высоты первичного рельефа не превышали 10-15 м. Наиболее изученными поверхностями выравнивания в пределах междуречья Прут – Днестр являются раннекиммерийская ( $T_3 - J_2b^1$ ), позднекиммерийская ( $J_3 - K_1v^1$ ) и ряд альпийских: палеогеновая (P), раннеогеновая ( $N_1$ ), плиоценовая ( $N_2$ ).

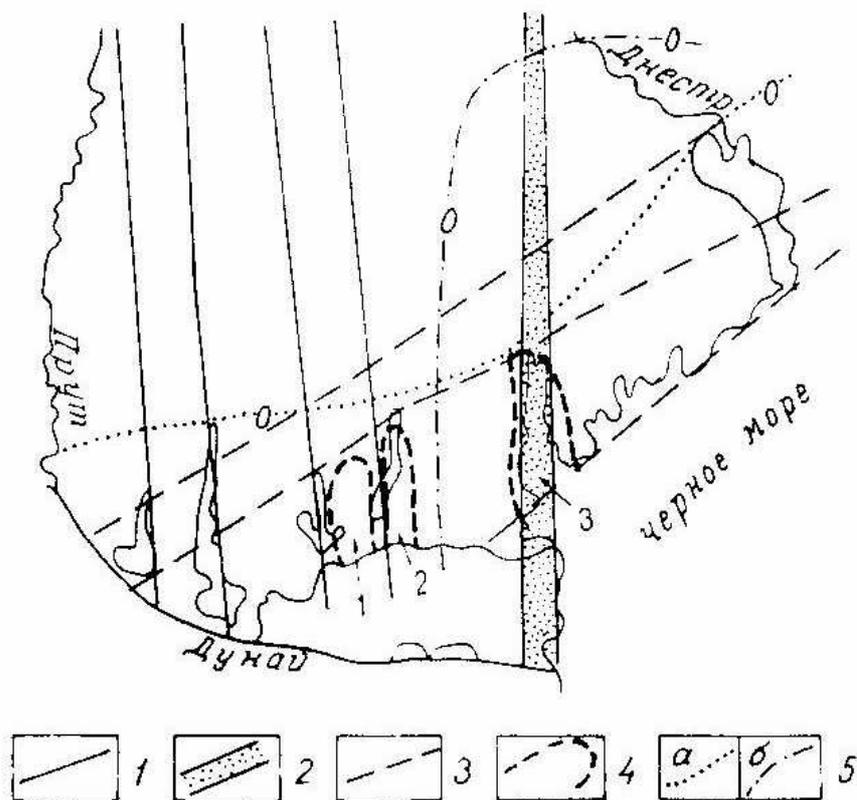


Рис. 1. Схема соотношения позднекиммерийских и современных лагун Северо-Западного побережья Черного моря.

- 1 – меридиональные разломы позднекиммерийского заложения;
- 2 – Фрунзовско-Арцизская зона разломов протерозойского заложения;
- 3 – разломы, контролирующие широтно-ориентированную полосу расположения лагун;
- 4 – зоны развития позднекиммерийских лагун: позднекиммерийская-раннетитонская (1), титонская (2), готерив-раннебаремская (3);
- 5 – зона перехода от положительных к отрицательным скоростям СВДЗК:  
а - вариант 1972, б - вариант 1983г.

Характерной особенностью плиоценовой поверхности выравнивания является развитие в ее пределах вдоль побережья Черного моря лагун и

осолоненных озер, которые приурочены к древним разломам меридионального простирания, наиболее активным в киммерийское время. С достаточной долей вероятности можно говорить о том, что и северная и южная границы полосы распространения лагун и озер контролируются разломными зонами северо-восточного простирания. К северной разломной зоне, а так же к северным оконечностям лагун приурочен переход положительных значений СВДЗК к отрицательным и погружение плиоценовой поверхности выравнивания ниже уровня моря (рис 1).

Лагунные и континентальные отложения сопровождают так же и раннекиммерийскую поверхность выравнивания, формирующуюся с конца позднего триаса до позднего байоса. Однако, из-за интенсивных блоковых движений амплитудой более 4000 м и из-за незначительного числа скважин, достигших этой поверхности, в настоящее время не представляется возможным дать более или менее детальную реконструкцию палеогеографических и палеотектонических условий.

Значительный интерес представляет позднекиммерийская поверхность выравнивания, окончательно сформировавшаяся в раннебарремское время. Ее оформление предшествовало началу раннемеловой трансгрессии (поздний баррем) и зарождению мел-палеогеновой Причерноморской впадины [9].

Для позднекиммерийской поверхности, как и для плиоценовой, характерно развитие лагун. Интересно отметить, что они приурочены к тем же самым разломам субмеридиональной ориентировки, то есть молодые лагуны унаследованы с мезозоя. Эта унаследованность прослеживается и в целом ряде других факторов. Судя по осадкам, отложившихся в этих лагунах (поваренные соли, гипсы и др.), их глубина не превышала глубины современных лагун. Совпадают северные границы полосы развития лагун и озер. Как и в раннекиммерийское время, на соседних территориях Северной Добруджи, Крыма и Кавказа существовали нормально морские условия и связь с океаном Тетис. И в плиоценовое время морской бассейн имел открытую связь с океаном. Разница лишь в том, что в киммерийское время это были окраинные моря, а в плиоцене и ныне связи осуществляется посредством внутреннего Средиземного моря (за исключением эпох регрессий).

Таким образом, анализируя весь комплекс геолого-геоморфологических признаков, свойственных позднекиммерийской и плиоценовой поверхности, мы пришли к выводу о полной аналогии между ними. Особенно это характерно для лагун, не выходящих в пределы полосы, ограниченной разломами северо-восточной ориентировки. Поэтому позднекиммерийскую и плиоценовую поверхности выравнивания можно рассматривать как «уровенные поверхности» и утверждать, что береговая линия палео- и современного Черного моря в предпозднебарремское и плиоценовое время на территории междуречья Прут-Днестр находилась на одном и том же уровне. Как для начала позднебарремского времени, ознаменовавшегося трансгрессией, так и для современной эпохи характерно наступление Черного моря в Северо-Западное Причерноморье.

