

проф. Б. Н. Котеневу

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Институт океанологии им. П.П.Ширшова

551.46

На правах рукописи
УДК 563.12

Гурский Юрий Николаевич

**ГЕОХИМИЯ ЛИТОГИДРОСФЕРЫ
ВНУТРЕННИХ МОРЕЙ**

Специальность 25.00.28 – океанология

Автореферат
диссертации в виде опубликованной монографии
на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Москва 2004

Борису Николаевичу
с большим уважением
и самыми добрыми пожеланиями
Ю. Сурик

Работа выполнена на кафедре геохимии Геологического факультета
Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова

Официальные оппоненты:

Доктор географических наук,
член-корреспондент РАН

Н.Ф.Глазовский (ИГ РАН)

Доктор химических наук,
профессор

И.И.Волков (ИО РАН)

Доктор геолого-минералогических наук,
главный научный сотрудник

А.Е.Рыбалко (СЕВМОРГЕО)

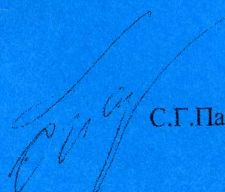
Ведущая организация: **Геологический институт РАН (ГИН, г. Москва)**

Защита состоится 29 сентября 2004 г. в 14 часов на заседании
специализированного совета Д 002.239.02 по присуждению ученой степени
доктора наук в Институте океанологии им. П.П.Ширшова Российской
Академии Наук по адресу : 117851, Москва, Нахимовский проспект, д. 36.

С диссертацией (монографией) можно ознакомиться в библиотеке
Института океанологии им. П.П.Ширшова РАН

Автореферат разослан «28» июня 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат географических наук


С.Г.Панфилова

ВНИРО

Общая характеристика работы

№ _____
Библиотека

Актуальность исследования. В 30-х гг. минувшего столетия возникло новое направление в морской геологии и геохимии: **геохимия иловых вод**, главным образом под влиянием В.И.Вернадского, который раньше других показал его значение для решения теоретических проблем литологии и геохимии, отметил «огромную роль иловых вод в создании биогенных руд и минералов и их огромное практическое значение». Именно благодаря фундаментальным трудам В.И.Вернадского "История природных вод", "Проблемы биогеохимии" и его «настойчивому обращению внимания геохимиков и океанографов на необходимость количественного изучения химического состава морской и океанической иловой воды», удалось создать и укрепить это новое направление.

Значительный материал, накопленный к настоящему времени, подтвердил предвидение В.И.Вернадского. Были получены многочисленные доказательства высокой информативности данных по химическому составу иловых вод, который является чувствительным индикатором самых разнообразных процессов, развивающихся в донных отложениях, как на стадии эволюции бассейна седиментации, так и при последующих преобразованиях диагенетического и эпигенетического характера. Состав иловых, или поровых вод служит основным источником объективной информации о палеосолености и палеохимии водоемов. Не случайно при реализации проектов глубоководного бурения в океане большое внимание было уделено исследованию химического состава поровых вод.

Актуальность изучения морей отмечал Н.М.Страхов: "Чтобы глубоко познать океанское осадкообразование и его специфику, нужно не игнорировать морские водоемы, а включать их в работу как необходимые звенья. Ибо только таким путем могут быть познаны особенности океанского осадкообразования, сравнительно с седиментацией других, меньших по размеру, водоемов." [Страхов, 1976, С. 5].

Многие проблемы биогеохимии, геохимии диагнеза, нефтегазообразования, аутигенного минералообразования и рудогенеза, наконец, проблемы антропогенных загрязнений не могут быть решены без изучения жидкой фазы морских отложений. Данные по химическому составу иловых и придонных вод необходимы при выполнении самых разнообразных работ прикладного характера: поисках нефтегазовых проявлений на морском дне, изучении подводного грязевого вулканизма и углеводородных потоков, выявлении тектонических нарушений и мест субмаринной разгрузки подземных пресных или соленых вод, исследовании вулканогенных и гидротермальных рудопроявлений, а также при решении рыбопромысловых задач, при мониторинге состояния придонного слоя в местах прокладки трубопроводов, районах сброса отходов производства и других потенциальных загрязнителей. Следует считать с тем, что во внутренних морях, особенно в приустьевых и шельфовых зонах концентрации биогенных компонентов и тяжелых металлов даже в верхних горизонтах иловой воды зачастую на 1-3 порядка превышают их содержание в наддонной воде. Это вызывает появление восходящих потоков химических элементов и приводит к вероятности вторичного загрязнения водоемов. Необходим постоянный контроль над этими процессами.

Несмотря на важность информации по химическому составу иловых вод внутренних морей, до сих пор не удавалось провести общее исследование всей их совокупности на основе единой методологии и представить соответствующее обобщение.

Цель исследования - изучение закономерностей формирования химического состава иловых вод в донных отложениях внутренних морей. исследование геохимических процессов на границе вода-осадок. или в более широком понимании. - процессов в системе гидросфера-литосфера.

Основные задачи сводились к следующему:

- объективный анализ информации о результатах отечественных и зарубежных исследований по геохимии иловых и поровых вод;
- усовершенствование аппаратуры и методов изучения иловых вод и осадков;
- разработка методологии комплексного исследования морской литогидросферы;
- изучение региональных и фациальных закономерностей формирования химического состава иловых вод;
- выявление генетических отличий иловых вод на стадиях седиментации, диагенеза и эпигенеза донных отложений;
- изучение иловых вод и процессов химического обмена в приустьевых зонах;
- анализ процессов метаморфизации поровых вод по материалам бурения;
- разработка и обоснование представления о литогидросфере. её классификация.

Научная новизна. Выполнено первое крупное обобщение материалов по химическому составу иловых и поровых вод главных внутриконтинентальных морских водоемов. Работа на 90% основана на новых данных, полученных в экспедициях и лабораториях при непосредственном участии автора.

Результаты исследований содержат также следующие элементы новизны:

- разработано представление о литогидросфере (ЛГС), дана её классификация;
- автором впервые были получены сведения о химическом составе иловых вод ряда внутренних и окраинных морей. например, данные о составе иловых вод Белого и Азовского морей. о химическом составе иловой воды и формах бора в жидкой и твердой фазах донных отложений Баренцева моря и другие данные:
- впервые изучены закономерности формирования химического состава иловых вод в приустьевых зонах внутренних морей: проведены многолетние наблюдения в эстуариях Дуная, Днепра, Ю.Буга, Риони, Кубани, Волги, Урала, Куры, Даугавы. и в других приустьевых зонах. Исследованы процессы химического обмена в системе придонная вода - иловая вода - осадок в этих зонах;
- предложена и внедрена в практику научных работ новая методология изучения ЛГС. основанная на системном подходе к исследованию: от начальных стадий отбора проб и комплексного анализа материалов на фациальных профилях и полигонах до стадий их обработки и обобщения с использованием совокупности ионных отношений в качестве геохимических индикаторов процессов, физико-химической диаграммы природных вод и различных методов математической статистики, включая факторный анализ данных;
- усовершенствованы аппаратура и методы получения и исследования иловой воды и осадков. Разработаны вместе с конструкторами ВНИИГАЗа герметизирующая грунтовая трубка и другие приборы для комплексного изучения иловой воды, газов и осадков. разработаны и внедрены в практику исследований новые устойчивые от коррозии титановые прессформы с двусторонним отводом иловой воды и газов, модернизированные прессы и другое оборудование. Некоторые приборы защищены авторским свидетельством. Унифицирован и расширен комплекс методов химического анализа иловой воды. Так, в частности, на основе внедрения методов ИСП в практику геохимических исследований существенно расширен спектр микроэлементов, исследуемых в иловой воде и осадках.

Защищаемые положения

1. Выполнено крупное научное обобщение по геохимии иловых вод внутренних морей, основанное на оригинальных материалах, собранных автором. Изучены региональные, фациальные и генетические закономерности формирования химического состава иловых вод.

2. Проведено геохимическое исследование процессов формирования иловых вод на стадиях седиментации, диагенеза и эпигенеза донных отложений. Установлено, что генеральным направлением преобразования состава вод морской литогидросферы является процесс прямой метаморфизации в сторону вод хлоридно-кальциевого типа. Проявления обратной метаморфизации с формированием иловых вод карбонатного типа имеют локальный характер и связаны с грязевым вулканизмом, разгрузкой пресных вод, или активизацией биогенного процесса при антропогенных загрязнениях. Выявлена ведущая роль процессов сульфатредукции, катионного обмена, аутигенного минералообразования и смешения вод разной солености в формировании химического состава иловых вод.

3. Показано, что данные по составу иловых вод могут свидетельствовать о палеосолености и палеохимии водоемов лишь при сохранении седиментогенной обстановки в определенных фациальных условиях. Нарушение относительной замкнутости системы донных отложений вызывает развитие в них эпигенетических процессов, обусловленных геолого-тектоническими причинами, или антропогенным загрязнением.

4. Предложен, усовершенствован и внедрен в практику научных работ метод комплексного исследования всех фаз донных отложений (иловая вода, осадок, газ, органическое вещество) на фациальных профилях и полигонах. При обобщении аналитических данных геохимические процессы выявляются на основе ряда генетических критериев, диаграммы природных вод, факторного анализа и других методов.

5. В развитие идей В.И.Вернадского о парагенетических геосферах, о единстве всех земных вод и едином водном равновесии Земли разработано представление о литогидросфере - водной фазе, генетически связанной с океаном и заключенной преимущественно в осадочных отложениях литосферы. Литогидросфера является чувствительным индикатором разнообразных геохимических процессов, происходящих в бассейнах седиментации и в донных отложениях. Предложена и обоснована ее классификация.

Теоретическое и практическое значение

Использование совокупности генетических критериев и диаграммы природных вод позволяют диагностировать степень сохранности, или изменения первоначального состава иловой воды, оценить направление и характер ее метаморфизации. На этой основе возможно решение задач, связанных с реконструкцией палеосолености и палеохимии морских водоемов.

Разработан, практически реализован и испытан в многочисленных научных экспедициях на полигонах во внутренних морях рациональный комплекс методов изучения химического состава вод современной морской ЛГС. Эти методы могут

Результаты научных исследований автора были представлены на 15-и Всесоюзных (Международных) школах по морской геологии в Геленджике и Москве (1974-2003 гг.). Отдельные итоги своей работы автор докладывал на III-VII конференциях по химии моря (1965-75 гг.), на Рабочих Совещаниях по изучению строения черноморской впадины (Батуми, 1968 г. и др.), на конференциях по проблеме поровых растворов в геологии (Минск, Киев, 1966-74 гг.), на I Международном геохимическом конгрессе (Москва, 1971 г.). Результаты были представлены также на XVI Генеральной ассамблее МГТС в Гренобле (1975 г.), на Всесоюзной конференции по исследованию и освоению ресурсов Мирового океана (Владивосток, 1976 г.), на Всесоюзном совещании "Формирование химического состава подземных вод" (МГУ, 1976 г.), на VIII Международном конгрессе по органической геохимии (1977 г.), III Всесоюзном семинаре по органической гидрогеохимии нефтегазоносных бассейнов (1979 г.), на Рабочем совещании НС ГКНТ и АН СССР по комплексному изучению проблем Каспийского моря (Баку, 1979 г.), на Всесоюзной школе-семинаре по теории классификации (Борок, 1979 г.), на VIII Всесоюзном симпозиуме по стабильным изотопам (1980 г.), на Школе по лавинной седиментации (Архыз, 1981 г.), на II, III Всесоюзных съездах океанологов (Севастополь, Ленинград, 1982-87 гг.), II-м Международном симпозиуме по геохимии природных вод (Ростов-на-Дону, 1982 г.), на Всесоюзных совещаниях по биоседиментации и биогеохимии в морях и океане (Теберда, Нальчик, 1983-84 гг.), на Всесоюзном совещании по геохимическому картографированию техногенных изменений окружающей среды (Вильнюс, 1984 г.), на 1-3 Всесоюзных школах "Современные методы морских геологических исследований" (Светлогорск, Калининград, 1985-91 гг.), на Всесоюзных (Международных) конференциях в Мурманске по проблемам палеоэкологии и палеогеографии Белого и Баренцева морей, изучению седиментологических процессов и эволюции морских экосистем в условиях морского перигляциала (1985-2001 гг.), на 31 и 32-м Конгрессах - Ассамблеях по Международному изучению Средиземного моря (Афины, Перпиньон, 1988-90 гг.), на Океанографической Школе Италии в Триесте (1991 г.), на Международном симпозиуме по прикладной геохимии стран СНГ (1997 г.), на Международном Тихоокеанском конгрессе PACON-99, на Ломоносовских чтениях, конференциях в МГУ по проблемам Мирового океана, отчетных конференциях Геологического факультета и других совещаниях.

Структура работы

В основу диссертационной работы положена монография автора: «Геохимия литогидросферы внутренних морей». «Методы изучения и процессы формирования химического состава иловых вод в отложениях Черного, Азовского, Каспийского, Белого, Балтийского морей» (8 глав). Работа состоит из методической и региональной частей. Она содержит введение, заключение (послесловие), список литературы (486 наименований). Методическая часть включает 3 главы, в которых описаны история изучения, методы и методология исследования иловых вод. Региональная часть включает 5 глав, в которых содержится детальная характеристика иловых вод Черного, Азовского, Каспийского, Белого и Баренцева, Балтийского морей. Материал по Баренцевому морю в 7 главе рассмотрен для сравнения.

В начале региональных глав дана информация о характере и объеме выполненных работ. В каждой из этих глав содержится общая характеристика водосма, приводятся сведения о составе осадков и ОВ, данные о pH и Eh, о химическом составе иловых вод (хлор, суммарная минерализация, сульфаты, щелочной резерв,

состав катионов, биогенные компоненты и микроэлементы). Материал в главах расположен по внутрорегиональному принципу - по отдельным районам и полигонам. Заключительные разделы региональных глав содержат обобщение и описание общих закономерностей формирования химического состава иловых вод по соответствующим морям и регионам. Каждую из глав завершают развернутые выводы. Часть таблиц по составу осадков и иловых вод Балтийского моря вынесена в приложение.

Благодарности

Тема и направление научной работы автора в Московском университете сформировались под влиянием одного из ближайших учеников В.И.Вернадского, основателя кафедры геохимии академика А.П.Виноградова, проф. М.Г.Валяшко и В.П.Флоровской - первых руководителей и соавторов ранних публикаций.

Настоящий труд не мог бы быть выполнен без многолетней напряженной работы моих бывших сотрудников по Морской геохимической партии: Г.В.Карповой, В.В.Мошкова, А.Н.Ноздрякова, Л.Б.Загудаевой, Ю.А.Фокина, Д.В.Гричука, А.С.Знаменской, Р.А.Митояна, Т.В.Левшенко, Е.Е.Каменевой, И.И.Крупнова, С.Н.Полосухина, З.Д.Юдиной и др.

Неоценимую помощь в работе мне оказывали аспиранты и студенты, в том числе и после окончания университета. Многие результаты их труда нашли отражение в книге. Особенно хотелось бы отметить В.П.Щевченко, А.В.Дубинина, Л.Л.Демину, С.М.Али Насра.

Автор признателен всему коллективу кафедры геохимии за внимание и участие в делах. Особую благодарность за большую помощь на различных этапах работы автор выражает доценту кафедры геохимии А.Ю.Бычкову. Плодотворным было сотрудничество в экспедициях и университете с А.И.Копуховым, Ю.К.Бурлиным, М.К.Ивановым, С.А.Брусилловским, П.Н.Куприным, С.Д.Николаевым, Е.Г.Маевым, А.В.Евсеевым и другими сотрудниками геологического и географического факультетов МГУ.

Пристальное внимание и поддержку в работе мы ощущали со стороны заведующего кафедрой геохимии академика В.А.Жарикова, которому автор весьма признателен за ряд ценных советов и за благожелательную творческую атмосферу, созданную им на кафедре геохимии.

Автор глубоко благодарен всем коллегам в Институте океанологии РАН им. П.П.Ширшова за неизменно доброе отношение, помощь, консультации по разным вопросам. Особенно хочется поблагодарить академика А.П.Лисицына за важные советы и рекомендации, большой труд по редактированию рукописи монографии и постоянную моральную поддержку.

На протяжении многих лет поддерживались взаимовыгодные творческие контакты со специалистами по геохимии иловых вод из разных учреждений: Л.Г.Павловой, Е.М.Емельяновым, А.Г.Розановым, А.В.Вершининым, В.С.Савенко, А.Ю.Митропольским, Т.В.Левшенко, Г.А.Павловой и др.

В многочисленных рейсах научных судов следует отметить большой самоотверженный труд экипажей кораблей: капитанов, штурманов, механиков, боцманов, палубных команд.

Всем названным здесь, а также и многим другим коллегам и добровольным помощникам, без участия которых труд этот не мог бы завершиться успешно, автор выражает свою глубокую искреннюю благодарность.

Часть первая. История и методология исследований иловых вод в системе донных отложений

Глава 1. Из истории изучения иловых вод

Среди проблем морской геологии и геохимии проблема изучения иловых вод долгое время занимала довольно скромное место, что связано не с малой ее значимостью, а с большими методическими и техническими трудностями получения и исследования самого объекта. В то время как морская вода или осадок могут поступать в руки аналитика практически сразу после их доставки на борт судна и почти в неограниченном для большинства рядовых анализов количестве, изучению каждой пробы иловой воды должна предшествовать длительная и весьма трудоемкая процедура извлечения ее из осадка. Выполнение последующего полумикроанализа требует как высокой квалификации аналитика, так и высокого уровня химических и инструментальных методов. Приборы для выделения иловых вод (различные прессо-отжимные устройства, прессформы) не выпускаются серийно. При их изготовлении и ремонте встречаются большие трудности. Количество иловой воды, отжатой из одной пробы осадка средней влажности, обычно не превышает 50–100 мл, что не всегда достаточно для полного анализа. Поэтому иногда возникает необходимость в отжатии повторных проб.