Все вышеизложенное подтверждает мнение В.В. Белоусова [10] о том, что: «...изменения в режиме колебательных движений происходят с некоторой правильной периодичностью. Последняя выражается, прежде всего, в наличии в истории Земли крупных ритмов или циклов с периодом около 150 млн. лет» - то

есть временного отрезка, разделяющего позднекиммерийскую и плиоценовую поверхности выравнивания.

### Литература

1. Р.К.Клиге. Уровень океана в геологическом прошлом. М.: Наука, 1980, 110с.
2. Изменение уровня моря./ Ред. Каплин П.А., Клиге Р.К., Чепалыга А.Л. М.: МГУ, 1982, с. 175-188.
3. А.Л. Чепалыга, Т.А. Садчикова. Колебание уровня Черного моря в плиоцене./ Изменение уровня моря. М.: МГУ, 1982, с. 175-188.
4. П.А.Каплин, А.О.Селиванов. Изменение уровня морей России и развитие берегов: прошлое, настоящее, будущее. М: ГЕОС, 1999, 229 с.
5. Ю.Д.Шуйский, С.С.Черкашин. Зависимость относительного повышения уровня Черного моря от роста климатической температуры и приземного слоя атмосферы. / Геоэкологические и биоэкологические проблемы Северного Причерноморья: Материалы международной научно-практической конференции, Тирасполь 28-30 марта 2001 г. / Тирасполь: РИО ПГУ - Экоцентр.- с. 354-355
6. Д.А.Лиленберг, Л.Е.Сетунская, Н.С.Благоволин и др. Морфоструктурный анализ современных вертикальных движений Европейской части СССР. Геоморфология, 1972, №1, с.1-18.
7. В.И.Сомов, И.Ш.Рахимова. Современные движения земной коры Карпато-Балканского региона и сопредельных структур. Киев: Наукова думка, 1983, 144 с.
8. Г.С. Ананьев, С.С. Воскресенский, Ю.Г. Симонов. Механизм образования поверхностей выравнивания в различных физико-географических условиях. /Поверхности выравнивания. М.: Наука, 1973, с. 5-14.
9. Л.Ф.Романов. Мезозойские пестроцветы Днестровско-Прутского междуречья. Кишинев: «Штиинца», 1976, 208 с.
10. В.В.Белоусов. Основные вопросы геотектоники. М.: «Госгеолтехиздат». 1954, 606 с.

*Димитров Г.Х.\* , Няга В.И.*

### **Геодинамические обстановки развития Днестровского палеорифта и некоторые аспекты металлогении (рифей - венд)**

*Within 1960 the cratons consolidated in Precambrian esteemed major tectonics' structures well fixedly. Along with the appearance of the conception of global tectonic these old structures was submit reexamine scientific and establish some crucial moments in their further tectonic structures.*

*In base of analyse of the last geological and geophysical dates accumulated on Moldavian platform and Ukrainian shield undertook trying to study Nistru paleorift evolution of rifein- vendian period. The synthesis are based on the contemporan plait conception, but the essence for the stable dynamic's geological processes in rifei- vend and the kind of formation, spreading and forecast of useful minerals.*

Рассмотрение тектоники района, а также различных видов оруденения только с точки зрения комбинации крупных структурных элементов – разного рода геосинклинальных прогибов, срединных массивов, их структурных перестроек исключает возможность понимания общих причин тектонической эволюции, а при металлогеническом анализе затушевывает многие важных закономерности. Геодинамический анализ позволяет с новых позиций рассмотреть историю и особенности формирования докембрийских, рифей–вендских и более поздних палеозойских и мезокайнозойских сооружений юго–западной части Украины и Молдовы. В его основе лежат положения современной мобилистской концепции, а их суть сводится к выделению крупных вещественных комплексов, включающих магматические и осадочные породы, играющих роль индикаторов обстановок образования, что позволяет сопоставлять древние комплексы с современными аналогами, формирующихся в тех или иных геодинамических обстановках. Непременным условием служит выявление причин деформаций осадочных и вулканогенных толщ, появление среди них интрузивных магматических и постмагматических образований. Подобный анализ позволяет установить динамику процессов геологического прошлого и открывает новые пути для изучения закономерностей размещения и прогнозирования полезных ископаемых.

В докембрийском фундаменте юго–западной части Украинского щита и его юго–западного склона, представляющих область широкого распространения образований гранулитовой фации метаморфизма, сохранились следы проявления активных геодинамических режимов, отражающих циклическое развитие коры и ее взаимодействие с мантией. Изучение различных геодинамических обстановок в докембрийском фундаменте и фанерозойском чехле любого региона возможно лишь на основании тщательного анализа геологического и геофизического материалов, при использовании различных методик их интерпретации.

Процесс развития Земли необратимый, направленный к изменению свойств, состава и мощности земной коры. Геодинамические обстановки, седиментогенез и магматизм составляют единый ряд факторов, определяющих историю развития Земли на определенном этапе. Геодинамические обстановки в докембрии

---

\* Институт геохимии окружающей среды НАН Украины.

изменялись в зависимости от увеличения мощности и плотности земной коры, смены направления тангенциальных движений (растяжения и сжатия), от появления тепловых аномалий. При этом особенно следует подчеркнуть значение тангенциальных тектонических движений, так как они являются основными факторами в формировании структуры континентальной коры на протяжении всей ее истории. Режим рифтогенеза, создаваемый тангенциальными силами, очевиден, поэтому мы можем найти общие черты между рифтогенезом в докембрии и рифтогенезом в фанерозое или настоящем времени. Первопричиной развития рифтогенеза являются происходящие в мантии изменения – тепломассоперенос, сопровождающийся всплытием мантийных диапиров и образованием аномальной мантии. Последняя по сравнению с нормальной мантией разуплотнена (понижение скорости продольных волн), обладает высокой электро – и теплопроводностью, повышенной вязкостью, одновременно являясь источником теплогенерации и флюидов. Флюиды являются той субстанцией, которая определяет ход многих глубинных процессов. При этом следует заметить, что указанные процессы охватывают не только узкую полосу рифта, а гораздо более обширные области.

Архейский этап (3,9 – 2,6 млрд. лет) характеризуется геодинамической обстановкой, в которой отсутствовали большие континенты из-за относительно тонкой земной коры. В условиях растяжения, в бассейны осадконакопления по многочисленным трещинам – разломам проникали значительные массы основных лав, флюидов и газообразных веществ, увеличивающие основность и рудную нагрузку осадочных образований. На заключительной стадии развития архейской коры в результате значительного повышения температуры и давления, изменения направления тангенциальных сил на сжатие создавалась термодинамическая обстановка гранулитовой фации метаморфизма. При этом создалась и основная структурная канва: северо-западная складчатость и система разломов, совпадающая с направлением складчатости и ортогонально расположенная – северо-восточная и субмеридиональная. На архейском этапе развития коры в исследуемом регионе образовался Днестровско-Бугский гранулитовый пояс, в пределах которого широко распространены парагенетические ассоциации пород (формации) гранулитовой фации метаморфизма и ультраметаморфизма, представленные гиперстеновыми, двупироксеновыми, гранат-магнетит-пироксен-биотитовыми гнейсами и сланцами, эндербитами и чарнокитами (рис. 1).

Применение положений современной мобилистской концепции применительно к архейскому гранулитовому Днестровско-Бугскому поясу затруднительно из-за отсутствия и невозможности выявления четких геодинамических причин деформации осадочных и вулканогенных пород и отсутствия среди них интрузивных магматических образований.

В раннем протерозое исследуемый регион представлял сложную складчатую систему северо-западного простирания, сложенную образованиями гранулитовой фации метаморфизма. В результате конвективных процессов в мантии и подъема значительных масс основных и ультраосновных магм по активизированным архейским разломам возникли субширотные тангенциальные силы растяжения и, как следствие, образование субмеридиональных континентальных рифтов (подобных современным африканским Западного и Восточного, Красного моря). К таковым могут быть отнесены субмеридиональные нижнепротерозойские континентальные рифты – Немировского-Воронково-Страшенский и Трактемировско-Ядлово-Тальновско-Фрунзовский (рис. 1).

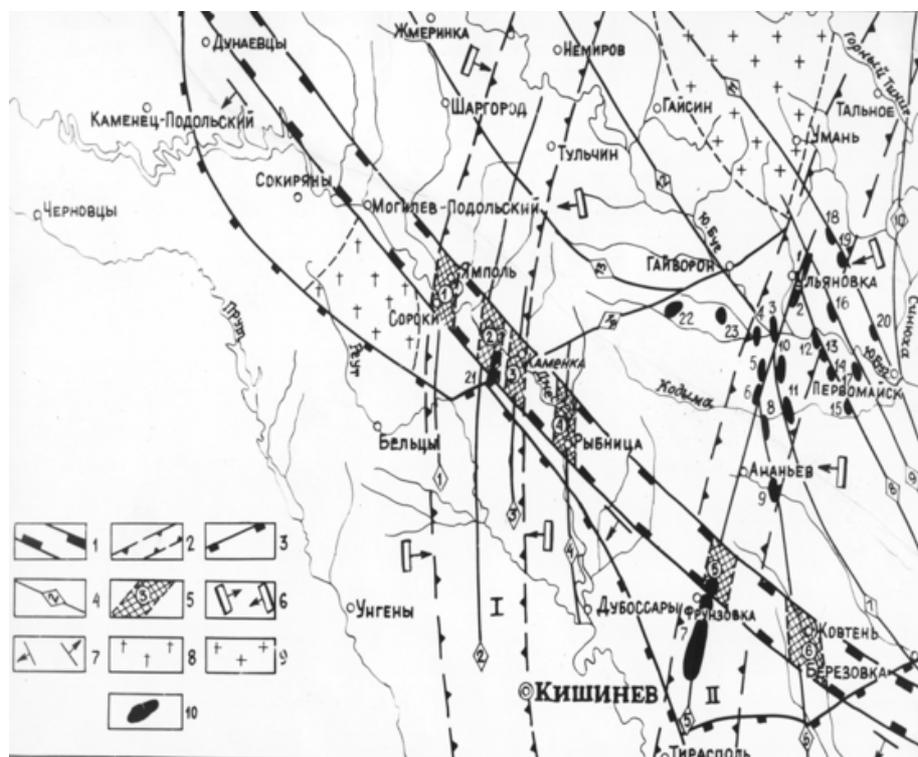


Рис. 1. Тектоническая схема Юго-западной части Украинского щита и Молдавской платформы

Условные обозначения:

1. Днестровский рифей-вендский палеорифт.
2. Нижнепротерозойские рифтовые зоны: Немировско-Воронково-Страшенская (1); Трактимеровско-Ядлово-Тальновско-Фрунзовская (2).
3. Юго-западная граница Украинского щита (условная).
4. Региональные разломы: Сорокский (1), Воронково-Страшенский (2), Каменский (3), Рыбницкий (4), Фрунзовско-Арцызский (5), Одесский (6), Гвоздавский (7), Врадьевский (8), Лозоватско-Тарнаватский (9), Первомайский (10), Христиновско-Голованевский (11), Хмельникско-Ладыжинский (12), Бершадский (13), Гайворонский (14).
5. Узлы пересечения нижнепротерозойских рифтовых зон разломов Днестровским палеорифтом: Русаво-Сорокский (1), Воронково-Косницкий (2), Каменский (3), Рыбницкий (4), Фрунзовский (5), Жовтневый (6).
6. Направление тангенциальных сил сжатия в нижнем протерозое.
7. Направление тангенциальных сил растяжения в рифее-венде.
8. Реутский (Молдовский) массив рапакививидных гранитов.
9. Уманский массив гранитов.
10. Железорудные месторождения и рудопроявления: Ульяновское (1), Шамраевское (2), Чемирпольское (3), Савранское (4), Байбузовское (5), Байталинские (6), Фрунзовские (7), Бакшинско-Капустянские (8), Ананьевское (9), Палянецкое (10), Гвоздавское (11), Богдановское (12), Вильшанское (13), Слюсаревское (14), Любашевское (15), Молдовское (16), Тарноватско-Секретарское (17), Голованевское (18), Емиловское (19), Лашевское (20), Воронково-Косницкое (21), Лесническое (22), Бандуровское (23).