Указанные обстоятельства сыграли не последнюю роль в том, что в отечественной, да и в мировой науке нашлось не так уж много энтузиастов, посвятивших свою научную деятельность изучению этого интересного и далеко еще не до конца познанного объекта.

Наряду с этим следует отметить, что ряд выдающихся ученых, оставивших заметный след в истории геологии, геохимии и морских наук, указывали на необходимость изучения иловых вод донных отложений, как одной из важнейших задач морской геологии и геохимии. Первым среди них следует назвать имя В.И.Вернадского – крупнейшего геохимика и естествоиспытателя нашего времени. В своей "Истории природных вод", вошедшей в многотомное издание "История минералов земной коры" и впервые опубликованной в 1931 г., В.И.Вернадский писал: "Не меньшее, если не большее значение имеет в геохимии и в геологии семейство иловых соленых вод. Оно покрывает все дно океанов и морей, а равно и соленых водоемов суши. Иловые воды – воды восстановительные; они играют огромную роль в создании биогенных руд и минералов. Они же дают начало той воде, которая входит в состав вод осадочных пород, образовавшихся из морских и наземных илов путем диагенезиса." Отмечая необходимость изучения иловых вод, В.И.Вернадский писал: "... подцарство почвенных и иловых вод – с точки зрения количественного химического их состава, очень мало выяснено, несмотря на огромное практическое его значение." И далее: "Перед нами огромная область неизученных явлений. Как раз сейчас действенное внимание геохимиков и океанографов в нашем Союзе обращено к количественному изучению состава морской и океанической иловой воды". Особое внимание В.И.Вернадский обращал на необходимость первоочередного изучения внутренних морей России: "К сожалению, нельзя дать точные цифры и для иловых вод резко ограниченных морей. В последние годы значение химического исследования всех этих вод и их отличия от основной морской воды стало ясным, и надо думать, что скоро будут собраны

новые количественные данные, и наше понимание морских иловых вод резко изменится" [Вернадский, 1960, с. 459–461].

Таким образом, обоснование проблемы изучения иловых вод, ее активная поддержка, сам термин «иловые воды» связаны с именем В.И.Вернадского.

Приоритет в их изучении принадлежит ученым России. Первое исследование жидкой фазы морских осадков проведено А.А.Вериго более 130 лет тому назад.

С.В.Бруевич в 30–40-х гг. XX в. начал систематическое изучение иловых вод, составил методическое руководство по их химическому анализу, провел первые исследования в Каспийском, Черном морях и дальневосточных морях Тихого океана. П.А.Крюков [1947, 1971] разработал приборы и методы для выделения иловых и поровых вод под давлением.

Под руководством проф. С.В.Бруевича в Институте океанологии АН СССР им. П.П.Ширинова в 40–60 гг. возникла группа, в которую входили Е.Г.Виноградова, Е.Д.Зайцева, Н.Д.Старикова, В.В.Мокиевская, О.В.Шишкина и др., проводившие исследования иловых вод с разносторонним анализом широкого спектра химических элементов. В региональном плане исследовались многие моря и районы Мирового океана. Большой вклад в развитие исследований макросостава иловых вод, ряда биогенных компонентов и микроэлементов внесла О.В.Шишкина, явившаяся продолжателем дела С.В.Бруевича среди российских ученых.

В те годы в других научных учреждениях России работы по изучению иловых вод успешно развивали Т.И.Горшкова – с позиций морской геологии и экологии, Н.Д.Тагеева и М.М.Тихомирова – с позиций гидрогеологии и инженерной геологии и ряд других исследователей. За рубежом наиболее интересные исследования иловых вод проводились в университете Ю.Калифорнии в Лос Анджелесе.

Большой вклад в развитие этих исследований внесли также З.В.Пушкина, И.И.Волков, А.Г.Розанов, А.В.Вершинин, Л.Г.Павлова, Г.А.Павлова, А.Ю.Леин, Т.В.Левшенко, И.И. Крупнов, В.В.Гордеев, С.А.Брусиловский, С.А.Клещенко, Е.Г.Конилов, а за рубежом – Дж. Муррей, Л.Ирвин, Б.Кулленберг, К.Эмери, С.Риттенберг, Ф.Шепард, Д.Мур, Г.Аррениус, Ф.Манхейм, Ф.Сайлс, С.Мартен, Р.Сивер, Р.Бернер, Б.Пресли, Дж.Кашлан, Дж.Гислес, Дж.Бишофф, Х.Тен Хавен, Г.Де Ланж, Р.Мак Дуфф, Г.Мичард, Т.Чурч, К.Корселли, М.Бернет, М.Дамьянова, Е.Болялк, Г.Пекарэк-Янковска и др.

Развитие исследований по геохимии иловых вод привело к тому, что уже к концу 70-х гг. в этой области научных знаний сформировалось более 12 самостоятельных направлений, имеющих как теоретическое, так и прикладное значение: 1) изучение хлорности, солёности и макроионов иловых вод в связи с проблемами палеохимии, палеоседиментологии и диагенеза; 2) исследование биогенных компонентов и процессов в системе осадок- иловая вода; 3) изучение растворенных газов, особенно в связи с проблемой нефтегазоносности; 4) микробиологические аспекты диагенеза и влияния микроорганизмов на состав иловых вод; 5) изотопия иловой воды и отдельных элементов; 6) изучение микроэлементов иловых вод; 7) динамика химического обмена на границе вода-осадок, исследование процессов диффузии в донных отложениях; 8) минералогический аспект: влияние иловых вод на формирование аутигенных минералов и конкреций; 9) исследование аномальных явлений в иловой воде для решения прикладных задач; 10) изучение радиолиза иловой воды; 11) оценка влияния поровых вод на физико-механические свойства грунтов; 12) изучение иловых вод при комплексном решении проблем отдельных регионов; 13) методы выделения и анализа иловых вод, оценка влияния температуры, давления, способов хранения на состав иловых вод.

Крупный этап в познании геохимических процессов, развивающихся в литогидросфере океана, связан с осуществлением программ глубоководного бурения. Хотя первые работы по морскому бурению с научной целью были проведены в Советском Союзе на шельфе Каспийского моря в 1959 г., все же наибольший вклад в развитие этого направления исследований связан с работами американского судна "Гломар Челленджер", пробурившего сотни скважин на глубину более 1 км во многих районах Мирового океана и во внутренних морях. Этими работами было доказано постоянство состава воды океана на протяжении десятков миллионов лет, вплоть до верхней юры. Постоянство состава поровых вод сохраняется в пелагиали океанов. В приконтинентальных областях наблюдаются сильные диагенетические изменения состава захороненной поровой воды, а в рифтовых областях - эпигенетические изменения, связанные с воздействием гидротерм.

Глава 2. Методы экспедиционных и лабораторных исследований

Получение и анализ иловых вод включают широкий комплекс технических, физических и химических операций, которые выполняются как в экспедиционных условиях на борту судна, так и в стационарных научных лабораториях. На основе обобщения и творческого развития отечественного и, отчасти, зарубежного опыта морских геологических и геохимических исследований предложен рациональный комплекс методов изучения жидкой, твердой и газовой фаз донных отложений, включающий аппаратуру и методы для их выделения и анализа. Ряд созданных приборов (пробоотборники для получения проб воды, газа и осадков, герметизированная грунтовая трубка, прессформы, модернизированные прессы) и некоторые методы анализа имеют оригинальный характер и прошли успешную апробацию в экспедиционных и лабораторных условиях.

Отдельные разделы данной главы посвящены описанию методов получения и первичной обработки проб осадков и воды в экспедиции, способов и приемов потенциометрических измерений pH и Eh, методов и аппаратуры для выделения и исследования иловой воды. Наряду с массовыми измерениями pH и Eh, использовались фторидный, сульфидный, натриевый электроды. Полезная информация была получена при использовании потенциометрического зонда ИЭМ РАН.

Для выделения иловой воды применяли методы центрифугирования (для осадков с большой влажностью) и отжатия для большей части проб, с постепенным повышением давления до 200 кг/см² в титановых прессформах с коническими фторопластовыми прокладками и двусторонним отводом отжимаемой воды. Объем прессформы около 450 см³, внутренний диаметр - 50 мм. Для создания внешнего давления использовали модернизированные 4-х тонные прессы марки "Физприбор" с усовершенствованным уплотнением, удлиненными штангами и дополнительным винтовым зажимом. В ряде экспедиций использовали "Пневмопресс" А.Г.Розанова [1978] в сочетании с отпрессовыванием уплотненных проб.

В специальном разделе приводится характеристика методов определения главных ионов биогенных компонентов и микроэлементов. Анализ главных ионов иловой воды и биогенных компонентов основан на объемных и колориметрических полумикрометодах, позволяющих выполнить определение основных элементов, или ионов из объема воды 1-2 мл на борту н.-и. судна. При анализе микроэлементов, наряду с обычными химическими методами, использовались методы атомной абсорбции. Для концентрирования и выделения металлов из иловой воды применялись методы групповой экстракции. При изучении состава иловой воды и

осадков перспективно применение методов атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой - ИСП и ИСП-МС. Они использовались при изучении многих микроэлементов Черного и Балтийского морей.

В общем комплексе аналитических исследований важная роль отводится изучению содержания и состава органического вещества жидкой и твердой фаз отложений и состава растворенных и сорбированных газов. При их анализе использовались методы люминесцентной битуминологии и спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, компонентный анализ с применением селективных экстрагентов, бумажная и газовая хроматография, спектрофотометрия и другие методы. В составе РОВ жидкой фазы помимо $C_{орг}$ исследовались гуминовые, фульвовые, жирные и аминокислоты, углеводы, битумоиды. В осадках изучали содержание пигментов, ПАУ, компонентный состав битумоидов, $C_{орг}$, $N_{орг}$. Исследовался широкий спектр углеводородных и неуглеводородных газов, а также изотопный состав кислорода иловой воды и рассолов. Усовершенствован метод изучения катионов поглощенного комплекса осадков.

В твердой фазе изучали литологический, минералогический и химический состав осадков. Расчленение донных отложений проводилось на основе литологических особенностей, методов биостратиграфии и абсолютного датирования по радиоуглероду. Аутигенные минералы исследовали посредством электронной микроскопии и рентгенографии. Изучение химического состава осадков основывалось главным образом на инструментальных методах: рентгеноспектральном (рентгенофлуоресцентном), рентгенорадиометрическом, эмиссионном спектральном, атомно-абсорбционном, пламенно-фотометрическом и методах ИСП.

Глава 3. Основы методологии исследований морской литогидросферы

Исходя из представлений В.И.Вернадского о единстве всех земных вод и о едином водном равновесии Земли, в развитие его положения о парагенетических геосферах введено понятие **литогидросферы**, - одной из геосферных парагенетических оболочек. Она соответствует водной фазе литосферы и охватывает совокупность иловых, поровых, пластовых и других разновидностей подземных вод, заключенных преимущественно в осадочной оболочке и связанных в генетическом или структурном отношении со свободной гидросферой и Мировым океаном. Часть литогидросферы, приуроченная к современным отложениям, имеет современную морскую, или континентальную литогидросферу (ЛГС).

Изучение морской ЛГС основано на сочетании регионального и историко-процессуального (генетического, ретроспективного) анализа закономерностей ее развития в единой системе пространства и времени. Задачи изучения ЛГС связаны с выявлением источника и направления доминантных геохимических процессов, определяющих закономерности ее эволюции в литосфере.

Исходя из концепции литогидросферы - сложной многокомпонентной саморазвивающейся системы, выдвинут тезис о необходимости комплексного подхода к изучению системы донных отложений, включающего исследование жидкой, твердой и газообразной фаз, в той степени детальности, которая определяется конкретной целью проводимых работ и региональными особенностями того или иного водоема. При реализации проектов комплексных исследований автором были разработаны схемы и способы отбора, распределения и анализа проб для различных видов исследований, а также метод фациальных профилей и полиго-

нов, позволивший выявить новые закономерности формирования химического состава иловых вод и решать задачи прикладного характера.

При исследовании факторов, влияющих на состав иловой воды в процессе ее получения и анализа, установлено, что в рабочем диапазоне давлений от 1 до 200 кг/см² (~1·10⁵-2·10⁷ Па) при равномерном и достаточно быстром (несколько часов) отжатии не происходит существенных изменений макросостава иловых вод. При замедлении этого процесса и других нарушениях технологии выделения и отбора проб возможны небольшие отличия в составе иловой воды на начальных и конечных стадиях отжатия. Причинами могут быть: присутствие остаточного гравитационного раствора, выделение газов, испарение остаточных фракций в малых объемах, нарушение ионообменных равновесий и растворение осадка.

Для биогенных компонентов влияние этих факторов более заметно. В пробах, обогащенных ОВ, отмечено резкое повышение N-NH₄ в первых фракциях иловой воды. Это связано с выделением газообразного аммиака и минерализацией ОВ.

Фосфор и кремний обнаруживают аналогичную особенность, но в гораздо меньшей степени. В интервале (0,5-1,5)·10⁷ Па наблюдается наибольшее постоянство состава биогенных компонентов. Сопоставление концентраций микроэлементов в пробах иловой воды, отжатых при низких и высоких давлениях на пневмопрессе и гидропрессе показало удовлетворительную и хорошую сходимость в 95% случаев (свыше 300 элементопределений).

Изучение влияния температуры по материалам зарубежных исследований показало небольшие изменения содержания кремния, бора, калия, и. в меньшей степени, других катионов иловой воды, связанные с повышением температуры после подъема осадков на борт судна и смещением сорбционных и катионообменных равновесий. При соблюдении условий хранения проб наблюдалось постоянство концентраций главных ионов иловой воды в период от 1 до 6 месяцев. Биогенные компоненты менее устойчивы при хранении, поэтому рекомендуется проводить их анализ в течение ближайших дней после отбора проб.

Отклонения в составе иловых вод под влиянием колебаний температуры, давления и условий хранения проб могут в ряде случаев незначительно превышать аналитические ошибки, или ошибки воспроизводимости при обработке массовых материалов. В меньшей степени процедурные изменения затрагивают макросостав, в большей степени - биогенные компоненты. Однако порядок природных вариаций обычно намного превышает уровень процедурных погрешностей. К аналогичным выводам пришли и наши зарубежные коллеги (Ф.Манхейм и др.). Это не снимает необходимости строгого соблюдения рекомендованных условий выделения, хранения и анализа проб иловой воды.

На стадии обработки, обобщения и представления результатов химического анализа иловой воды рекомендуется применение физико-химических методов с использованием диаграммы природных вод. Предложены способы отображения закономерностей распределения элементов, ионных соотношений и других показателей посредством специальных графических построений.

Применение математических методов и компьютерная обработка данных позволили значительно повысить эффективность исследований по геохимии иловых вод. Были разработаны программы пересчета состава иловых вод в различных формах и расчета ионных соотношений. Введены в практику исследований методы математической статистики: корреляционный анализ и расчет средних значений, метод главных компонент, нелинейное проецирование, дискриминантный и факторный анализы.

Часть вторая. Результаты региональных исследований иловых вод в донных отложениях внутренних морей

Глава 4. Черное море

Общая характеристика водоема и объем выполненных исследований

Черное море – одно из самых удивительных природных образований, издавна поражающих разнообразием природной обстановки, сложной историей развития, необычными явлениями в воде и осадках. Открытия, связанные с изучением этого уникального водоема, создали ему славу естественной природной лаборатории, в которой можно наблюдать закономерности многих природных явлений и процессов.

В этом разделе монографии описаны географические, геологические, гидрохимические особенности водоема, а также основные стратиграфические, литологические и геохимические отличия донных отложений, результаты изучения состава, распределения и преобразования ОВ в отложениях Черного моря.

Изучением химического состава иловых вод Черного моря занимались С.В.Бруевич [1952], О.В.Шишкина [1957, 1959, 1962, 1972], Н.В.Тагеева, М.М.Тихомирова [1962], Е.Д.Зайцева [1958, 1959, 1962], А.Ю.Митропольский, Ф.Т.Манхейм, М.Б.Дамянова и другие исследователи.

Отдельным аспектам изучения иловых вод Черного моря были посвящены кандидатские диссертации: Д.В.Гричука [1976], Л.Д.Поляковой [1974], Т.В.Левченко [1979], С.М.Али Насра [1983], И.И.Крупнова [1988], В.В.Богдановской [1993], С.А.Клещенко [1979], Е.Г.Коникова [1983]. Первые 6 авторов были аспирантами или выпускниками кафедры геохимии МГУ. Важнейшие результаты этих исследований нашли отражение в книге [Гурский, 2003].

Исследования Черного моря автор начинал в 1963–67 гг., в течение 5-и полевых сезонов, сначала на НИС "Академик Вавилов", потом на НИС "Московский университет". Результаты этих работ отражены в ранних публикациях [Гурский, 1968–1971; Гурский, Гуляева, 1971; Валяшко, Гурский, 1971; Гурский, Потапова, 1972; Дроздова, Гурский, 1972; Флоровская, Гурский, 1966, 1970]. Помимо больших материалов по распределению бора, йода, брома и компонентов ОВ в системе вода–осадок, в этот период был изучен макросостав 77 проб иловой воды. Работы здесь продолжались и в последующие годы почти без перерыва до 1993 г.

В последнее десятилетие исследовался сравнительно небольшой материал по составу иловых вод Черного моря при руководстве работами студентов, участвовавших в рейсах НИС "Геленджик" и "Профессор Логачев" по международной программе "Плавучий университет", поддерживаемой ЮНЕСКО.

Однако основной материал, представленный в монографии, был собран в 1971–91 гг., особенно в первое десятилетие, когда в рамках комплексных работ выполнялся большой объем геохимических исследований. В эти годы был детально изучен химический состав иловых вод на фациальных профилях и полигонах в северо-западном, Крымском (Ялтинском), Керченско-Таманском, юго-восточном (Рионском, Батумском), юго-западном (Прибосфорском) районах, в западной и восточной частях глубоководной впадины (рис. 1, табл. 1).