Известно, что континентальные рифты возникают при растяжении и утонении литосферы под воздействием разогрева литосферы в местах подъема астеносферного слоя. Когда верхние слои коры растягиваются, отдельные блоки начинают скользить вниз, создавая ряд хребтов и впадин. В процессе рифтинга кора погружается, впадины заполняются синрифтовыми осадками, эродлируемыми с блоков и континентов. Если растяжение продолжается, плита раскалывается на две отдельные плиты и возникает новая океаническая котловина. Синрифтовые осадки перекрываются морскими осадками. В Красном море превращение континентального рифта в океанический происходит в наше время. Процесс рифтогенеза в Красном море распространяется с юга на север; в центральной части Красного моря превращение континентального рифта в океанический и начальное внедрение океанической коры происходит не вдоль протяженных осевых трещин, а в дискретных, расположенных через определенные интервалы «точках» (Бонати, 1987). В дальнейшем области, в которых образуется кора, растягиваются от точек до линейных сегментов, формируя трюги, наблюдаемые на дне моря. В конечном итоге линейные сегменты сольются в протяженную осевую зону спрединга океанического дна, подобную существующей в южной части Красного моря (рис.2, 3). Приведенный пример современного развития континентального рифта в Красном море и переход его в океанический облегчает нам задачу восстановления геодинамических обстановок в докембрии и фанерозое. Наряду с вышеописанными факторами немаловажную роль играет состав осадков, базальтов и наличие реликтового терригенного материала.

Нишнепротерозойский рифтогенез, приведший к интенсивному растяжению, разуплотнению и прогибанию архейской протокры, привел к образованию обширных бассейнов – трюгов субмеридионального простираия, в которых происходили процессы осадконакопления и вулканизма. Основным источником сноса были архейские коры выветривания. Размыв и переотложение архейских кор выветривания доказываются наличием в породах бугской серии окатанных цирконов, возраст которых 2800 и более млн. лет. Немаловажную роль при этом играли химические осадки, создавшие мощные пласты карбонатно-глинистых, песчано-карбонатно-глинистых пород с различным количественным соотношением в них карбонатного, монтмориллонитового, каолинитового, шамозитового и других глинистых минералов. Дальнейшее растяжение и опускание дна бассейна при одновременном всплытии мантийного материала в разуплотненные зоны привели к дискретному разрыву коры, проникновению в верхние слои и излиянию коматейт-толеитовых магм. Предшествовал этому интенсивный поток флюидов и газообразных продуктов (дегазация мантии), вынесших на поверхность значительное количество железа и других рудных веществ. Излияния магм носили импульсивный характер, о чем свидетельствует переслаивание вулканогенных и осадочных образований (Димитров, 1990).

Дискретный характер нишнепротерозойского вулканизма в пределах Немировско-Воронково-Страшенского палеорифта подтверждается выявлением реликтовых остатков основных и ультраосновных пород, а наряду с ними и железистых пород, только в ядрах синклинальных структур и моноклиналях отдельных участков рифтовой зоны. Такой комплекс пород встречается в Белоцерковско-Володарском районе на севере зоны и в Воронково-Косниуцком районе на юге зоны.

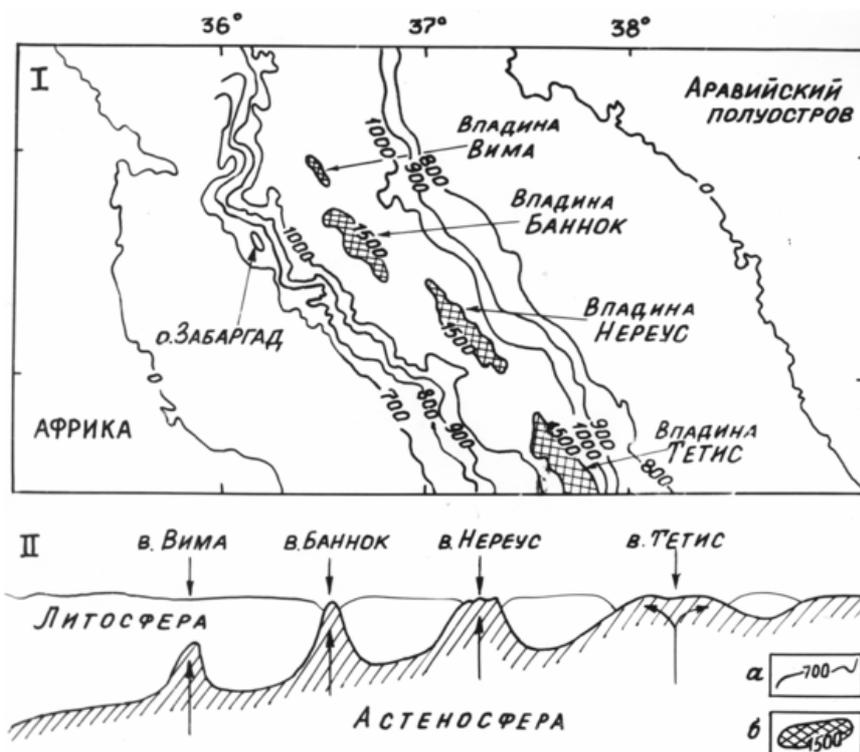


Рис. 2. Процесс рифтогенеза в Красном море

Условные обозначения:

- I. Центральная часть Красного моря (Э.Бонати, 1987);
  - а – изобаты морского дна,
  - б – контуры впадин (трогов).
- II. Продольный разрез Красноморского рифта.\*

\* Четыре глубоких трога ассоциируются с полосовыми магнитными аномалиями, характерными для океанической коры. Вне трогов дно состоит из растянутой и утоненной континентальной коры. Под трогам могут находиться поднимающиеся из астеносферы диапиры.



Рис. 3. Развитие континентального рифта

- I. Первая стадия – верхние слои растягиваются, отдельные блоки начинают скользить вниз, создавая ряд хребтов и впадин. В процессе рифтинга кора погружается, впадины заполняются синрифтовыми осадками, эродируемые с блоков и континентов.
- II. Вторая стадия – растяжение продолжается, плита раскалывается в отдельных дискретных точках (на рисунке дискретный участок), приведшие к проникновению коматейт-толеитовых магм. Дальнейшее растяжение приводит к полному расколу плиты и образованию океанической котловины и океанической коры.

В Трактемировско-Ядлово-Тальновско-Фрунзовской рифтовой зоне основные и ультраосновные породы и железистые кварциты, а также железисто-карбонатные образования, наблюдаются в северной части – Трактемировские магнитные аномалии и в пределах Голованевского, Бандуровского, Фрунзовского и Одесского гравитационных максимумов – в центральной и южной частях палеорифта.

Инверсия направления тангенциальных сил привела к закрытию бассейнов, скучиванию осадочных и вулканогенных пород образованию складчатой горной системы и предгорных моласс (Фрунзовские конгломераты). Процесс сжатия-скучивания способствовал более интенсивному тепловому потоку, проникновению больших масс флюидов, газообразных веществ и гранитизирующих растворов, приведших к высокотемпературному метаморфизму и ультраметаморфизму вулканогенноосадочных пород и, как следствие, формирование породных ассоциаций бугской и тетеревской серий, а также становлению больших массивов гранитов и мигматитов.

Дальнейший процесс дебазификации мантии и подъем астеносферного слоя привели к образованию аномальной мантии, всплытию огромных масс гранитного материала («капель») и образованию массивов рапакивиподобных гранитов и сопутствующих им лабрадоритов, анортозитов и основных пород – Коростенского массива на северо-западе Украинского щита, Корсунь-Новомиргородского в центральной части и Реутского (Молдовского) массива на юго-западе, в период 1750 – 1650 млн. лет.

Длительное время (1650 – 650 млн.лет) Украинский щит и расположенный северо-восточнее Воронежский массив постоянно воздымались под воздействием конвективных процессов в мантии и всплытии значительных масс основных лав. Эти же факторы послужили причиной активизации архей-нижнепротерозойских зон северо-западного простирания и возникновению тангенциальных сил северо-восточного и юго-западного направлений, приведших к образованию в рифее-венде, на консолидированной в нижнем протерозое земной коре, зон разуплотнения, палеорифтов и палеоавлакогенов, в которые наряду с интенсивным осадконакоплением происходили излияния основных лав. Рифей-вендские вулканогенноосадочные образования так же пронизывались глубинными флюидами, несущими рудную нагрузку (рис. 4).

В северо-северо-восточной части Украинского щита под воздействием указанных факторов образовался Припятско-Днепровско-Донецкий палеоавлакоген северо-западного простирания, при ширине несколько сот километров, протяженностью более 1200 км и глубине до 25 км. Заполнен Припятско-Днепровско-Донецкий палеоавлакоген палеозойскими и мезозойскими отложениями и незначительными по мощности излияниями основных лав. Более интенсивное развитие авлакогена наблюдалось в палеозое (девоне-перми), о чем свидетельствуют мощные, до нескольких километров, пласты осадочных пород с характерными полезными ископаемыми.

Почти параллельно описанному палеоавлакогену, в то же время и под действием тех же факторов, образовался Днестровский палеорифт северо-западного простирания ( $310^{\circ}$ - $330^{\circ}$ ), протягивающийся в юго-западной части Украинского щита от линии Тронквиста (глубинный разлом), ограничивающий с запада Восточно-Европейскую платформу на северо-западе до меридиана г. Николаева на юго-востоке. Протяженность палеорифта около 700 км. Палеорифт занимает центральную часть в обширной Днестровской зоне разломов, состоящей из нескольких субпараллельных разломов. Ширина палеорифта изменчива от 15 до

55 км. Борта рифта крутые, зачастую смещены поперечными разрывными нарушениями. В пределах рифта обнаружены отдельные выступы кристаллического фундамента (рис.1).

На рис. 4 приводится схема эволюции Днестровского палеорифта. На диаграммах в наглядной форме показаны стадии развития, различные геодинамические обстановки, процессы осадконакопления (образования синрифтовых и других осадков) и излияния основных лав.

Днестровская зона разломов пересекает ряд зон глубинных разломов и палеорифтов субмеридионального простирания более древнего заложения Немировско-Воронково-Страшенскую, Трактемировско-Ядлово-Тальновско-Фрунзовскую и Одесскую (архей-нижнепротерозойские палеорифты).

На территории Среднего Приднестровья южнее Днестровской зоны фиксируется еще один разлом северо-западного простирания, значительной протяженности, проходящий по линии верхнее течение реки Реут – г. Дубоссары. Он пересекает на юго-востоке Трактемировско-Ядлово-Тальновско-Фрунзовский палеорифт, где разделяет Центрально-Фрунзовские магнитные от Южно-Фрунзовских.

Второй по распространенности на Среднем Приднестровье является система разломов, по которой ступенчато происходило опускание южного склона Украинского щита. Самая северная часть системы состоит из пяти субпараллельных разломов, отстоящих друг от друга на расстоянии 2-3 км. Она проходит по широте г. Могилев-Подольского. Не исключено, что широтный поворот р. Днестр, западнее г. Могилев-Подольского, связан с этой широтной зоной. Следующая крупная широтная зона прослеживается южнее, на широте г. Каменка (ширина зоны около 10 км). В ее пределах отмечаются три субпараллельных разлома. Еще южнее наблюдается третья субширотная зона, проходящая южнее г. Дубоссары. Зона состоит из двух разломов, отстоящих друг друга на расстоянии 5 км.

На территории Среднего Приднестровья в субмеридиональном направлении наряду с Немировско-Воронково-Страшенским пересекает Днестровский палеорифт отмечаются Сорокская и Каменская разломные зоны, сыгравшие немаловажную роль в образовании Днестровской металлогенической зоны.