Макросостав придонных и иловых вод (Alk, SO₄, Cl, Ca, Mg, Na, K) исследован в толще донных отложений примерно до 10 м с 1971 по 1996 гг. в 929 пробах на 201 станции (не считая данных по Днепро-Бугскому лиману, Геленджикской

бухте и другим прибрежным районам). Если же принять во внимание более ранние материалы по изучению макросостава иловых вод, то объем их превысит 1000 проб. В большинстве этих проб изучено распределение биогенных элементов, проведены потенциметрические измерения рН и Eh.

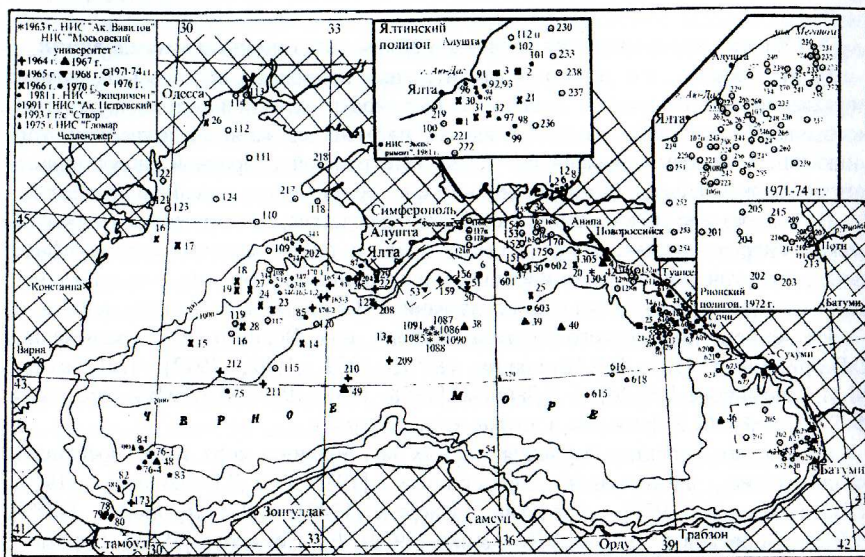


Рис. 1. Схема расположения станций в Черном море

Несколько в меньшем объеме исследовали состав и содержание микроэлементов. Среди них большее внимание было уделено изучению индикаторных элементов (Вг, I, В, иногда F). Распределение Fe, Mn, Zn, Cu, Ni детально изучено на одном из фациальных профилей Ялтинского полигона. Широкий спектр микроэлементов был исследован методом ИСП в восточной части глубоководной впадины на Сочинском полигоне. Детальное изучение состава растворенного органического вещества проведено в колонках донных отложений на Ялтинском, Феодосийском, Туапсинском и Рионском фациальных профилях. На профиле Херсонес-Босфор исследован состав углеводородных газов, растворенных в иловой и придонной воде. Получены данные о составе воды газовых кристаллогидратов из продуктов грязевого вулканизма.

Основные результаты исследований. Установлено, что градиент хлорности на границе придонная – иловая вода в большинстве случаев положителен, что связано с влиянием гравитационного фактора, и составляет 0,2-0,5 г/кг, в редких случаях 1-1,7 г/кг. Отрицательный градиент обычно связан с лавинной седиментацией, склоновыми процессами, или диффузионным подтоком опресненных иловых вод из новоэвксинских отложений и не превышает 0,1-0,3 г/кг.

Вертикальные изменения суммарной минерализации (ΣМ) и хлорности иловых вод обусловлены исходной соленостью палеобассейнов, в которых сформировались новоэвксинские, древнечерноморские и современные отложения, и дальнейшими процессами гравитационного и диффузионного выравнивания их концентраций.

Химический состав иловых и придонных вод из различных морей

Горизонт, см	ΣМ	Alk	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SO ₄ Cl	Alk SO ₄	Ca Cl	Ca Mg	N-NH ₄	Si-SiO ₃	P-PO ₄
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Баренцево море, ст. 7, глуб. 165 м; коорд. 76°42' с.ш., 37°50' в.д.															
Прид.в.	34.2	3.3	56.6	528	20.5	108	447	8.7	107	58	39	190	-	-	-
0-10	35.2	3.9	59.6	536	21.0	108	449	12.5	111	65	39	194	-	-	-
30-40	35.8	2.5	59.6	544	19.5	103	489	14.6	110	42	36	189	-	-	-
60-70	36.2	2.5	64.5	543	19.5	104	495	14.3	119	39	36	188	-	-	-
80-90	41.0	2.6	73.3	632	22.4	76	553	17.4	116	35	35	295	-	-	-
Белое море, ст. 131, глуб. 184 м; коорд. 69°26'8 с.ш., 37°18'5 в.д.															
Прид.в.	33.6	2.3	53.0	541	20.4	109	467	-	98	43	38	187	0.1	0.01	-
0-19	34.2	2.9	57.4	546	20.4	106	479	-	106	50	37	192	0.1	0.05	-
60-90	33.9	3.3	54.5	544	20.8	106	474	-	100	60	38	196	0.2	0.07	-
120-150	33.5	3.5	52.4	538	21.5	103	469	-	97	67	40	209	0.2	0.22	-
Белое море, ст. 69, глубина 89 м; коорд.: 66°39'8 с.ш., 34°11'0 в.д.															
65-90	28.9	4.8	44.4	460	18.0	85	406	-	96	108	39	212	0.9	1.63	-
200-230	28.3	7.4	39.7	452	16.8	85	397	-	88	186	37	198	11.0	1.94	-
340-360	27.5	7.9	37.0	441	17.7	81	386	-	84	213	40	218	3.9	0.88	-
390-410	27.1	7.5	35.8	435	17.1	80	381	-	82	209	39	214	1.5	0.73	-
485-510	27.6	7.0	34.5	426	19.9	78	370	-	81	203	47	255	3.0	0.54	-
Белое море, ст. 20, глубина 224 м; коорд. 65°38'3 с.ш., 36°08'5 в.д.															
Прид.в.	29.3	2.1	48.2	468	18.2	92	409	-	102	44	39	198	0.1	0.08	-
20-40	29.4	5.9	43.3	470	17.4	92	410	-	92	136	37	189	5.4	1.93	-
80-100	29.1	9.0	37.9	467	18.3	88	407	-	81	237	39	208	8.4	1.88	-
140-160	29.1	12.0	34.3	466	16.8	87	408	-	74	350	36	193	8.3	1.90	-
Балтийское море, ст. 4п, глуб. 36 м; коорд. 60°06' с.ш., 28°48' в.д.															
0-5	6.6	6.1	8.7	101	7.0	25	73	3.3	86	701	69	280	-	-	-
8-15	6.7	0.3	16.7	100	6.5	23	74	4.6	167	18	65	282	-	-	-
50-80	6.5	1.8	10.6	100	6.5	21	77	4.6	106	170	65	309	-	-	-
100-135	6.6	5.2	7.1	102	7.5	18	78	4.6	70	732	73	417	-	-	-
Балтийское море, ст. 24в, глуб. 134 м; коорд. 59°14' с.ш., 22°11' в.д.															
0-5	10.3	3.8	15.2	162	8.5	34	124	5.4	94	250	52	250	-	-	-
10-15	10.8	3.8	15.6	171	9.5	33	127	7.2	91	244	56	291	-	-	-
35-60	11.0	2.5	16.7	172	9.5	29	135	10.5	97	150	55	328	-	-	-
100-135	10.8	2.6	15.6	175	16.5	29	127	5.9	89	167	94	569	-	-	-
Балтийское море, ст. 1366, глуб. 240 м; коорд. 57°16' с.ш., 20°30' в.д.															
Прид.в.	12.6	1.8	20.2	197	8.1	38	169	3.5	102	89	41	213	-	-	-
2-5	12.3	3.4	10.7	200	7.6	36	167	3.4	54	318	38	211	2.1	-	-
8-15	11.0	3.6	5.8	183	7.8	32	148	4.2	32	621	43	244	13.5	-	-
85-105	11.1	5.6	4.6	184	9.3	31	153	-	25	1217	50	300	-	-	-
*130-150	11.2	7.0	3.3	185	15.4	31	146	3.3	18	2121	83	497	2.6	-	-
Балтийское море, ст. 1533, глуб. 94 м; коорд. 55°32' с.ш., 19°40' в.д.															
0-5	10.6	1.7	17.5	170	6.8	34	130	5.2	103	97	40	203	-	-	-
18-55	11.3	3.8	18.1	178	7.6	34	137	5.8	102	210	43	221	-	-	-
140-170	11.7	2.6	19.3	184	13.0	33	141	5.4	105	135	70	395	-	-	-
210-240	12.2	3.0	19.1	195	16.8	34	147	4.9	98	157	86	500	-	-	-
298-337	12.1	3.1	19.6	188	21.6	33	147	4.6	104	158	115	656	-	-	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Азовское море, ст. 108, глуб. 8,2 м; коорд. 46°57' с.ш., 38°08' в.д.															
Прид.в.	7.7	3.3	15.3	101	6.6	22	92	-	151	216	65	300	-	-	-
0-30	9.2	14.7	2.6	128	7.2	26	112	-	20	5654	56	277	15.2	-	2.4
36-66	9.7	17.0	0.8	134	7.7	28	116	-	6	21250	57	275	21.7	-	0.6
70-100	9.7	18.5	1.3	131	6.6	28	116	-	10	14231	50	236	18.5	-	0.6
120-150	9.4	18.4	1.3	128	5.9	27	115	-	10	14154	46	218	17.8	-	2.1
Азовское море, ст. 31, глуб. 13 м; коорд. 45°30' с.ш., 37°21' в.д.															
Прид.в.	11.5	2.9	20.4	176	8.8	36	154	-	116	142	50	244	0.2	-	0.07
0-30	13.7	13.4	14.0	209	10.9	41	185	-	67	957	52	268	13.4	-	1.9
30-65	13.0	18.0	5.8	201	8.8	39	176	-	29	3103	44	223	19.0	-	4.2
110-150	12.9	22.3	1.9	195	8.2	42	170	-	10	11737	42	198	22.0	-	4.5
150-195	13.2	23.0	2.7	203	8.5	46	174	-	13	8518	42	184	25.0	-	4.1
275-295	14.3	26.5	1.9	218	7.6	50	188	-	9	13947	35	152	25.5	-	3.8
Черное море, ст. 112, глуб. 30 м; коорд. 46°08' с.ш., 31°06' в.д.															
Прид.в.	18.9	3.8	29.1	296	10.1	55	258	6.5	98	130	34	184	2.3	2.3	н/о
0-17	19.9	6.8	31.8	305	15.1	59	263	7.9	104	214	49	255	4.3	15.0	2.2
65-90	19.0	4.3	28.7	298	17.0	58	250	6.9	96	148	57	293	6.9	2.0	н/о
115-157	18.8	3.8	28.7	295	20.9	51	249	6.8	97	131	71	413	14.0	2.6	0.06
240-250	17.2	3.1	26.2	272	26.9	50	215	8.2	96	118	99	534	17.2	0.5	1.0
Черное море, ст. 110, глуб. 55 м; коорд. 45°03' с.ш., 31°35' в.д.															
Прид.в.	18.4	4.3	24.4	295	10.7	59	254	-	83	177	36	181	3.3	3.0	0.3
0-18	18.9	4.7	27.0	300	13.1	52	266	-	90	176	44	250	11.0	10.0	2.1
180-210	18.3	7.5	21.2	292	17.6	52	251	-	73	354	60	339	4.5	14.0	н/о
368-415	18.5	7.4	24.2	292	16.1	53	255	-	83	306	55	304	24.6	5.0	0.4
648-695	18.7	8.8	21.7	297	16.3	52	259	-	73	406	55	313	25.4	6.0	0.1
807-866	18.8	7.8	23.0	298	17.8	52	259	-	77	339	60	340	25.0	6.0	н/о
Черное море, ст. 119, гл. 1340 м; коорд. 43°43' с.ш., 31°20' в.д.															
Прид.в.	22.6	4.4	36.3	353	13.3	65	307	8.0	103	121	38	205	-	-	-
0-23	21.4	4.2	27.0	345	14.3	66	288	7.9	78	156	41	218	-	-	-
29-70	20.4	3.9	22.3	334	14.5	63	275	7.7	67	173	43	230	-	-	-
130-167	19.8	6.7	13.3	327	15.5	57	268	6.6	41	504	47	270	-	-	-
*198-242	17.9	7.7	2.6	306	16.7	49	246	5.2	8	2962	55	342	-	-	-
*330-400	13.6	1.7	н/о	241	43.0	31	167	2.0	0	-	178	1405	-	-	-
*430-460	13.8	1.0	3.0	241	45.4	25	172	2.3	12	316	188	1780	-	-	-
Черное море, ст. 120, глуб. 1950 м; коорд. 43°37' с.ш., 32°43' в.д.															
0-5	21.5	3.3	29.6	344	15.9	74	279	7.7	86	111	46	215	-	-	-
*10-49	19.2	5.9	3.0	332	14.3	64	255	7.7	9	1967	43	223	-	-	-
*100-153	17.7	6.2	5.6	298	20.0	45	240	5.9	19	1107	67	444	-	-	-
*153-190	16.1	1.5	0.9	281	12.7	36	228	6.5	3	1667	45	353	-	-	-
*350-400	10.3	1.8	2.6	181	23.1	26	134	3.2	14	692	128	888	-	-	-
*600-650	10.0	1.5	н/о	175	20.3	22	131	2.7	0	-	116	922	-	-	-
*700-727	10.0	1.5	н/о	178	20.7	24	132	2.6	0	-	116	875	-	-	-
Черное море, ст. 75, глуб. 2090 м; коорд. 42°55' с.ш., 30°49' в.д.															
Прид.в.	22.3	4.3	34.1	354	13.2	70	300	8.7	96	126	37	190	-	-	-
0-10	22.0	6.1	29.2	350	13.0	63	295	9.2	83	209	37	190	4.0	15.0	2.4
19-40	21.5	6.1	29.0	341	13.8	66	287	9.2	85	210	40	209	6.0	20.0	1.5
55-71	20.8	8.5	10.2	346	18.0	60	278	9.7	29	833	52	300	10.0	20.0	1.0
*103-162	18.1	3.3	4.3	314	29.4	48	235	9.0	14	767	94	610	15.0	16.0	1.5
*162-205	18.0	2.8	3.0	327	45.8	51	229	7.4	9	933	143	900	20.0	12.0	0.6
*205-215	17.5	3.3	5.7	304	56.0	55	194	8.2	19	579	185	1018	24.0	-	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Черное море, ст. 82, глуб. 1700 м., коорд. 41°57' с.ш., 29°30' в.д.															
Прид.в.	22.0	4.0	35.2	350	13.0	76	292	8.2	101	114	37	171	-	-	-
0-15	22.2	4.7	61.6	353	21.6	78	308	12.0	174	76	61	277	2.0	30.0	0.02
34-53	22.8	2.4	51.4	343	20.4	72	291	13.8	150	47	59	283	4.0	22.0	0.2
76-89	22.2	5.7	33.3	343	13.6	64	293	11.8	97	171	40	212	26.0	28.0	0.4
146-175	20.8	6.1	23.1	334	12.7	63	278	10.2	69	264	38	202	32.0	30.0	0.2
*195-217	19.4	4.7	12.0	327	17.5	61	278	13.3	37	392	53	287	40.0	20.0	-
Черное море, ст. 205, глуб. 1550 м., коорд. 42°25' с.ш., 40°52' 4 в.д.															
Прид.в.	22.3	4.4	36.3	348	13.3	68	299	8.1	104	121	38	196	н/о	11.7	0.30
0-45	22.3	6.4	27.9	356	14.4	72	295	9.8	78	229	40	200	9.0	18.0	0.15
45-93	21.8	5.8	32.3	342	16.0	69	286	9.7	94	180	47	232	15.0	11.5	0.02
147-200	19.8	7.3	14.1	324	11.8	56	270	7.8	43	518	36	211	14.0	14.0	н/о
*269-345	17.5	7.6	1.4	299	18.5	46	238	5.9	5	5429	62	402	17.0	14.2	н/о
*397-460	15.7	7.1	1.8	267	25.6	37	210	4.2	7	3944	96	692	20.0	13.6	0.06
*460-508	15.6	5.1	3.0	265	25.2	21	223	4.4	11	1700	95	1200	21.0	7.0	0.06
Каспийское море, ст. 6, глуб. 283 м., коорд. 43°23' с.ш., 49°53' в.д.															
Прид.в.	12.5	3.9	56.8	152	16.6	62	131	3.6	374	69	109	268	н/о	4.0	0.04
0-22	13.1	20.0	40.0	159	14.6	56	144	4.6	252	500	92	261	22.0	34.0	6.2
109-140	13.5	59.3	н/о	158	11.7	55	146	4.4	-	-	74	213	49.0	31.0	6.8
230-280	13.6	63.5	н/о	154	12.2	58	143	4.2	-	-	79	210	54.0	37.0	4.9
300-350	12.3	48.9	н/о	150	7.3	47	141	3.7	-	-	49	155	53.0	40.0	2.9
350-400	11.6	45.6	н/о	142	9.2	43	132	3.6	-	-	65	214	46.0	39.0	2.8
Каспийское море, ст. 7, глуб. 781 м., коорд. 41°50' с.ш., 49°49' в.д.															
Прид.в.	12.5	3.8	57.6	152	16.5	60	134	2.9	379	66	108	276	4.0	2.5	0.01
0-18	13.3	5.2	63.7	155	15.9	59	145	4.6	411	81	103	271	9.2	23.0	0.58
34-50	13.5	6.4	61.3	159	16.7	58	148	4.4	385	104	105	289	11.0	20.0	0.49
80-108	13.6	6.7	56.5	165	16.9	55	152	4.9	342	119	102	310	11.0	15.0	0.24
200-235	13.3	8.9	47.3	168	19.2	47	155	3.2	281	188	114	406	14.0	14.0	0.17
335-365	12.3	8.9	25.9	176	19.4	43	146	2.6	147	344	110	455	14.0	12.0	0.02
Каспийское море, ст. 11, глуб. 970 м., коорд. 39°51' с.ш., 51°09' в.д.															
Прид.в.	12.2	3.9	53.2	151	16.3	61	128	3.2	352	73	108	267	1.5	3.8	0.02
0-35	12.4	6.3	49.2	154	11.6	51	143	4.1	319	128	75	227	3.0	17.0	0.16
136-166	10.2	12.0	13.0	148	4.9	36	129	3.6	88	938	33	136	11.0	16.0	0.44
333-363	8.7	11.0	3.5	133	3.1	28	114	3.1	26	3182	23	111	17.0	12.0	0.14
544-574	7.8	11.0	1.1	121	4.5	22	104	2.4	9	9554	37	204	14.0	12.0	0.14
680-710	7.6	8.2	5.6	115	3.3	23	101	2.4	49	1473	29	143	14.0	14.0	0.14
Каспийское море, ст. 43, глуб. 340 м., коорд. 38°30' с.ш., 49°58' в.д.															
Прид.в.	13.0	3.7	59.9	158	16.2	65	138	2.3	379	62	102	249	-	-	0.07
0-30	14.1	4.7	62.4	173	17.7	62	158	3.5	361	75	102	285	-	-	0.06
80-100	15.8	7.9	38.1	227	20.7	62	187	3.2	168	207	91	334	-	-	0.14
150-170	21.8	4.9	51.3	324	23.7	70	282	4.2	158	95	73	339	-	-	н/о
195-215	21.7	4.6	38.8	339	21.5	76	281	3.5	114	119	63	283	-	-	н/о

Примечание: ΣМ для всех морей выражена в г/кг (‰); при отсутствии данных по плотности пересчет сделан по условной плотности воды. Для Баренцева моря ионный состав приведен также в г/кг. Для остальных морей содержание ионов дано в г/л. Звездочкой * отмечены горизонты иловой воды Cl-Ca типа. При отсутствии данных по K⁺ приводится сумма Na+K в графе 8; н/о- не обнаружено. В графах 10-13- отношения ионов, n·10³, исходные данные- в мг-экв/кг(л).