Перечисленные субширотные и субмеридиональные разломные зоны четко фиксируются в гравитационном и магнитном полях, дешифрируются на аэро- и космических снимках и подтверждаются скважинами. Особенно резко выделяются Немировско-Воронково-Страшенский субмеридиональный нижнепротерозойский палеорифт и Днестровский северо-западный рифей-вендский палеорифт. Геодинамическая обстановка в регионе показывает, что образованная в среднем рифее Днестровская рифтовая долина представляла собой место сноса и аккумуляции продуктов разрушения и выветривания кристаллического фундамента (образования синрифтовых осадков – гравелитов и конгломератов). Таким образом, на дне рифтогенной впадины образовались сорокские базальные слои, мощность которых изменчива от первых десятков сантиметров до 5 м. Породы отличаются плохой сортировкой материала и невыдержанностью состава – на одних участках преобладают конгломераты и конгломерато-брекчии, на других гравелиты или песчаники. Кристаллический материал имеет полукатанную форму, иногда угловатую форму, размер обломков от крупных гравийных (10-15 мм) до песчаных (0,1-1,0 мм). Цементом служат аргиллиты, аргиллитовые песчаники, преимущественно, бурого цвета. Цемент характеризуется повышенной радиоактивностью до 35 мкр/час.

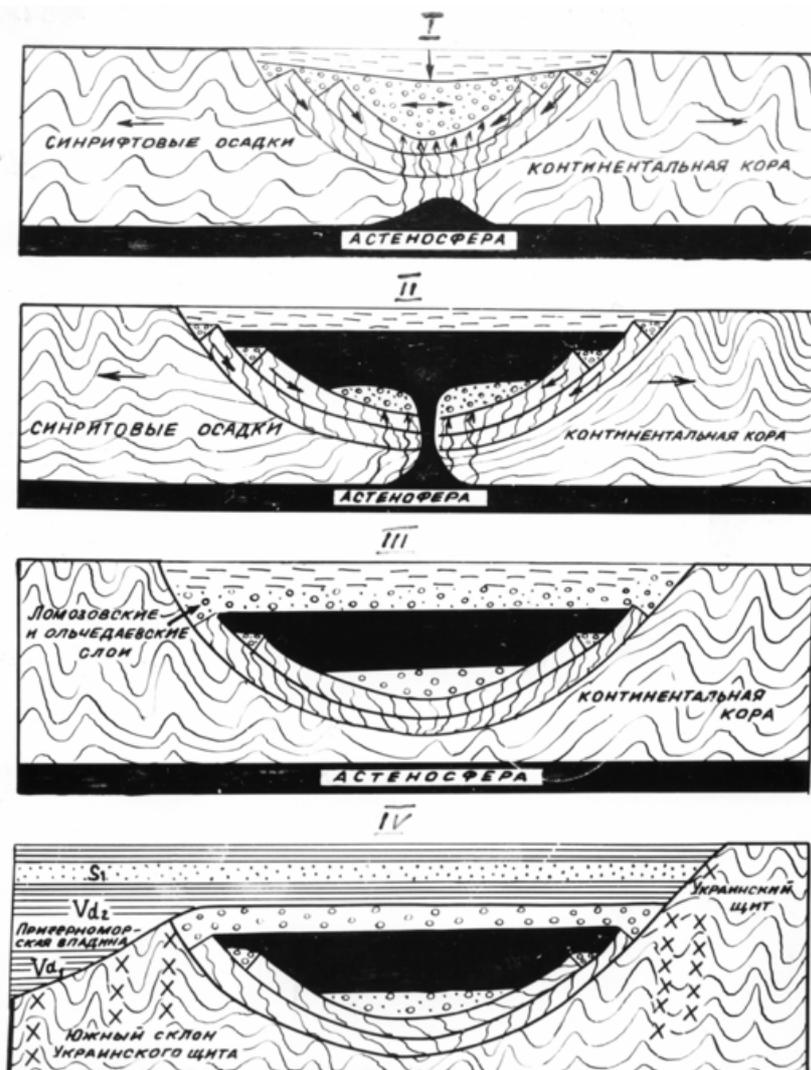


Рис. 4. Схема развития Днестровского палеорифта(стадии развития).

Условные обозначения к рис. 4.

- I. Верхний протерозой 1650-1200 млн.лет (первая стадия):
  - а) интенсивная эрозия нижнепротерозойской складчатой области и начало активизации архей-нижнепротерозойских разломов северо-западного простирания;
  - б) появление тангенциальных сил северо-восточного и юго-западного направлений и, как следствие, появление спрединга, растяжение, утонение и образование рифтовой долины;
  - в) образование синрифтовых осадков-конгломерато-брекчий, гравелитов с прослоями полимиктовых песчаников (сорокские слои);
  - г) обогащение синрифтовых осадков сульфидами материалами фумарольной деятельности и дегазации мантии, проникающими в рифтовый бассейн через разуплотненную континентальную кору.
- II. Верхний протерозой – рифей 1200-1000 млн.лет:

- а) разрыв коры в отдельных дискретных участках палеорифта;
  - б) излияние астеносферных толеит-базальтовых магм;
  - в) прекращение рифтинга.
- III. Рифей – венд 1100-650 млн.лет:
- а) выветривание базальтов и вмещающих их пород, образование коры выветривания;
  - б) отложение гравийного и другого материала, снесенного с бортов Днестровской рифтовой долины, образование обмозовских и олчадаевских слоев и полная пенеппенизация района.
- IV. Венд – силур – ордовик 650-500 млн.лет и более поздние периоды:
- а) активизация субмеридиональных, северо-западных и субширотных разломов.
  - б) мелкоступенчатое опускание (наклонение) южного и юго-западного склонов Украинского щита по системе разнонаправленных разломов и отложение в образованном бассейне глинистых, песчаноглинистых и карбонатных морских осадков, залегающих почти горизонтально или со слабым уклоном на юг и юго-запад (вендские, силурийские и ордовикские аргиллиты, песчаники, алевролиты, карбонатные породы), а также отложения более поздних периодов.