Наибольшая соленость обычно отмечается в верхних горизонтах отложений и не превышает для большей части акватории 23,9 г/кг (Cl= 13,2 г/кг), а для Прибосфорского района- 25,5 г/кг.

Пониженная соленость иловых вод приурочена к отложениям новозвксина. Закономерности распределения хлора в верхнем горизонте иловых вод и в толще илов на глубине 3,5 м от поверхности дна представлены на рис. 2.

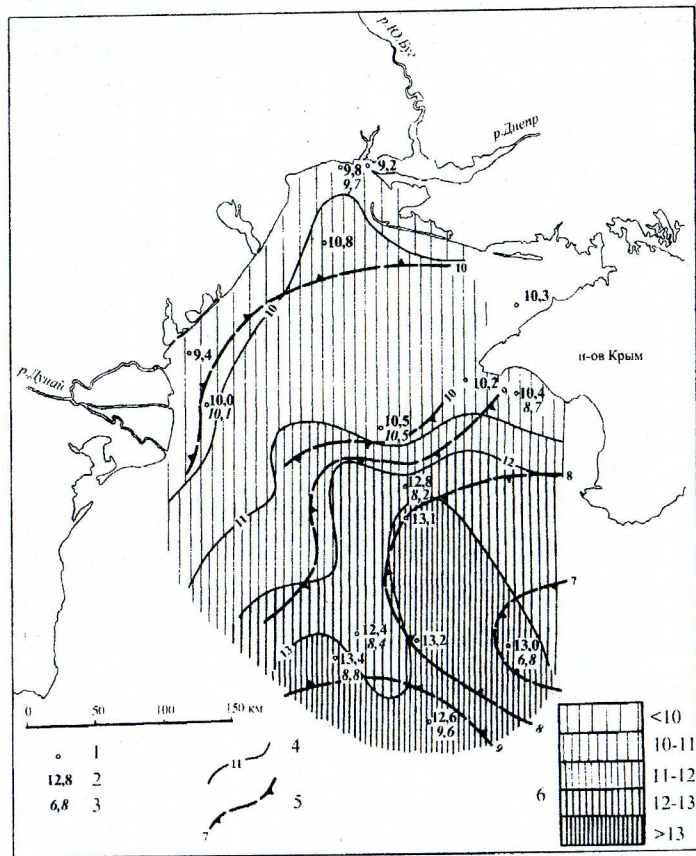


Рис. 2. Схема распределения хлора в иловых водах СЗ части Черного моря
 1 – станции; 2 – содержание Cl у поверхности дна; 3 – Cl на глубине 3,5 м от дна;
 4 – изолинии (гCl/l) у поверхности дна; 5 – изолинии на глубине 3,5 м в отложениях;
 6 – содержание Cl-иона в верхнем горизонте иловых вод (г/l)

Показано изменение хлорности от СЗ шельфа на ЮВ, включая склон и часть глубоководной впадины. Можно видеть, что если хлорность иловых вод верхнего горизонта возрастает в указанном направлении, что соответствует гидрохимической зональности, то изменения Cl на глубине >3 м имеют противоположную тенденцию. Это связано с возрастными и литологическими особенностями осадков, вскрытых на глубине 3,5 м.

На шельфе обычно на этой глубине обнаруживаются современные осадки. С увеличением глубины моря и удалением от берега скорость седиментации убыва-

ет (исключая конуса выноса) и на одних и тех же горизонтах в колонках вскрываются все более глубокие в стратиграфическом отношении слои. Обычно здесь расположены опресненные горизонты новозвксинских отложений. Кроме того, на шельфе залегают более грубые в гранулометрическом отношении осадки, что не способствует сохранности первоначальной хлорности захороненных вод.

Распределение ΣM сходно с распределением хлора. На открытом шельфе эти величины испытывают сравнительно слабые колебания в вертикальном профиле осадков, как, например, на ст. 110 до глубины 9 м (табл.1). Реже наблюдается небольшое увеличение (ст. 113) или уменьшение (ст. 114, 112) минерализации сверху вниз. Картина распределения резко меняется, как только в разрезе появляются новозвксинские отложения или когда глубина их залегания не очень велика. В этих случаях прослеживается закономерное понижение солености и хлорности иловых вод сверху вниз, что указывает на процесс вторичного осолонения бассейна Черного моря. Это наблюдается как на шельфе, где изредка удавалось вскрыть новозвксинские отложения (ст. 118), так и на континентальном склоне и в глубоководной впадине. Некоторые результаты изучения химического состава иловых вод Черного моря показаны в табл. 1 и на рис. 3. 8.

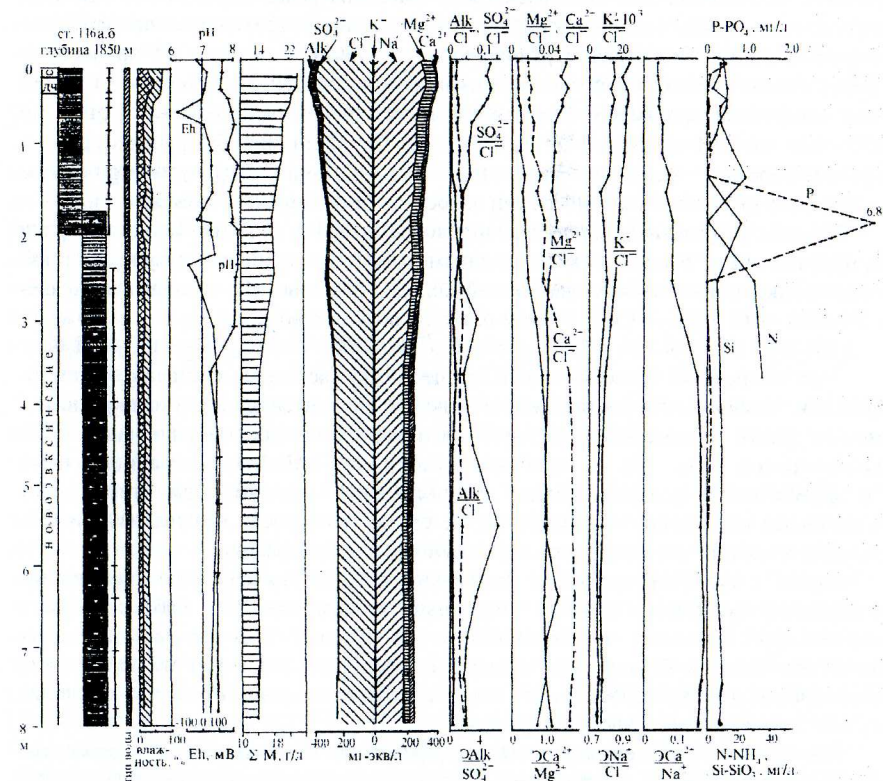


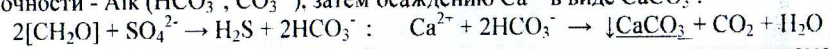
Рис. 3. Химический состав иловых вод и ионные отношения в колонке донных отложений западной части Черного моря на станции 116

В серии таких рисунков, приведенных в монографии. (например, рис. 3, 8, 14) помимо химического состава иловых вод: ΣM , анионы-катионы, ионные отношения (Э- исходные данные в мг-экв/л), биогенные компоненты, также содержатся: литологическая характеристика осадков, данные по их влажности (до и после отжатия иловых вод), величины pH, Eh. На вертикальной линии справа от литологической колонок отмечены интервалы опробования.

Минимальная хлорность на ст. 120 в западной части глубоководной впадины составила 6,1 г/кг, $\Sigma M=10,0$ г/кг (10,4 г/л) на глубине 6-7 м (табл. 1). По данным С.В.Бруевича [1952] минимальная хлорность иловых вод новозвксина на глубине 8 м достигала 4 г/кг, а по О.В.Шишкиной [1972] в восточной части глубоководной впадины - 4,5 г/кг на глубине 12 м. Отношение $\Sigma M/Cl$ для верхних горизонтов иловой воды в большинстве случаев близко к нормальному соотношению $S/Cl=1,807$ для глубинных вод Черного моря. В колонках это соотношение изменяется в диапазоне 1,97-1,62 и в основном понижается сверху вниз.

В вертикальном профиле отложений по Cl и ΣM выделяются 2 зоны: верхняя зона с быстрым понижением этих величин с глубиной по колонкам, в среднем до 3-4 м, и нижняя зона относительно стабильной солености, в которой процесс вторичного осолонения вод новозвксинского бассейна резко замедляется. По всей вероятности, формирование верхней зоны связано с гравитационно-струйным выравниванием концентраций [Валяшко и др., 1963], а нижней - с процессами диффузионного обмена. Уровень минимальной солености и хлорности в нижней зоне неодинаков для колонок из различных районов моря и колеблется от 10 до 15,4 г/кг по ΣM и от 6,1 до 9,3 г/кг по Cl. Отличия обусловлены разной проницаемостью осадков, скоростью седиментации, гранулометрическим составом и другими литологическими особенностями донных отложений.

Процесс редукции сульфатов. широко развитый в осадках Черного моря и приуроченный в основном к отложениям голоцена, приводит к существенной перестройке анионного состава иловой воды: удалению SO_4 и повышению щелочности - Alk (HCO_3^- , CO_3^{2-}), затем осаждению Ca^{2+} в виде $CaCO_3$:



Этот важнейший биохимический процесс отражает первую стадию метаморфизации химического состава иловой воды. Об интенсивности его развития можно судить по изменению абсолютных и относительных (по отношению к Cl) концентраций SO_4 , Alk и величине отношения $\Sigma Alk/SO_4$, названного нами "коэффициентом сульфатредукции". Существенное значение при этом имеют фациальная обстановка седиментогенеза, состав и скорость минерализации ОВ, условия изоляции системы донных отложений от придонных вод.

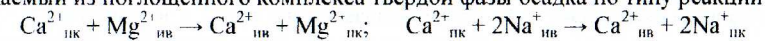
Наряду с сульфатредукцией в ряде колонок отмечено небольшое повышение содержания сульфатов, подобно вторичным максимумам SO_4 , наблюдаемым в нормальных бассейнах и связанных с окислением H_2S на окислительно-восстановительном барьере. Ряд косвенных признаков указывает на вероятность возникновения микроаэрофильных зон и слабое проявление процесса окисления сульфидов в глубоководных отложениях.

Закономерности процессов метаморфизации. Формирование иловых вод Cl-Ca типа. Обмен катионов. Несмотря на существенную перестройку анионного состава при сульфатредукции, одного этого процесса недостаточно для изменения химического типа иловой воды в закрытой системе [Причук, 1981]. Обмен с придонной водой играет двойную роль при метаморфизации иловой

воды. С одной стороны, он благоприятствует сульфатредукции, пополняя убывающие сульфаты и свежее ОВ в верхнем активном слое, где она развивается с наибольшей интенсивностью, и усиливает ионный обмен в неравновесной системе осадок-иловая вода. Это способствует метаморфизации иловых вод. С другой стороны, обмен приводит к разбавлению метаморфизовавшей иловой воды и тормозит этот процесс. Поэтому для формирования нового химического типа вод необходим затрудненный водообмен с придонной водой и достаточная изоляция системы донных отложений, что создаст условия для дальнейшего устойчивого развития процессов метаморфизации.

Другим условием для глубокой прямой метаморфизации является стабилизация или затухание редукционного процесса, поскольку при сульфатредукции и накоплении ионов HCO_3^- (CO_3^{2-}) кальций выводится с карбонатами из иловой воды в осадок. Формирование воды Cl-Ca типа отражает противоположно направленный процесс - накопление Ca в иловой воде за счет извлечения его из осадка. При этом в хлор-кальциевых водах концентрация Ca может в 3-4 раза превысить его исходное содержание в придонной воде. О степени метаморфизации иловой воды можно судить по росту соответствующих отношений кальция к Cl, Na, Mg. Наиболее метаморфизованные воды были встречены на ст. 119 (СЗ континентальный склон, на глубине 4,5 м в отложениях) и на ст. 75 (центр западной халистазы, на глубине 2,1 м в отложениях). Здесь концентрации Ca достигли 45-56 мг-экв/л (в придонной воде - 13,2 мг-экв/л). При этом отношение Ca/Cl выросло в 5 раз, Ca/Na - в 6-7 раз, Ca/Mg - в 5,5-8,5 раз.

Важным условием для активного развития процессов метаморфизации является наличие контакта разнотипных литолого-стратиграфических толщ, процитанных иловыми водами разного генезиса, которые различаются по составу и концентрации, т.е. неравновесное состояние исходной системы. Вторая стадия прямой метаморфизации иловой воды связана с эпигенетическим осолонением захороненных вод новозвксинского бассейна, накоплением кальция в бессульфатных иловых водах за счет катионного обмена Mg и Na жидкой фазы на Ca, извлекаемый из поглощенного комплекса твердой фазы осадка по типу реакций:



В основном этот процесс приурочен к отложениям новозвксина, но иногда захватывает и древнечерноморские слои. Все это приводит к формированию метаморфизованных иловых вод хлор-кальциевого типа.

Процесс обратной метаморфизации иловых вод, наблюдавшийся в нескольких колонках на конусах выноса по периферии глубоководной впадины в районе Босфора и у побережья Кавказа, связан со склоновыми процессами и лавинной седиментацией осадочного материала. Обычно он является следствием эпигенетического опреснения иловых вод, с которым может сочетаться процесс вторичного окисления сероводорода и диагенетических сульфидов. В результате в отложениях могут появиться воды сульфатно-натриевого подтипа и карбонатного типа. Последние были встречены на одной глубоководной станции в Прибосфорском районе (ст. 48) и в кратере грязевого вулкана к ЮВ от Крыма. Однако процесс обратной метаморфизации в отложениях Черного моря имеет эфемерное проявление, а иловые воды карбонатного типа и сульфатно-натриевого подтипа сульфатного типа малустойчивы в донных отложениях. Сульфатредукция на первом этапе метаморфизации как бы подготавливает систему

к ее развитию на втором этапе, когда активизируется катионный обмен, приводящий в итоге к изменению химического типа или подтипа иловой воды.

Представление об основных особенностях состава иловых вод Черного моря и о развитии процессов метаморфизации дает положение фигуративных точек, соответствующих отдельным пробам воды, на диаграмме природных вод (рис. 4).

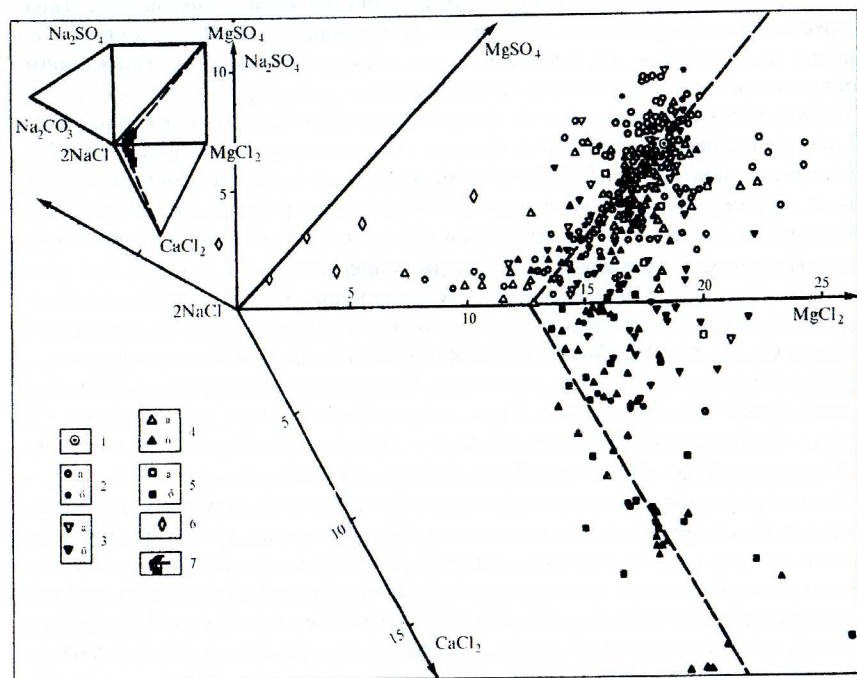


Рис. 4. Диаграмма химического состава иловых вод Черного моря

1 – точка воды океана (Ок); 2–6 – точки состава иловых вод: 2 – зона шельфа; 3 – зона континентального склона; 4 – подножие склона и периферия впадины; 5 – глубоководная впадина; 6 – ст. 48 из Прибосфорского района; а – современные и древнечерноморские отложения; б – повоэвксинские отложения. 7- область расположения точек на увеличенной части диаграммы. Вверху слева – общий вид диаграммы.