Перекрываются сорокские слои палеобазальтами массивного сложения, мелкокристаллической и скрытокристаллической структур, темно-серого, темно-бурого или темно-зеленого цветов. Выделяются две основные разновидности палеобазальтов – витрофировые и миндалекаменные. Миндалекаменные разновидности, как правило, занимают верхние части разреза. Миндалины размером до 15 мм выполнены кальцитом, реже мелкочешуйчатым хлоритом.

Над палеобазальтами залегают конгломерато-брекчии или гравелито-брекчии, сложенные из обломков различных кристаллических пород, в основном палеобазальтов, сцементированных продуктами выветривания песчанисто-глинистого состава, бурого цвета. Их мощность достигает 10 м. По внешнему облику конгломерато-брекчии иногда относят к коре выветривания палеобазальтов, однако тщательные микроскопические исследования указывают на аллохтонный характер угловатых обломков или их транспортировку на незначительные расстояния. Цемент песчаноглинистый или песчано-алевритисто-глинистый.

Днестровский палеорифт завершил свой спрединг в среднем рифее (1200-1000 млн. лет) излиянием базальтовых лав, заполнивших рифтогенную долину. Палеобазальты Приднестровья многими исследователями отнесены к каменной свите волынской серии (Великанов, Букатчук, Захаров). Анализ изотопного состава свинца выветрелых базальтов, содержащих ураноносный лейкоксен, проведенный В.А. Шумлянским (1989), указывает, что расчетный возраст гипергенных концентраций урана составляет: по  $207\text{Pb}/238\text{U}$  -  $1171\pm 50$ ; по  $207\text{Pb}/235\text{U}$  -  $1166\pm 66$ ;  $207\text{Pb}/206\text{Pb}$  -  $1187\pm 84$  млн.лет, поэтому можно говорить о более древнем среднерифейском возрасте палеобазальтов.

После заполнения Днестровского палеорифта и значительного по времени перерыва, в начале венда началось интенсивное опускание южного склона украинского щита и образование Причерноморской впадины. Опускание проходило по системе субширотных и субмеридиональных разломов ступенчато.

Описанная геотектоническая позиция региона Среднего Приднестровья указывает на наличие рудоконтролирующих структур благоприятных для

образования различных месторождений, локализующихся на раздробленном архей-нижнепротерозойском кристаллическом фундаменте.

В Днестровской зоне разломов наблюдается пространственная связь между ареалами распространения рудного вещества в докембрийском фундаменте и в осадочном чехле. Такое наложение ареалов рассеяния рудных элементов можно объяснить неоднократной активизацией докембрийских разломных зон и в послерифейское время. Активизация разломных зон привела к интенсификации гидротермально-метасоматических процессов, и, следовательно, к мобилизации рудного вещества в них. Последующие процессы активизации в послерифейское время в этих же зонах осуществляли выщелачивание и вынос рудных веществ в вышестоящих бассейнах, в которых происходило осадконакопление, а впоследствии в уже образовавшиеся осадочные толщи. Оруденение в разломных зонах фундамента и в чехле представлено сложным набором элементов, преимущественно халькофилного профиля: уран, золото, кобальт, медь, никель, олово, свинец, цинк и др.

Кристаллический фундамент в исследуемом районе представлен архейскими образованиями гранулитового комплекса (чарнокитами, эндербитами пироксеновыми гнейсами и сланцами) и нижнепротерозойскими гранитизированными гнейсами, аляскитами и пегматоидными гранитами, биотитовыми и гиперстен-биотитовыми мигматитами. В западно-юго-западной части района фиксируется Реутский (Молдовский) массив рапакививидных крупноовоидных биотит-амфиболовых гранитов.

К востоку от Реутского (Молдовского) массива встречены следующие, субмеридиональные разломные зоны архей-нижнепротерозойского заложения: Сорокская, Немировско-Воронково-Страшенская и Каменская, которые пересекаются субширотными и северо-западными разломными зонами более позднего заложения. Неоднократная активизация указанных зон привела к перераспределению рудного вещества во вмещающих породах, откуда они выносились термальными растворами и отлагались в более ослабленных зонах. Наиболее высокие концентрации рудных веществ встречены в узлах пересечения отмеченных выше систем разломов. Таких узлов пересечения выделено несколько: с запада на восток – Русаво-Сорокинский, Воронково-Косницкий, Каменский, Рыбницкий, Фрунзовский и др.

В осадочном чехле, залегающем почти горизонтально или со слабым уклоном к юго-западу на крутопадающем кристаллическом фундаменте, это типичные рудопроявления типа «несогласие».

**Русаво–Сорокинский узел** (пересечение Сорокинской субмеридиональной зоны разломов с Днестровской зоной) расположен в восточном контакте Реутского (Молдовского) массива рапакививидных гранитов.

В кристаллическом фундаменте отмечены следующие повышенные содержания рудных элементов: свинца до 9%, цинка до 1,0 %, кобальта до 0,03%, молибдена от 0,03% до 1,0%, олова до 1,0%, серебра до 10 г/т. Из нерудных встречается фтор до 1,0%, барий до 0,7% и промышленные содержания графита (месторождения графита относятся к числу средних).

В осадочном чехле наблюдаются аномальные концентрации золота до 0,3 г/т, свинца до 4,0%, цинка до 1,0%, меди до 0,04%.