Вблизи точки Ок (состав нормальной воды океана) расположена основная масса слабо измененных придонных и иловых вод, в которых сохранились соотношения макроионов, присущие нормальной воде Черного моря. На рис. 4 выделены фигуративные точки проб иловой воды из зон шельфа, континентального склона, его подножья и глубоководной впадины. Отдельно показаны точки, в которых проявился процесс обратной метаморфизации. Переход фигуративных точек сверху вниз и по часовой стрелке от точки Ок отражает направление прямой метаморфизации. Пересечение горизонтальной линии указывает на изменение химического типа вод от сульфатно-магниевого подтипа сульфатного типа в хлоридный (хлор-кальциевый) тип. Перемещение фигуративных точек вверх, влево и против часовой стрелки указывает на процесс обратной метаморфизации.

Можно видеть, что большая часть фигуративных точек расположена вдоль пунктирной линии, проведенной через точку Ок от $MgSO_4$ к $CaCl_2$. На первом

этапе метаморфизации, связанном с редукцией и потерей сульфатов, основная масса точек перемещается вниз к линии $2NaCl-MgCl_2$. Ниже этой линии расположены иловые воды хлоридного типа, в основном приуроченные к новозэвксинским отложениям из колонок, отобранных в нижней части континентального склона и в глубоководной впадине. Часть точек, соответствующих последовательным, все более глубоким пробам в колонках, перемещалась влево (например, ст.48), что указывает на направление обратной метаморфизации [Гурский, Валяшко, 1977].

На основе диаграммы природных вод также был проведен детальный анализ данных по составу поровых вод из скважин, пробуренных в Черном море НИС "Гломар Челленджер" в рейсе 42Б (рис. 5).

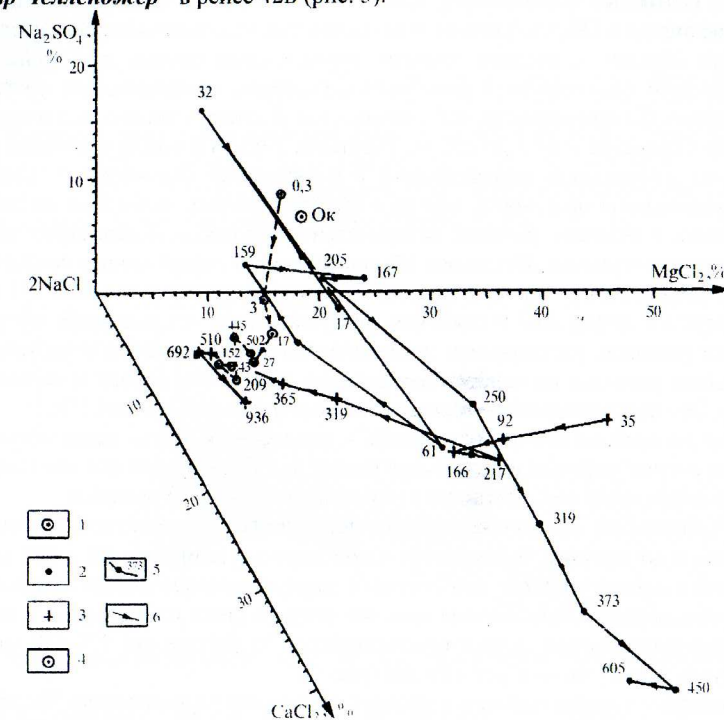


Рис. 5. Диаграмма химического состава вод литогидросферы Черного моря по данным бурения НИС "Гломар Челленджер" до глубины 1 км

1 – точка воды океана; 2–4 – фигуративные точки состава поровых вод из скважин: 2 – 379; 3 – 380; 4 – 381; 5 – глубина горизонта, м от поверхности дна; 6 – направление метаморфизации и трасктории движения точек с увеличением глубины в скважине.

В них выявлено широкое развитие процессов прямой и обратной метаморфизации вод. Установлено, что лишь в скв. 379 из центра восточной части глубоководной впадины (см. рис. 1) на значительной части ее длины могли сохраниться реликтовые воды, отражающие палеосоленость и отчасти палеохимию водоема. В скв. 379 пройдена большая толща четвертичных осадков. Верхи ее относят к вюрмскому ледниковому периоду, а низы оценивают возрастом примерно в 700 тыс. лет [Емельянов и др., 1982].

В двух других скважинах в районе Босфора состав поровых вод указывает лишь на общую направленность вторичных изменений эпигенетического характера. Нижние части скв. 380 и 381 по данным диатомового и споро-пыльцевого анализов относят к позднему миоцену. Они содержат фаццию черных алевролитов с прослоями доломитов, которые по многим признакам формировались в мелководных условиях и претерпели существенные диагенетические изменения в субэвальных условиях [Геологическая история, 1980]. ЮЗ часть Черного моря представляла собой в это время мелководный бассейн. По данным диатомового анализа водоем сначала был пресноводным, затем солоноватоводным и морским, о чем свидетельствует развитие бентосных фораминифер. Климат был теплый. В осадках повышено содержание пирита и ОВ, что указывает на господство восстановительных условий.

Таким образом, в позднем миоцене формирование иловых вод происходило здесь, по всей вероятности, в фациальных условиях, напоминающих обстановку современных СЗ причерноморских лиманов, где соленость иловых вод изменяется в широких пределах – от 5 до 230 г/л [Конинов, 1983]. Причины появления рассолов и вод повышенной минерализации в мелководных отложениях – регрессии моря, субэвральная обстановка, иногда с выходом донных отложений на дневную поверхность и активное развитие испарительного процесса. В скважинах наличие таких палеофациальных обстановок обычно отмечено перерывами в осадконакоплении. Гиперсоленость поровых вод плиоцена и шейстоцена в скв. 380, 381 может быть связана с диффузией и отжатием при уплотнении осадков ранее сформировавшихся рассолов, растворением локальных отложений галита и возможным перемещением рассолов из прибрежных районов по крутому склону и каньонам на глубину. Это подтверждается и повышенной величиной отношения Cl/Vg.

Периоды плейстоценовых оледенений и изменения климата также могут отражаться в составе поровых вод, вызывая резкие колебания солености или направления метаморфизации вод, связанные с развитием криогенного процесса.

На фациальных профилях, пересекающих шельф, континентальный склон и глубоководную впадину, наблюдается закономерное увеличение Cl и ΣM иловых вод в слоях одного возраста, что связано с циркумконтинентальной гидрохимической зональностью. Опресняющее влияние речного стока на шельфе и в верхней части континентального склона прослеживается на расстоянии 120-130 миль от устья Дуная и до 25 миль от устья Риони (рис. 6).

На профиле хорошо выражен процесс осолонения черноморского бассейна, не отразившийся лишь на левом фланге, который попал на конус выноса турбидитов, а на ст. 201 в колонке была встречена мощная пачка песчано-алевритовых осадков.

В монографии приведены десятки фациальных профилей, на которых показано изменение ΣM, Cl, Ca, Mg, SO₄, Alk, N, P, Si, Alk/SO₄, Ca/Na, Ca/Mg и других ионов, элементов и ионных соотношений, а также соответствующие литологические разрезы на Ялтинском, Таманском, Рионском и др. полигонах (см., например, рис. 6, 7, 9).

Локальные проявления субмаринной разгрузки вод, в основном пониженной минерализации, отмечены вдоль разломов, в зонах дробления и повышенной трещиноватости на Ялтинском полигоне и на отдельных участках ЮВ побережья Кавказа. Критериями для их индикации, помимо Cl и ΣM, могут служить: внедрение метаморфизованных вод Cl-Ca типа в верхние слои донных отложений, рост содержания Fe_{раств.}, резкое повышение соотношений Ca/Mg, Ca/Na (рис. 7).

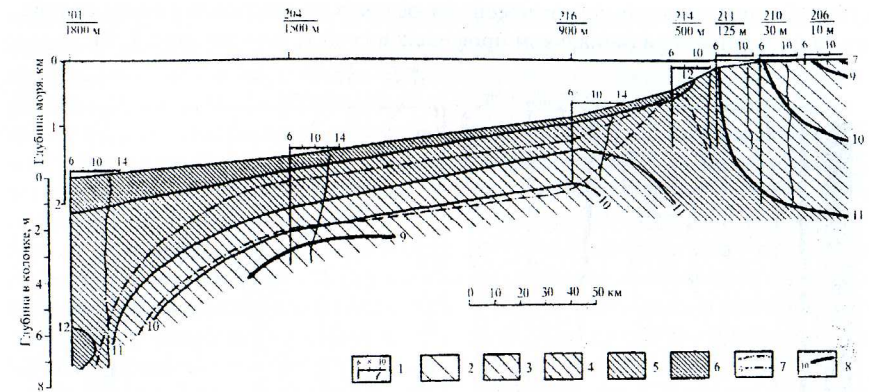


Рис. 6. Распределение хлора в иловой воде на профиле от устья Риони в море
1 – распределение Cl в колонках, 2–6 – содержание Cl, г/л: 2 – <9; 3 – 9–10; 4 – 10–11; 5 – 11–12; 6 – >12; 7 – границы древнечерноморских отложений с современными (а) и новоэвксинскими (б) отложениями; 8 – линии изоконцентраций Cl-иона.

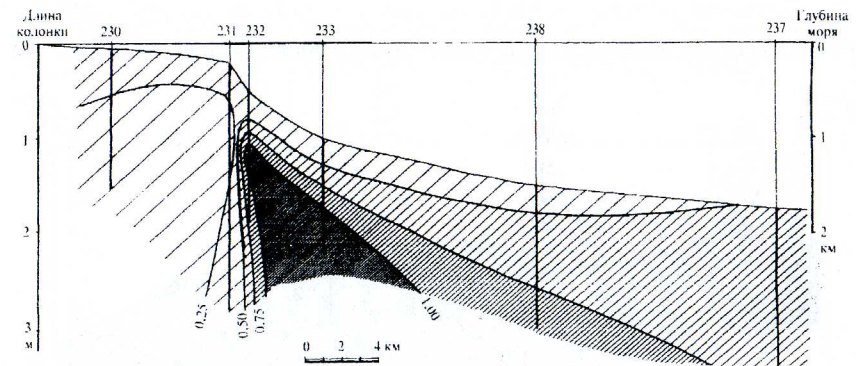


Рис. 7. Ялтинский полигон. Изменение ЭСа/Na в иловой воде на профиле

Это хорошо видно на меридиональном профиле (Ялтинский полигон, к югу от мыса Пешерного, рис. 1, 7). Профиль на ст. 232 с глубиной 500 м на крутом уступе континентального склона пересекает вероятную зону глубинного разлома.

Поведение биогенных компонентов (N, P, Si) тесно связано с минерализацией органического вещества. Наибольшие их концентрации в иловых водах Черного моря составили: N-NH₄ – 85 мг/л; P-PO₄ – 7 мг/л; Si-SiO₃ – до 30 мг/л (на С и ЮВ) и до 56 мг/л у Босфора. Концентрации аммонийного азота возрастают сверху вниз по колонкам, отражая степень минерализации ОВ. Иногда отмечается локальное повышение N-NH₄ и P в сапропелевых слоях и прослоях костного детрита (см. рис. 3). Фосфор и кремний обогащают в основном иловые воды голоцена и распределение их в колонках зависит от вещественного состава осадков и физико-химического состояния среды (рис. 8).

Накопление N-NH₄ и других биогенных компонентов связано с высокими скоростями седиментации и в фациальном профиле усиливается в зоне шельфа

и подзоне аккумуляции переотложенных осадков на континентальном склоне, как например на меридиональном профиле к югу от г. Аю-Даг (рис. 1, 9).

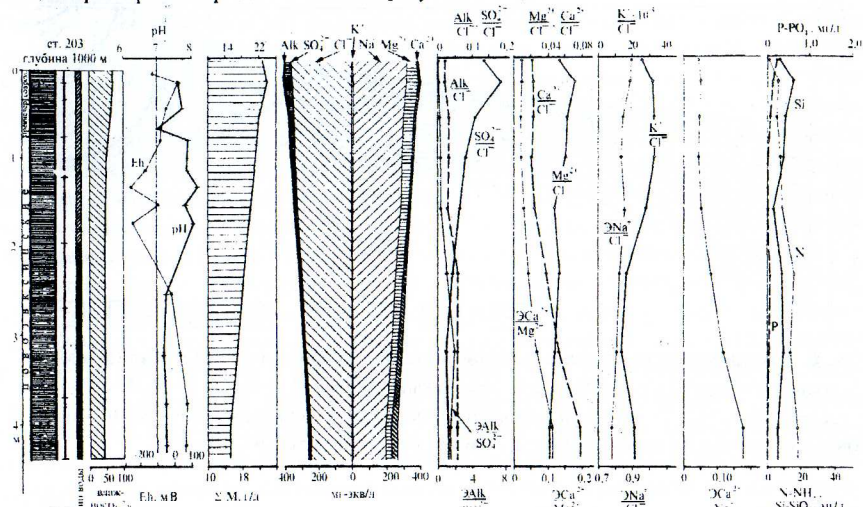


Рис. 8. Рионский полигон. Состав иловых вод и ионные отношения на ст. 203

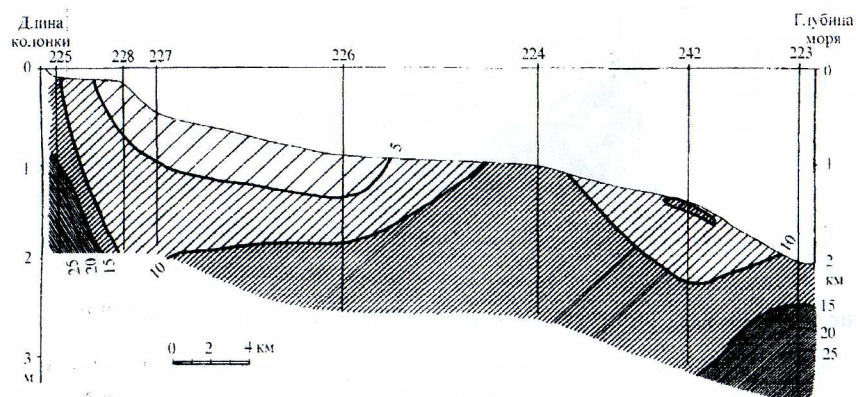


Рис. 9. Распределение $N-NH_4$ (мг/л) в иловой воде на профиле ст. 225-223

Исследованы закономерности поведения бора, йода, брома в иловой воде и в системе вода-осадок. Рассчитаны их средние концентрации для отдельных стратиграфических горизонтов и придонной воды. При содержании в осадках $I=3.3 \cdot 10^{-3}$, $Br=2.9 \cdot 10^{-3}$ ($n=30$), $B=10.8 \cdot 10^{-3}$ ($n=476$), в иловой воде находится в среднем 16% йода, 80% брома и 3% бора от их общего количества, заключенного в осадке. При содержании в глубинной воде Черного моря йода 0.025 мг/л, брома – 35 мг/л, бора – 3 мг/л, в иловых водах средние концентрации $I=1.73 \pm 0.1$ мг/л ($n=171$), $Br=37 \pm 1.2$ мг/л, $B=3.35 \pm 0.24$ мг/л ($n=300$). На ЮЗ в районе Босфора содержание бора повышено: $B=3.85 \pm 0.74$ мг/л ($n=65$), так же как Br и I . Наибольшие концентрации бора – до 30 мг/л встречены в иловой воде карбонатного

типа из кратера грязевого вулкана в районе прогиба Сорокина. Распределение йода сходно с распределением аммонийного азота: он постепенно накапливается в жидкой фазе при минерализации ОБ. Одновременно содержание йода в твердой фазе осадка уменьшается. Установлено, что в среднем около 55% йода находится в иловой воде в форме йодидов, остальная часть содержится, по всей вероятности, в йод-органических соединениях и в йодатах. Содержание бора обычно понижается в иловых водах новоэвксинских отложений в связи с накоплением в них кальция и вовлечением бора в аутигенное преобразование глинистых минералов. В современных и древнечерноморских отложениях при минерализации ОБ часть бора переходит в жидкую фазу. Поведение брома отражает влияние трех основных факторов: он связан с хлором и соленостью, но может накапливаться при минерализации ОБ и указывать на развитие галогенеза. Для индикации направления и характера процессов целесообразно использовать отношения I/Cl , Br/Cl , B/Cl .

По данным ИСП и ИСП-МС определены и рассчитаны средние концентрации в придонной и иловой воде из глубоководных отложений на Сочинском полигоне 18 микроэлементов: Sr, B, Si (мг/л), Li - U - в мкг/л (табл. 2).

Таблица 2.

Средние концентрации микроэлементов в иловых водах впадины Черного моря

Элементы	Придонная вода	Современные отложения	Древнечерноморские отлож.	Новоэвксинские отложения
Sr	5.1	4.9	4.8	4.8
B	2.2	3.0	2.7	2.9
Si	5.9	11.9	10.0	7.8
Li	109	141	90	63
Al	18	146	82	21
Cr	42	60	72	29
Mn	203	70	56	38
Fe	5	14	49	32
Co	0.9	2.1	2.3	1.8
Ni	23	25	22	51
Cu	15	28	21	25
Zn	79	48	34	33
Rb	76	104	101	67
Mo	6	178	732	95
Ba	89	504	2256	1036
W	1.5	13	10	6
Pb	4	5	4	3
U	2	14	20	13

Факторный анализ позволил установить относительную роль в поведении отдельных групп элементов таких ведущих факторов, как солевой состав иловых вод, величины pH и Fh. Распределение микроэлементов, в особенности металлов, связано с наличием H_2S - барьера и содержанием ОБ в осадках и иловой воде.

Поведение металлов, в первую очередь Fe, Mn, Cu, также зависит от фациальной обстановки, с которой могут быть связаны значительные вариации их концентраций. Отмечено повышенное содержание Fe и ряда других металлов на Ялтинском полигоне, предположительно связанное с подтоком вод в зонах тектонических нарушений и процессами грязевого вулканизма.

Исучен состав растворенного ОБ в колонках из трех районов моря (табл. 3).

Таблица 3.

Компоненты растворенного органического вещества в иловых водах Черного моря

Горизонт. Возраст	n	C _{орг}	N _{орг}	Угле-воды	Гу-ми-новые	Фу-льво-вые	Битумоиды		Жи-рные кис-лоты.	Ами-нокис-лоты	N-NH ₄
							А	С			
Крымский район											
Придонная	6	2,0	–	1,0	0,36	1,2	–	–	0,03	0,06	–
		2,7	–	1,3	0,98	3,3	0,23	0,45	0,05	0,11	–
		3,4	–	2,0	1,96	4,7	–	–	0,07	0,17	–
Верхний слой	6	6,5	2,8	4,0	0,28	2,7	0,11	0,15	0,07	0,05	3,1
		29,4	4,5	17,3	1,17	5,5	0,19	0,25	0,09	0,10	10,5
		77,4	10,0	37,3	2,47	10,2	0,30	0,38	0,12	0,26	17,9
Голоцен	21	6,5	2,1	4,0	0,42	0,9	0,08	0,15	0,04	0,03	3,1
		24,1	4,8	17,9	1,30	6,4	0,20	0,26	0,10	0,17	17,2
		77,4	6,3	49,2	3,67	17,7	0,45	0,45	0,12	0,86	60,8
Новоэвксин	12	19,2	1,8	8,0	0,42	4,6	0,15	0,15	0,07	0,08	6,3
		35,0	4,7	26,2	1,10	7,2	0,23	0,45	0,10	0,52	23,1
		73,5	22,0	54,5	2,52	13,4	0,38	0,95	0,11	1,06	38,5
Туапсинский район											
Придонная вода	5	2,2	–	1,0	0,40	1,5	–	–	0,03	0,01	–
		3,0	–	1,4	0,73	4,2	0,19	0,15	0,05	0,06	–
		3,5	–	2,0	1,00	10,8	–	–	0,09	0,12	–
Верхний слой	5	11,1	2,5	10,8	0,24	3,2	0,15	0,15	0,04	0,05	11,2
		18,0	6,0	18,0	1,04	4,5	0,18	0,26	0,06	0,46	18,6
		23,4	16,8	23,0	2,40	7,1	0,23	0,38	0,09	0,94	28,8
Голоцен	11	6,8	0,8	8,3	0,10	3,0	0,11	0,15	0,06	0,03	1,4
		20,1	3,8	21,3	0,60	4,6	0,23	0,31	0,10	0,36	10,6
		31,5	16,8	56,5	1,20	7,1	0,38	0,80	0,14	1,82	21,0
Новоэвксин	11	11,1	2,5	10,8	0,24	3,2	0,11	0,19	0,06	0,04	16,8
		26,6	4,2	20,8	0,91	5,5	0,21	0,26	0,10	0,37	26,2
		47,2	7,3	35,5	2,40	8,8	0,45	0,30	0,16	0,87	40,6
Рионский район											
Придонная	6	1,0	0,4	0,8	0,25	1,8	–	–	0,03	–	–
		2,1	0,5	2,4	1,04	4,4	–	–	0,06	–	–
		4,8	0,6	3,2	2,80	10,1	–	–	0,07	–	–
Верхний слой	6	6,7	1,3	2,0	0,70	4,0	0,15	0,11	0,03	0,09	2,0
		15,5	2,2	7,9	1,90	5,6	0,21	0,38	0,06	0,35	5,4
		30,0	2,8	14,0	3,40	11,3	0,28	0,95	0,13	0,90	12,0
Голоцен	27	6,7	1,3	2,0	0,24	2,4	0,11	0,11	0,03	0,03	2,0
		20,3	3,6	10,8	1,50	6,2	0,25	0,47	0,08	0,40	14,2
		48,4	11,3	32,0	5,12	14,0	0,80	1,58	0,18	1,82	54,0
Новоэвксин	10	6,8	1,5	4,3	0,60	4,6	0,15	0,15	0,04	0,06	6,3
		16,7	3,3	13,2	2,80	7,4	0,30	0,46	0,11	0,29	16,5
		28,9	5,9	29,0	4,80	14,4	1,25	0,95	1,13	1,75	22,0

Примечание. Первая строка – минимальные концентрации (мг/л), вторая – средние, третья – максимальные; прочерк – отсутствие данных; n-число проб.

В совокупности изученные компоненты составляют около 70% растворенного органического вещества (РОВ). Ведущую роль в составе РОВ играют углеводы (до 70–90%). За ними следуют по мере уменьшения относительной доли в составе РОВ: фульвовые и гуминовые кислоты, аминокислоты, битумоиды, жирные кислоты. Большинство компонентов РОВ обнаруживают закономерную связь с C_{орг} и процессами преобразования ОВ в отложениях. Они направлены на постепенное замещение лабильных, малоустойчивых соединений более устойчивыми при диагенезе компонентами РОВ [Полякова, Гурский, 1974; Гурский, Крушов, 1979].

Распределение компонентов растворенного органического вещества с глубиной в отложениях в значительной степени определяется характером седиментогенеза, но в целом прослеживается тенденция к накоплению РОВ. В колонках осадков с нормальным седиментогенезом наблюдалось довольно равномерное накопление основных компонентов РОВ (Рионский р-н). При развитии склоновых явлений (Туапсинский, отчасти Крымский р-ны) и нарушении условий седиментации в колонках наблюдалось неравномерное распределение компонентов РОВ. Количество и компонентный состав РОВ в донных отложениях по данным факторного анализа в первую очередь зависят от: 1) состава и степени минерализации ОВ; 2) региональных условий седиментогенеза; 3) окислительно-восстановительной обстановки; 4) количества ОВ; 5) гранулометрического состава осадков. Отмечено преимущественное накопление аминокислот, жирных кислот и нейтральных битумоидов в иловых водах хлор-кальциевого типа.

При изучении *растворенных в иловой воде и сорбированных газов* на профиле Херсонес-Босфор были обнаружены: метан, этан, этилен, пропан, пропилен, изобутан, бутан, бутилен, изопентан, пентан, гексан [Гурский, Черткова, 1973; Черткова, Гурский, 1974]. В составе УВГ резко преобладает метан, концентрации которого на 2-3 порядка, в среднем в 180 раз превышают суммарную концентрацию более тяжелых УВГ (ΣТУ). Средние концентрации CH₄ составили 8 см³/кг или натуральной влажности, максимальные – 50 см³/кг, или 100 мл/л иловой воды. На границе придонная вода – осадок содержание УВГ резко возрастает: ТУ в 10, C₁ – в 100 и более раз. С углублением в толщу донных отложений общее содержание УВГ и CH₄/ΣТУ неравномерно увеличиваются.

Распределение метана связано с гранулометрическим составом, проницаемостью осадков, условиями процессов миграции и слабо зависит от количества C_{орг}. Напротив, распределение ТУ существенно зависит от содержания ОВ.

В фашиальном профиле повышенные концентрации УВГ приурочены к основанию континентального склона и периферийным частям глубоководной впадины. Однако максимумы ТУ и метана на профиле не совпадают и в целом имеют обратную зависимость. На распределение УВГ в отложениях могут влиять тектонические нарушения, фокусированные потоки и кольцевые течения по периферии Черноморской впадины. Повышенные концентрации УВГ отмечены в Прибосфорском районе. Здесь же обнаружено значительное количество CO₂ (до 20 см³/кг), а в иловой воде до 60–80 мг/л N-NH₄.

Наибольшие потоки газов, грязевулканическая брекчия, содержащая газовые гидраты, скопления бактерий, аутигенные карбонаты и другие аутигенные минералы, иловые воды с признаками сильного опреснения или осолонения наблюдались в районах проявления грязевого вулканизма к ЮВ от Крыма, а также на периферии и в центральных частях глубоководной впадины Черного моря [Иванов, 1999; Гурский и др., 1997].

Общая характеристика водоема и объем выполненных исследований

Азовское море отличается малые размеры, высокая биологическая продуктивность, огромное количество терригенного материала, поступающего на сушину из пролива, большой приток пресных вод и слабая связь с водами Мирового океана.

Рельеф дна Азовского моря характеризуется выровненностью, однообразием и незначительным уклоном поверхности. Волосорывная площадь охватывает область с гумидным климатом, хотя само море в основном падает в аридной зоне [Хрусталева, Шербаков, 1974]. Наибольшая глубина моря 14 м в центральной части, средняя — 8,5 м. Глубины моря несколько возрастают от устья Дона в ЮЗ направлении к Керченскому проливу и устью р. Кубани.

Работы по изучению Азовского моря начаты нами в ноябре 1973 г. на НИС "Московский университет". Были отобраны колонки донных отложений длиной до 2,5 м на 15 станциях с глубин от 8 до 11,5 м в ЮВ районе, прилегающем к устью Кубани (Темрюкский залив). Исследованы литологический состав осадков, pH, Eh. Состав иловых и придонных вод был изучен на 5 станциях в 26 пробах.

Детальные исследования состава иловых и наддонных вод проведены нами с коллективом МГП в 1979–81 гг. Расположение станций показано на рис. 10.

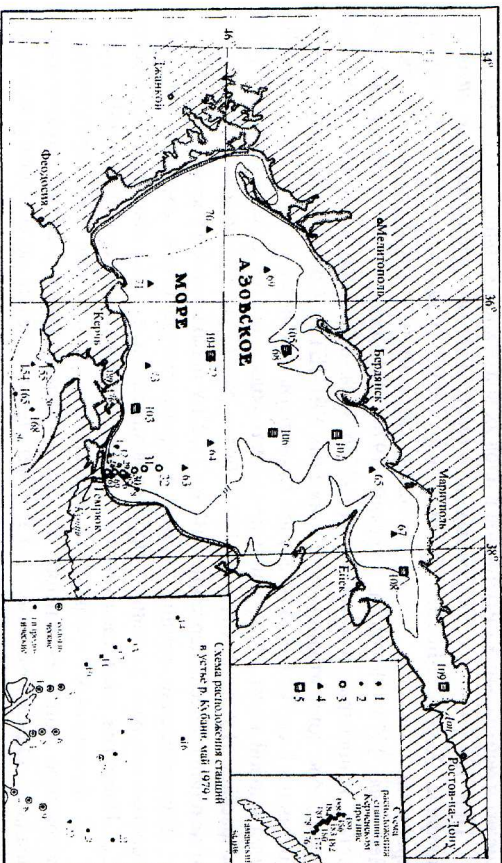


Рис. 10. Схема расположения станций в Азовском море
НИС "Московский университет": 1 — ноябрь 1973 г.; 2 — НИС "Прибой", май 1979 г.; 3–5 — НИС "Эксперимент": 3 — ноябрь 1979 г.; 4 — июль 1980 г.; 5 — апрель 1981 г.

Работы выполнялись в рамках совместных исследований с Институтом океанологии им. П.П.Ширшова. Куррировал работы зав. отделом химии океана проф. Е.А.Романкевич. В мае 1979 г. были проведены исследования на 29 станциях в прибрежной зоне Кубани. Пробы поверхностной, придонной воды и осадков отбирали с НИС "Прибой", а на прибрежных станциях — с катера. Дополнительная информация по этой экспедиции (положение станций, величины

привинной продукции, S_{org} (звеси) есть в работе В.Г. Артемьева [1993]. В 1979, 1980 и 1981 гг. были проведены три рейса НИС "Эксперимент" в Азовском море. В этих рейсах на 25 станциях были отобраны колонки донных отложений длиной до 4 м, в которых проведено последнее последнее изучение химического состава придонной и иловой воды, а на ряде станций и воды с поверхности моря. Всего в рейсах НИС "Эксперимент" отобрано 158 проб, в которых исследованы макро- и биогенные элементы: $N-NH_4$ и $P-PO_4$. Общее количество изученных проб около 200.

Результаты исследований в Азовском море сводятся к следующему. Впервые по материалам 5 научных экспедиций проведено тщательное изучение химического состава иловых вод, включая сезонные наблюдения. Выполнен анализ макро- и биогенных элементов и микроэлементов иловой воды. Наиболее детальные работы проведены на Темрюкском полигоне в прибрежной зоне реки Кубани.

Максимальные **величины суммарной минерализации и содержания хлора** придонных и иловых вод обнаружены вблизи Керченского пролива, к востоку и юго-востоку от него и в центральной части моря. Проследивается закономерное понижение минерализации и хлорности иловых и наддонных вод при удалении от этих районов и приближении к устьевым зонам рек Кубани и Дона. Общий диапазон изменений хлорности и солености придонных вод Азовского моря составил: $Cl = 0,57-8,3$ г/л, $\Sigma M = 1,7-15,2$ г/л; в иловой воде соответственно $Cl = 0,73-7,9$ г/л и $\Sigma M = 2,3-14,7$ г/л. Отношение $\Sigma M/Cl = 1,82-3,02$ для придонной воды (в речной воде — до 12,3) и 1,72–2,5 для иловой воды. Средние значения — около 1,9. Повышение величины этого отношения свидетельствует о степени влияния пресных вод, но никогда оно может быть связано с процессами повольного выветривания и окисления осадков.

Градиент концентрации хлора и болитности макроионов, за исключением сульфатов, на границе между придонной и иловой водой в основном положительны и резко возрастает в приустьевых зонах, особенно на мелководье Темрюкского залива вблизи устья Кубани. Однако при СЗ ветрах усиливается приток соленой черноморской воды от Керченского пролива в придонные слои воды вдоль побережья Темрюкского залива, что приводит к смене градиента на отрицательный и активизации обменных процессов на границе вода—дно. Такие явления наблюдались поздней осенью. Весенний паводок вызывает опреснение как наддонной, так и верхних горизонтов иловой воды, на несколько десятков долей г/л по хлору и ΣM . Глубина проникновения воды из придонного слоя сильно зависит от состава осадков, часто изобилующих ракушечником, и гидродинамического режима вод в придонном слое.

Общий характер вертикального распределения Cl , ΣM , Na , Mg в колонках выражается в следующем: минимум концентрации приурочен к глубинам 0,8–1,5 м, в среднем — чуть более 1 м в отложениях и связан, по всей вероятности, с границей древнеазовских и новозовских отложений (рис. 11).

Этот минимум для открытого моря составляет по Cl 6,1–6,9 г/л, по ΣM — 11,4–13,5 г/л; чуть выше он у Керченского пролива. Для Темрюкского залива минимум Cl — 4, ΣM — 7,8 г/л; в центральной части Татарского залива минимум $Cl = 4,5$, $\Sigma M = 9,5$ г/л. Выше и ниже этой границы концентрации большинства ионов растут. Повышенная ΣM в нижних горизонтах более длинных колонок связана с древнеазовскими отложениями и континентальными отложениями шлейфа столена, соответствующего новоязскому, подвращающийся подводному выветриванию и размыту в восточных и северных районах Азовского моря.

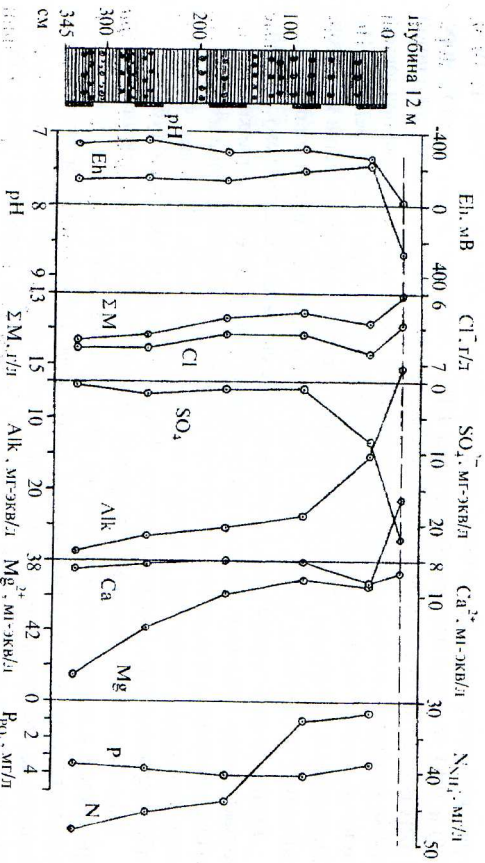


Рис. 11. Химический состав иловых вод Азовского моря на станции 104. На пунктирной линии - данные по придонной воде

В отложениях Азовского моря хорошо проявлена *редукция сульфатов*. Уже в верхних горизонтах содержание сульфатов часто понижается в 3-7 раз и резко возрастает величина пеллоного резерва - от 2,8-3,3 в придонной воде до 20-30 мг-экв/л в нижних горизонтах колонок. Отношение Alk/Cl при этом возрастает в 3-9 раз. Активно протекает редукция сульфатов и на нескольких прибрежных станциях близ устья р. Кубани. Об интенсивности редукционного процесса можно судить по величинам коэффициента сульфатредукции $\Sigma Alk/SO_4$, который возрастает иногда в сотни раз (табл. 1). Редукционные процессы и минерализация $ОВ$ приводят к формированию резко восстановительной обстановки в отложениях, чему могут способствовать также процессы генерации метана и других УВ₁ [Жижченко, 1984]. *Величины Eh* при этом становятся отрицательными, достигая -200, иногда -370 мВ, а pH повышается до 7,5-7,1. Их минимумы приурочены к метаморфизованным иловым водам на горизонтах с активной редукцией сульфатов.