**Воронково–Косницкий узел** (пересечение Немировско-Воронково-Страшенской субмеридиональной зоны разломов с Днестровской зоной) расположен восточнее вышеописанного узла. Он представляет собой часть нижнепротерозойского палеорифта, в бассейне которого происходили процессы осадконакопления и вулканизма. Первичные осадки были представлены пластами карбонатно-глинистых, песчано-карбонатно-глинистых и песчанистых образований с различными количественными соотношениями в них карбонатного, каолинового, монтмориллонитового, шамозитового состава минералов. Наряду с осадконакоплением происходили импульсные излияния и внедрения основных и ультраосновных магм. Изменение тангенциальных сил растяжения на сжатие в нижнем протерозое и, как следствие, региональный метаморфизм и скучивание, при одновременном проникновении значительных количеств флюидов, способствовали образованию ряда метаморфических и ультраметаморфических пород, сложенных в крутые складки, корни которых вскрываются на описываемом участке. Более древние архейские породы также увлечены процессом складкообразования. Поэтому в разрезе встречаются архейские и нижнепротерозойские образования. В разрезе кристаллического фундамента преобладают чарнокитоиды, а также встречаются в значительных количествах метабазиты, гипербазиты, кальцифиры, различные кристаллосланцы и пироксенмагнетитовые кварциты. Последующая активизация зоны в период заложения пересекающей Днестровской зоны разломов и образования Днестровского палеорифта, сопровождаемая проникновением значительных масс флюидов, привела к образованию аномальных концентраций рудных элементов – марганца до 1%, кобальта до 0,03%, никеля до 0,1%, свинца до 1,0%, цинка до 1,0%, меди до 0,02%, олова до 1,0%, молибдена до 0,02% и стронция до 0,03%. Из нерудных обнаружены фтор и барий до 0,7%. Среди магнитных аномалий высокой интенсивности присутствуют значительные количества метабазитов и метагбропироксенитов, содержащих до 5-7, реже 10-20 объемных % магнетита, а также тела пироксен-магнетитовых кварцитов, содержащих до 65%. Скважиной 222 вскрывается пласт пироксен-магнетитовых кварцитов, мощностью 15 м, содержащих магнетит до 55 объемных процентов.

В осадочном чехле наблюдаются аномальные концентрации золота до 3,8 г/т, свинца до 0,1-0,5%, меди до 0,07%, цинка до 0,3%, никеля до 0,01%, молибдена до 0,05%. Повышенные содержания золота обнаружены в базальных гравелитах, обогащенных сульфидами. Из нерудных полезных ископаемых отмечены высокие концентрации фтора до 9,8% и бария до 0,05%.

**Каменский узел** (пересечение Каменского субмеридионального разломов Днестровской зоной северо-западного простирания) расположен в нескольких километрах от Воронково–Косницкого узла. Кристаллические породы участка интенсивно катаклазированы, раздроблены, брекчированы, наблюдаются многочисленные швы. На этих участках наблюдаются новые породы, которые М.И. Жеру (1987) выделены в особую категорию – динамометаморфиты и тектониты. В пределах этих участков встречаются обширные зоны метасоматоза, в которых наряду с изменением состава пород, наблюдается ожелезнение, карбонатизация и сульфидная минерализация вдоль трещин. Среди метасоматически измененных пород встречаются гранат-гиперстеновые, кордиерит-гранат-магнетитовые, биотит-хлоритовые, кварц-серицитовые, кварц-эпидотовые альбитизированные разности. В

комплексе с пироксеновыми гнейсами и сланцами, габброидами встречаются прослои скарнов и скарноидов мощностью 1-10 м. К скарновым породам приурочена минерализация касситерита, шеелита и фенакита. У пос. Каменка проявлена олово-вольфрамо-бериллевая ассоциация, приуроченная к скарновым образованиям. Она может представлять объект поисков. Кранториевая минерализация установлена в тектонических швах сильно дробленных, метасоматически измененных магнетит-биотит-хлоритовых, эпидот-хлоритовых пород.

Для Каменского узла характерны повышенные концентрации вольфрама до 0,7%, олова до 0,15%, бериллия до 0,004%, молибдена до 0,005%, свинца до 0,15%, цинка до 0,1%, меди до 0,03%, никеля до 0,002%, фтора до 14,1% и бария до 7,7%.

На этом же участке в осадочном чехле встречаются аномальные концентрации золота 0,3-0,5 г/т, свинца 0,3%, цинка 0,1%, фтора 0,8% и бария 5,5%.

На всех описываемых участках аномальные содержания рудных и нерудных элементов, обнаруженные в кристаллическом фундаменте, встречаются и в экранирующем осадком чехле, что позволяет нам отметить активизацию разломных зон в рифее, венде и палеозое. Гипергенные процессы, происходящие в разломных зонах, в период их активизации выполняли функции переноса рудных и нерудных элементов в бассейны осадконакопления. Зачастую, наряду с вкрапленной минерализацией, встречается и прожилковая сульфидная минерализация, свидетельствующая о более позднем ее образовании (после отложения осадков).

Как уже отмечалось, поисковый интерес представляют гравелиты каменкской свиты (сорокские слои) и олчедаевские и ломозовские слои могилевской свиты. Поэтому считаем необходимым рекомендовать продолжение исследований с целью обнаружения на Среднем Приднестровье промышленных концентраций рудных и нерудных элементов. При этом следует обратить внимание на указанные слои могилевской и каменкской свит.

## Литература

1. Бонати Э., *Континентальный рифтогенез*. М., Мир, «В мире науки», 1987, 5, с.53-60.
2. Димитров Г.Х., *Геодинамические обстановки в докембрии юго-западной части Украинского щита – основа металлогенических прогнозов*. Киев: Металлогения докембрия и метаморфогенное рудообразование. (Тезисы докладов), 1990, ч.І, с. 91-92.
3. Димитров Г.Х., *Раннепротерозойский рифтогенез в юго-западной части Украинского щита*. Киев: Структурный анализ кристаллических комплексов и геологическое картирование. (Тезисы докладов III Всесоюзной школы), ч. II, 1990, с. 71-73.
4. Жеру М.И., Димитров Г.Х., Чебан И.Т., *Рудообразование в Воронково-Страшенской зоне*. Винница: Региональный метаморфизм и метаморфогенное рудообразование. (Тезисы докладов), 1985, с. 154.

5. Жеру М.И., Чебан И.Т., Димитров Г.Х., *Железорудные проявления в кристаллическом фундаменте Среднего Приднестровья*. Геолог. журн., 1985, т. 45, вып. I., с. 36-41.
6. Жеру М.И., *Эволюция докембрия Молдавии*. Кишинев: Штиинца, 1987, с.208.
7. Шумлянский В.А., Дудар Т.В., Деревская Е.И., *Хрустовская свита в разрезе верхнего протерозоя северо-западного Причерноморья*. Докл. АН УССР, сер. Б. Геолог. хим. и биол. Науки 1989, 12, с. 21-26.