Ослабление редукционного процесса связано с активизирующей гидродинамического режима, разрывом континентальных отложений шлейстоюна, а иногда - глинистых прослоев в ракушечниках (повольным выветриванием). Это приводит к повышению окислительно-восстановительного потенциала, развитию окислительных процессов и частичному растворению осадков. В иловую воду при этом могут переходить сульфаты кальция и магния. Развивается обратная метаморфизация иловой воды. Чаще всего это наблюдается в юго-восточных и северных районах моря, где сильнее выражены эрозийные явления.

В иловых водах Азовского моря *высоко содержание биогенных элементов*, а также S_{org} и N_{org} . Вблизи устья Кубани и в центральной части моря содержание $N-NH_4$ достигает 48-67 мг/л, а $P-PO_4$ - 3,6-4,3 мг/л. В северной части моря и Таганрогском заливе содержание $N-NH_4$ в иловой воде достигает 33 мг/л, а $P-PO_4$ - 2,4-3,1 мг/л. В распределении $N-NH_4$ наблюдается рост концентраций вниз по колонкам и с юга на север и северо-запад на фашильных профилях. Отклонение

от этих закономерностей и локальные флуктуации связаны с литологической неоднородностью осадков и чередованием глинистых илов с ракушечником.

На самых мелководных станциях вблизи устья Кубани также встречаются очень высокие концентрации биогенных компонентов - в единичных случаях до 42 мг/л $N-NH_4$ и 5 мг/л $N-NO_2$ в верхних слоях иловой воды. Фоновые концентрации нитритов не превышали 50-70 мкг/л. Фосфор чаще обогащает верхние горизонты, но иногда наблюдается его плавное накопление с глубиной. В иловых водах Темрюкского залива содержание кремния в большинстве проб - 22-34 мг/л, а в опресненных иловых водах понижается до 17-13 мг/л отчасти коррелируя с хлором.

По материалам осенней съемки в Темрюкском заливе *концентрация брома* составляли 16-33 мг/л. В основном они коррелируют с содержанием хлора. В большинстве проб иловой воды величины Br/Cl отношения составляют $(3,4-4,4) \cdot 10^{-3}$, повышаясь в отдельных пробах опресненной воды до $(4,8-6,3) \cdot 10^{-3}$. Бром может накапливаться в растительных пробах локальном проявлении процессов галогенеза в прибрежных дельтах и в волноприбойной зоне. Повышенные величины Br/Cl отношения в иловой воде Азовского моря связаны также с минерализацией $ОВ$ в отложениях этого бассейна с высокой биологической продуктивностью и, возможно, с процессами подводного выветривания отложений плейстоцена.

Бор обнаружен в количестве 3,2-1,8 мг/л. В колонках наблюдаются более пониженные его содержания. Обогащение подповерхностных слоев связано с минерализацией $ОВ$, что сходно с распределением бора в иловых водах Черного моря. Повышенные концентрации бора в нижних горизонтах ряда колонок связаны с ростом ΣM и Alk . Отношение $Br \cdot 10^4/Cl = 2,7-5,1$, что отражает влияние диатомеиза и, отчасти, эпипететических процессов. Для воды Азовского моря $Br \cdot 10^4/Cl = 3,1$.

Содержание иода в придонной воде составляет 0,03-0,1 мг/л. В колонках в основном наблюдается накопление йода с глубиной: от 0,3 до 1,3 мг/л. В ряде случаев йод обогащает и верхние, или подповерхностные горизонты иловых вод.

По материалам двух съемок изучено *распределение Cu, Zn, Mn, Fe, Ni* примерно в 50 пробках иловой и надлонной воды. По результатам весенней съемки в приповерхностных пробах иловой воды концентрации Fe достигают 2,5 мг/л и Mn 1,2 мг/л. Cu, Zn, Ni были: 50, 10, 40, 8 и 2 мкг/л.

По результатам осенней съемки содержание Fe составило в иловой воде от 0,03 до 2 мг/л и Mn от 0,01 до 2,4 мг/л. Zn - от 0,04 до 2,4 и Cu от 0,02 до 0,44 мг/л. Повышенные концентрации этих металлов зачастую связаны с активизацией биогенного процесса, накоплением биогенных компонентов и наблюдались в осадках с высоким содержанием Mn и Fe.

В иловых водах Азовского моря *хорошо проявлен перевит тип метаморфизации*, связанный с сульфатредукцией, опреснением вод и преобразованием состава анионов. Опреснение воды в приустьевых зонах приводит к ее обратной метаморфизации и в отдельных случаях к появлению вод сульфатно-натриевого подтипа и карбонатного типа.

Подобные изменения в составе иловых вод обычно сопряжены с минерализацией $ОВ$, а также с процессами генерации и частичного окисления метана. Вторым этапом метаморфизации, связанный с преобразованием катионного состава, сравнительно слабо развит в отложениях Азовского моря, что способствует сохранению сульфатно-магниевого подтипа в сульфатном типе вод для подавляющего большинства проб иловой воды.

Изучение Каспийского моря проводилось нами с 1967 г. до середины 80-х гг. За эти годы был выполнен большой объем геолого-геохимических исследований: прертой, жеткой и газовой фаз юппых отложений в экспедициях на НИС "Г.С.-58", "Тонск", "П. Кожин", "Алма-Ата", "Эксперимент", проведены буровые работы на б/с "Киргиз" и "Судмалис". Основное внимание было уделено геохимии илювальных вод, что нашло отражение в отчетах 1973-81 гг. и многих публикациях [Гурский, 1974, 1979, 1981, 1983а, б; Гурский, Суэзов и др., 1974; Валяшко, Гурский, 1980; Валяшко и др., 1982, 1985; Гурский, Левшенко, 1981, 1982, 1985 и др. работах]. Расположение научных станций в Каспийском море показано на рис. 12.

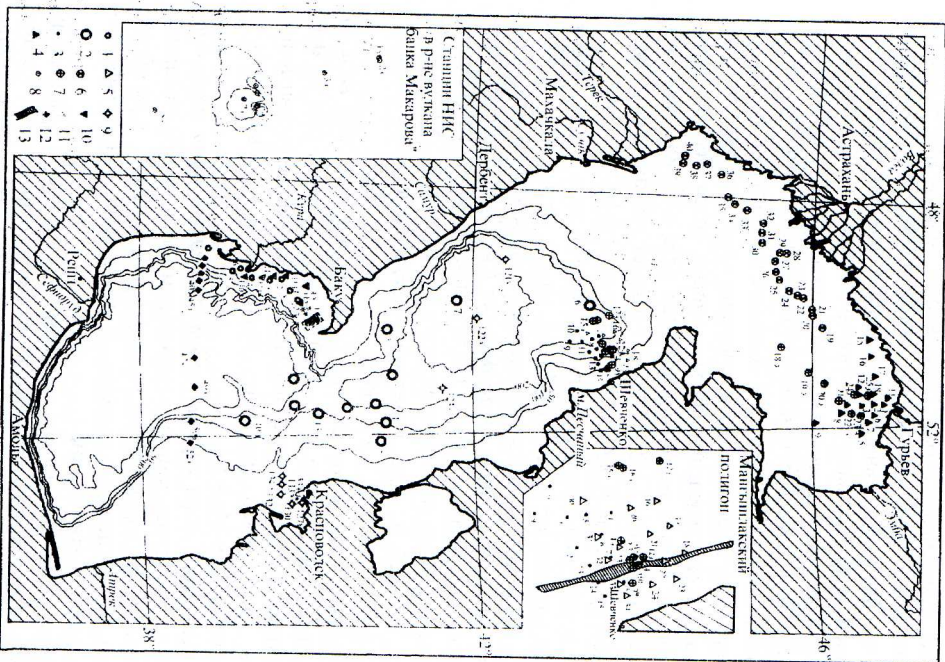


Рис. 12. Схема расположения станций в Каспийском море

- 1 - 1967 г., с. 1-8.
- «Г.С.-58»: 2 - 1971-1972 гг., с. 1-13.
- НИС «Поиск»: 3 - 1975 г., Мантышлакский полигон.
- с. 1-15. НИС «Тонск»: 4 - 1976 г., с. 1-18.
- НИС «Кожин»: 5 - 1976 г., с. 1-6-34.
- НИС «Г.С.-58»: 6 - 1977 г., с. 1-9-40.
- НИС «Алма-Ата»: 7 - 1979 г., с. 1-2-253.
- НИС «Эксперимент»: 8 - станции 1-3-83 в районе вулкана «Байкал Макарова» (врезка кад.: 9 - 1981 г. (июль), ст. 121-134). НИС «Эксперимент»: 10 - 1981 г., октябрь, ст. 110-115). ст. 110-113).
- совпадают с расположением скважины б/с «Судмалис»: 11 - морские скважины 1977 г., с. 1-3.
- бур./судно «Киргиз»: 12 - ст. 40-53.
- НИС «Эксперимент»: 1983 г., 13 - линия глубинного разлома

В этих работах представлена информация по сотням проб. Всего по приближенной оценке было изучено около 1000 каспийских проб. В данной главе рассмотрены наиболее важные результаты проведенных исследований.

Общая характеристика водоема

Каспийское море является уникальным водоемом, утратившим связь с Мировым океаном, но сохранившим все основные черты морского бассейна. Оно занимает крупную тетрагенную депрессию, пересекающую различные геоструктурные элементы - от платформенных областей на севере и востоке до горноскладчатых областей на юге и юго-западе моря [Геологическое строение..., 1976].

По характеру рельефа Каспийское море отчетливо разделяется на три части: мелководную равнину Северного Каспия, асимметричную котловину Среднего Каспия и глубоководную котловину Южного Каспия. Невысокий Мантышлакский порог отделяет Средний Каспий от северной мелководной части. Котловины Среднего и Южного Каспия разделяет Апшеронский порог. Самая северная, точнее, СВ часть Каспия, приурочена к Русской докембрийской платформе и южной части Прикаспийской впадины, в разрезе которой присутствует мощная соленосная толща нижнепермского возраста, изобилует соляными куполами. Характерной особенностью Южно-Каспийской впадины является наличие многочисленных грязезвязых вулканов. Многие районы Каспийского моря отличаются повышенной нефтегазоносностью. Впадина Среднего Каспия по ряду геологических и геоморфологических особенностей является подобием (в миниатюре) океанических котловин [Геологическое строение..., 1976; Лебедев, Кулакова, 1983].

Уровень Каспийского моря по данным 80-х гг. был на 28 м ниже уровня Мирового океана. В плейстоцене - голоцене, включая и сравнительно недавнее историческое время, он испытывал многочисленные колебания, связанные с климатическими изменениями, вариациями наземного и подземного стока. Наибольшие глубины моря, обнаруженные в Южно-Каспийской впадине, немногим превышают 1000 м. Максимальная глубина Среднего Каспия 788 м. Весь Северный Каспий находится в зоне шельфа, который в Каспийском море ограничен глубинами 100 м. Большая часть Северного Каспия имеет глубины менее 10-20 м. Материковый склон в Среднем Каспии ограничен глубинами 500-600 м, в Южном Каспии - 700-750 м [Добровольский, Заплатин, 1982; Каспийское море..., 1969, 1986].

Средняя соленость Каспийского моря - 12,8 г/кг, что соответствует содержанию Cl - 5,37 г/кг [Алекси, 1966]. Разветвление Каспийского моря с Черноморским бассейном произошло по некоторым данным, около 10 тыс. лет тому назад [Донные отложения Каспийского моря изучали С. В. Бруевич [Бруевич, Виноградова, 1949], О. К. Леопольд [Каспийское море, 1969], Л. И. Лебедев, Е. Г. Маев [Лебедев и др., 1973; Геологическое строение..., 1976], Ю. Л. Хрусталева [1978] и многие другие].

Колонками обычно удается вскрыть отложения новокаспийского и хвалынского тоярусов. Отложения, связанные с новокаспийской трансгрессией, содержат карбонатные и терригенные осадки. Верхнехвалынский отложения, подстилающие новокаспийские, представлены в верхней части разреза регрессивным мантышлакским горизонтом, который существенно отличается от выше- и нижележащих отложений. Это в основном грубозернистые буровато-коричневые осадки с пониженной карбонатностью, более низким содержанием ОВ и своеобразной текстурой. В них повышено относительно количество терригенного материала. Многие колонки имеют кавернозную текстуру в связи с наличием газов и газовых гидратов.

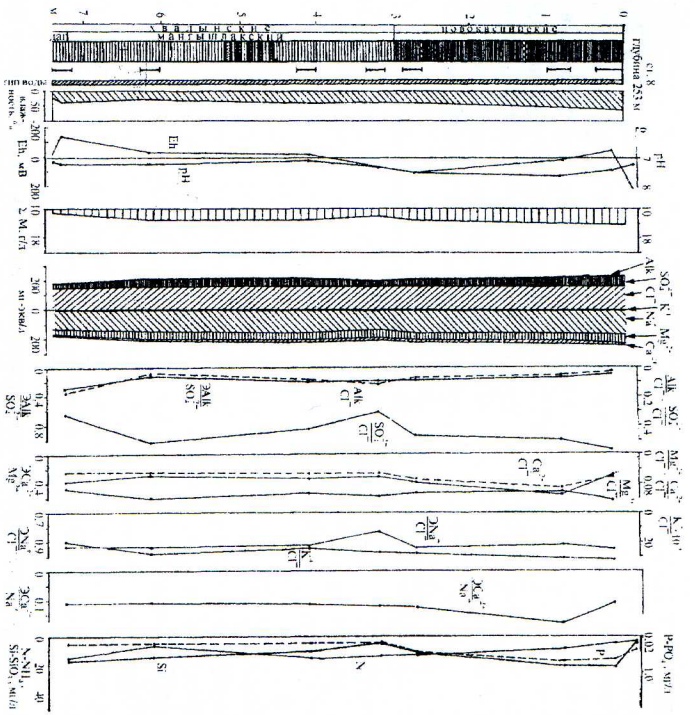


Рис. 14. Химический состав иловых вод и ионные отношения в колонке донных отложений Каспийского моря на ст. 8. (Южный склон Среднего Каспия).

При общем осолонении бассейна заметно усиление роли ионов терригенного стока и ослабление влияния компонентов, связанных с водами "нагееокеана", прежде всего Cl и Na. В результате в некоторых колонках обнаружены редкие случаи, когда вертикальное распределение хлора и суммарной минерализации не совпадают и даже обнаруживают противоположную тенденцию. При сравнении средних относительных концентраций (отношений к хлору) главных ионов иловых вод Каспия с иловыми водами Черного моря наблюдается превышение по Mg приблизительно в 2 раза, по Ca в 3 раза, по SO_4 в 4 раза. Это приводит к росту снизу вверх в колонках величин отношения $\Sigma M/Cl$ от 1,8 до 2,5. В распределении Ca наблюдается прямая связь с SO_4 и обратная — с Alk (рис. 15).

В верхней части рисунка выделяются аномальные пробы из Северного Каспия (над соляными куполами) и Мангышлакского полигона (над разломом).

Закономерности изменения химического состава поровых вод. Захороненных в толще донных отложений Каспийского моря, исследовались и на больших глубинах. - в основном по материалам, отобранным в ЮЗ части моря в районе Бакинского архипелага. В 1977 г. на НИС "Бакуви" и б/с "Киргиз" были проведены комплексные геолого-геохимические исследования на банке Макарова (структура Бахар), в которых участвовали сотрудники МГУ, ИГиРИ и ГИН АЗСР. Был изучен макросостав 37 проб поровых вод из трех скважин глубиной от 60 до 110 м. Общий диапазон изменения Cl = 5,0–5,9 г/л, ΣM = 10,1–12,8 г/л. В поровых водах проявлен процесс **обратной метаморфизации**, который привел к появлению на многих горизонтах воды сульфатно-натриевого по/типа сульфатного типа.

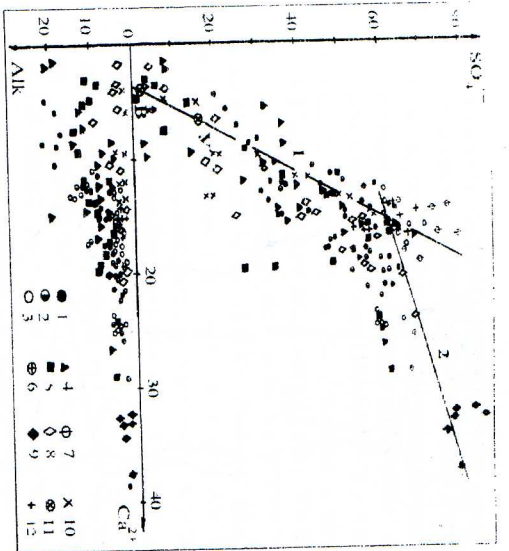


Рис. 15. График зависимости содержания кальция от содержания сульфатов и щелочности в иловых и придонных водах Каспийского моря (мг-экв/л)

Исследования поровых вод были продолжены в 1981 г., когда пробурили 4 скважины (110-113) близ устья р. Куры и к северу от него (рис. 12).

Примерное постоянство, или понижение хлорности и ΣM поровых вод в скважинах из приустьевой зоны сохранилось до глубин 10–30 м в осадках. Далее в осадках новокаспийских отложений минерализация начала повышаться, а затем обнаружилась резкий скачок в верхней части хвалышских отложений. При этом содержание Cl и ΣM возросло в 1,5–2,5 раза, SO_4 в 6–30 раз, Ca в 4–7 раз, Mg в 2–3 раза. Щелочность в основном понижалась (см. рис. 16).

Такие изменения обусловлены, по всей вероятности, частичным выщелачиванием окислением осадков при Мангышлакской регрессии, когда уровень моря мог опускаться на 30 м ниже современного, что при глубинах моря в местах бурения скважин от 9 до 15 м должно было привести к осушению дна моря. Содержание Cl в новокаспийских отложениях составляло 5,3–9,5 и ΣM 9,9–19,4 г/л, в верхнекаспийских 7,7–18,7 и 20,6–32,6 г/л соответственно. В скв. 110 на глубине 55–110 м минерализация уменьшается до 8 г/л (Cl до 3 г/л).

В скв. 111, на некотором расстоянии от устья, наблюдалось меньшее опреснение. В скв. 112, отстоявшей еще дальше от устья, скачок минерализации от 12,6 до 21,6 г/л встречен на глубине 24 м, а наибольшая минерализация 27 г/л обнаружена на гор. 38–45 м. В скв. 113, пробуренной на наименьшей глубине (9 м) и в наибольшем удалении к северу от устья реки, обнаружена наибольшая минерализация — 32,6 г/л в хвалышских отложениях на глубине 85–95 м. Ниже, до 110 м, ΣM понижается. Отношение $\Sigma M/Cl$ — 1,7–2,7 и достигает максимальных величин в сульфатно-натриевых водах, метаморфизированных в обратном направлении (скв. 110), а также в придонной и иловой воде верхних горизонтов на ст. 110 и 111, подверженных в наибольшей степени процессу опреснения от р. Куры.

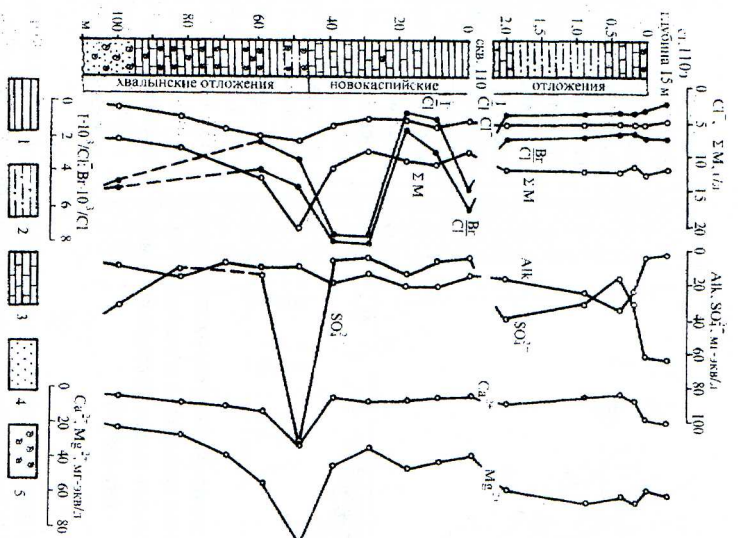


Рис. 16. Состав поровых вод в колонке и скважине ЮЗ Каспия на ст. 110. Распределение элементов (ионов) в колонке (верхняя часть рисунка) и скважине (нижняя часть рисунка). 1 — серый глинистый ил; 2 — серовато-бурый глинистый ил; 3 — карбонатно-глинистый ил; 4 — песок; 5 — ракушечник.

В колонках и верхних горизонтах скв. 110, 111, 112 активизировалась сульфатредукция. Но в скв. 113 развился Са-Mg обмен (Ca/Mg до 0,7), что привело к повышению вод хлор-кальциевого типа. В поровых водах этих скважин встречаются высокие концентрации Вг — до 94 мг/л и I — до 49 мг/л. Среднее значение для хвалыньских (мангышлакских) отложений $Br \cdot 10^3/Cl = 8$, а в воде Каспийского моря — 1,4. Это связано с субаральными обстановкой в отложениях и минерализацией ОВ. Был проведен анализ материалов В.В.Лушкиной [1963], Б.И.Жижченко [1984], П.Н.Кутрина и др. [1979], полученных при изучении поровых вод в более глубоких скважинах ЮЗ части Каспийского моря. Установлено, что снижение их ΣМ может продолжаться до глубин 110–180 м, достигая минимума в 5–6 г/л. Пониженные концентрации связаны с трансгрессивными отложениями хвалыньского яруса. В более глубоких горизонтах отложений наблюдается рост ΣМ поровых вод до максимальной величины 104 г/л ($Cl = 70,4$ г/л) в скважине Бугла — море на глубине чуть более 1600 м в отложениях продуктивной свиты акачальского яруса и до 139 г/л на глубине 600 м в скважине на Адлгинской структуре Вакинского архипелага.

Значительные изменения ΣМ иловых вод и концентраций отдельных элементов связаны с *эпигентическими процессами*. Помимо описанных выше, наблюдались аномалии, вызванные колебаниями уровня моря в Краснооводском заливе

на ЮВ побережье Каспия (удвоение ΣМ в 2 м колонках при палеорессивях). На широтном профиле в Ю. Каспии из 10 станций (глуб. моря от 20 до 920 м), наруду с обычным понижением ΣМ с глубиной по колонкам, на двух станциях (43а, 45а, см. табл. 1) выявлено *эпигентическое вулканизма*, которое привнесло к удвоению Cl. ΣМ и 5–10-кратному росту концентраций Sr в 2-м колонках с глубиной.

Аномалии, обусловленные тектоническими причинами, были выявлены и изучены на *Мангышлакском полигоне* Среднего Каспия в зоне глубинного разлома.

Крупные исследования на шельфе и континентальном склоне Ю. Мангышлака начаты в 1975 г. на НИС «Поиск» совместно с ИИРГИ, включая широкий комплекс геохимических и геофизических наблюдений. Цель исследований — разробота поисковых критериев для выявления нефтегазовых проявлений на морском шельфе. Важная особенность района — наличие глубинного разлома субширотного простирания. В этом районе, названном «Мангышлакским полигоном», были заложены 3 фашиальных профили из 15 станций, каждый из которых пересекает зону глубинного разлома (см. рис. 12). На станциях были отобраны колонки донных отложений длиной до 5–7 м, в которых детально исследовали литологический и химический состав осадков, ОВ, газовый и химический состав иловых вод.

В большинстве колонок вне зоны разлома наблюдалось понижение ΣМ и Cl иловой воды сверху вниз (фоновая закономерность). На этих станциях концентрации Cl изменялись от 5,4 до 4,8 г/л, ΣМ — от 14 до 11 г/л. На границе с придонной водой отмечен небольшой положительный градиент, не превышавший 0,15 г/л по Cl и 0,5 г/л по ΣМ. В зоне разлома (ст. 3, 4, 8, 15) наблюдалось аномальное распределение хлора и других ионов. Наибольшая аномалия была отмечена на ст. 3. Здесь градиент Cl на трассе вода-дно составил 0,9 г/л, а по ΣМ — 2 г/л. Концентрация Cl возросла сверху вниз от 5,4 г/л в придонной воде до 7,6 г/л в иловой воде на глубине 4,5 м. Рост ΣМ составил 13,3–16,9 г/л. Подобные закономерности отмечены на других станциях в зоне разлома, но с меньшими градиентами. Кроме Cl было повышено количество Mg, Na, K, SO₄, NH₄, Si, тяжелых УВГ, STU/CH₄. Кальций образует полосу аномалий по периферии зоны разлома. Наши исследования здесь на НИС «ГТ-58» и «Эксперимент» подтвердили прежние результаты. Другой тип аномалий обусловлен активизацией *биогеогенного процесса* (рис. 17).

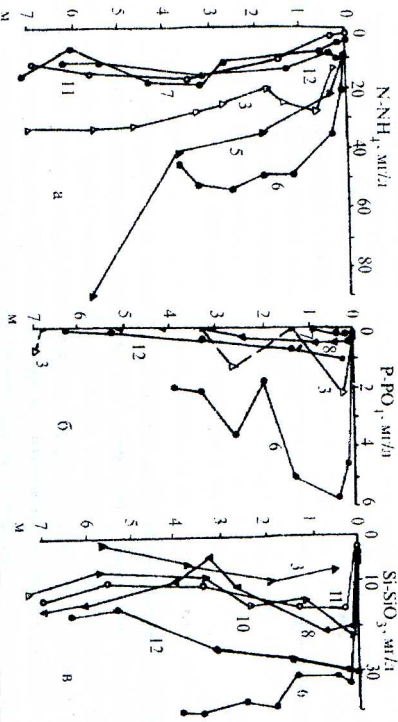


Рис. 17. Биогенные элементы в иловых водах из колонок Средн. и Ю. Каспия а - аммонийный азот; б - фосфор; в - кремний; цифры — номера станций

В этом отношении особенно выделяется колонка со ст. 6/72 на севере Среднего Каспия в зоне локального апвеллинга (см. рис. 12 и табл. 1). Здесь при активной сульфатредукции были обнаружены очень высокие концентрации биогенных компонентов и микроэлементов: Alk до 64 мг-экв/л, N-NH₄ – до 55 мг/л, Si – до 40 мг/л, P – до 7,7 мг/л, I – до 40 мг/л, B – до 6,5 мг/л, Br – до 35 мг/л. Максимальные отношения B, I, Br/Cl · 10⁻³ = 1,2; 8; 6,6. Значительные концентрации биогенных элементов были выявлены и на юге Среднего Каспия. В 7 м колонках широтного профиля на южных склонах Дербентской котловины концентрации N-NH₄ достигали 30–34 мг/л, иногда – до 40 и более мг/л. Здесь встречены и высокие концентрации йода, которые в нижних горизонтах колонок достигали 22–30 мг/л. Содержание фосфора здесь не превышало 3 мг/л, а Si – 16 мг/л.

В ЮЗ части Мангышлакского полигона активно проявлены *сульфатредукция*, накопление биогенных элементов и микроэлементов, особенно N, Si, I, B. В целом процессы редукции сульфатов, накопления компонентов растворенного органического вещества и биогенных элементов при минерализации ОВ широко развиты в иловых водах Каспийского моря. Содержания N-NH₄ обычно увеличивается с глубиной в толще осадков. Кремний и фосфор обогащают преимущественно верхние горизонты новокаспийских отложений (см. рис 17).

Поскольку иловые воды Каспия обогащены сульфатами Ca и Mg по сравнению с черноморской и океанской водой, особенно в аномальных зонах Северного и Среднего Каспия, в них хорошо развита первая стадия *прямой метаморфизации* вод, связанная с редукцией и потерей сульфатов Ca и Mg (рис. 18).

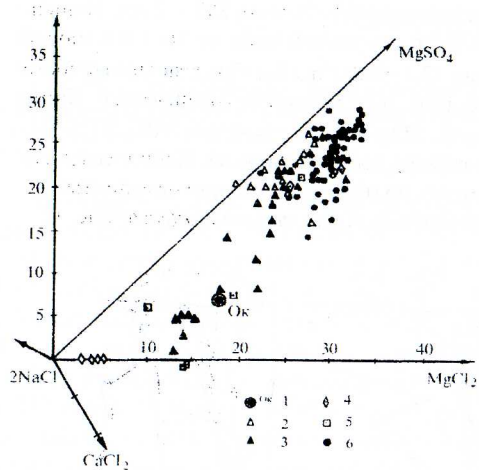


Рис. 18. Диаграмма химического состава иловых вод Каспийского моря

1 – фигуративная точка воды океана; 2 – слабо измененные иловые воды с проявлением метаморфизации в обратном направлении; 3–5 – иловые воды, метаморфизированные в прямом направлении: 3 – под влиянием сульфатредукции; 4 – то же при аномальном развитии процесса с формированием бессульфатных вод (ст. 6/72); 5 – то же с переходом воды в Cl-Ca тип (ст. 1/71); 6 – иловые воды Мангышлакского полигона.

Обратная метаморфизация иловых и поровых вод, чаще при их опреснении и активизации биогенного процесса, наблюдалась в колонках и скважинах юго-западной части Каспия и других районов. Появление воды хлоридного (Cl-Ca) типа в 4 скважинах Бакинского архипелага и в одной из колонок на юго-западном континентальном склоне Дербентской котловины обусловлено вариациями солености, связанными с регрессивно-трансгрессивным развитием бассейна, эпигенетическим осолонением поровых вод и другими аномальными процессами в донных отложениях.

Изучение северных морей начато нами в 60-х гг., когда были отобраны пробы осадков Баренцева моря на УНС "Батайск" в 1962 г. Наряду с анализом макроостава иловых вод вместе с В.М.Овсянниковым под руководством О.В.Пишкиной, мы исследовали формы бора в системе осадок-иловая вода [Гурский, 1968, 1970].

Материал для изучения иловых вод Белого моря собран на г/с "В.Альбанов" в 1978 г. Основные задачи были связаны с реконструкциями палеосолности, палеогидрохимии и палеогеографии водоема. Всего изучено 84 пробы иловой, придонной, поверхностной воды на 32 станциях в Белом море и 28 проб на 10 станциях в Баренцевом море (рис. 19 А, Б). Результаты представлены в ряде публикаций [Гурский, 1981, 1985а, 1988, 2001а,б,в, 2004].

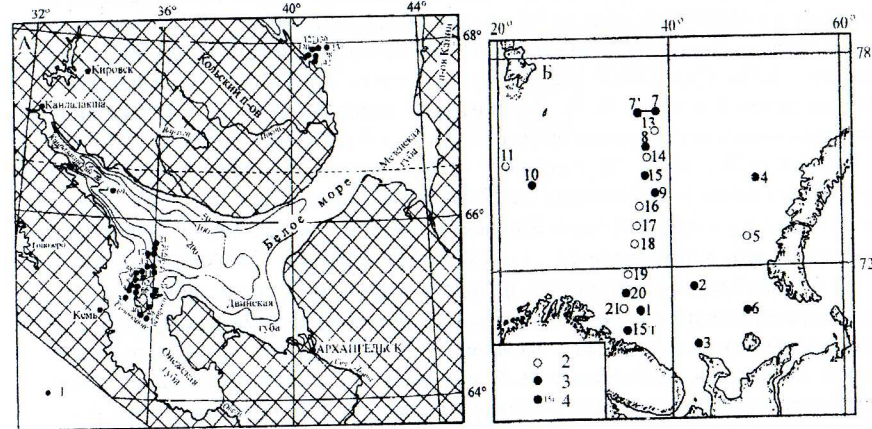


Рис. 19. Схемы расположения станций в Белом (А) и Баренцевом (Б) морях 1 – станции НИС "Валериян Альбанов", 1978 г., 2 – геологические станции, 3 – станции, на которых изучены иловые воды, 4 – станция Н.В.Тажесвой [1962].

Материал по Баренцевому морю рассмотрен для сравнения, как своеобразный океанский фон, поскольку основная цель работы связана с изучением внутренних морей. Данные по составу иловых вод Баренцева, Карского и других морей Северного Ледовитого океана можно найти во многих публикациях Л.Г.Павловой [Павлова, 1982, 1987, 1988, 2001а,б; Матишов, Павлова, 1987, 1990, 1999].

Общая характеристика водоемов

Белое море – одно из самых небольших внутренних морей, его площадь равна 90 тыс. км². Средняя глубина – 67 м, наибольшая – 350 м во внешней части Кандалакшского залива и Бассейне (центральная часть моря). Северная узкая часть моря (Горло) и расширенная, открытая к северу часть (Воронка) мелководны, что затрудняет водообмен с Баренцевым морем. Котловина Белого моря отделена от Баренцева моря на выходе из Горла подводным порогом глубиной 20–40 м. При общем циклоническом направлении вдольбереговых течений, вокруг Соловецких островов существует противоположно направленное течение. По соотношению между главными ионами беломорская вода близка к океанской.

Баренцево море – одно из крупнейших морей Северного Ледовитого океана. Его площадь – 1 млн. 424 тыс. км². На ЮЗ глубины достигают 600 м, средняя глубина – 222 м. Соленость вод близка к океанской [Добровольский, Залогин, 1982].

Формирование осадков в Белом море в поздне-последниковое время определялось сменой ледниково-морской и морской стадий осадконакопления. Вначале на дне котловины образовались мощные толщи глинистых осадков, а по ее периферии – алевритово-глинистых. В дальнейшем эта толща была перекрыта фациально более пестрой пачкой морских осадков. Вокруг Соловецких островов интенсивные приливно-отливные течения способствовали накоплению хорошо отсортированных осадков в виде линз и прослоев, заполняющих эрозионные ложбины. Для нижней пачки характерно накопление Fe, Mn, Ti, в осадках верхней пачки повышено содержание C_{орг.}, SiO_{2аут.}, CaCO₃. В северных частях моря – в Горле, Воронке накапливались ледниково-морские отложения, представленные тонкими алевритами и песками без фауны [Медведев, Невеский, 1975].

Средняя карбонатность глинистых и алевритово-глинистых илов 3,6%, максимальная – 5,2%. Содержание C_{орг.} в верхних слоях 1,5-2,2%, с уменьшением до глубины около 3 м на 30-50%. Верхние слои иловых вод и осадков обогащены растворенными и аутигенными формами Mn, Fe и P [Волков и др., 2003].

В рейсе 1978 г. на г/с "В. Альбанов" собран материал на трех участках Белого моря: на полигоне у Соловецких островов и к северу от них (ст. 3-48, глубины моря 21–283 м), в средней части Кандалакшского залива (ст. 69, глубина 89 м) и на севере Белого моря (Воронка) – ст. 120–142 с глубинами 184–207 м (рис. 19 А).

На большей части Соловецкого полигона встречены позднеледниковые отложения, представленные бурами до 2–7 см и зеленовато-серыми в остальной части разреза алевритовыми глинами и песчанистыми илами. В южной части полигона в осадках появляется грубообломочный материал. На севере преобладают глинистые более пластичные осадки голоценового возраста. В Кандалакшском заливе наблюдается переслаивание алевритовых глин, до 360 см представленных современными, а ниже – до 530 см – позднеледниковыми отложениями. На станциях в Воронке верхние 10–20 см представлены зеленовато-серым алевритом и песком, а ниже до 1,5 м – коричневатосерыми глинами и алевритовыми глинами.

В изученных колонках Баренцева моря встречены ледниковые и голоценовые отложения, сложенные окисленными и слабо восстановленными песчанистыми и глинистыми илами. Содержание глинистой фракции от 20 до 80%. Карбонатность от 0,5 до 4,2% CaCO₃, C_{орг.} от 0,34 до 2,67% по результатам анализа 25 проб.

Химический состав иловых и придонных вод. Величины pH и Eh

В отложениях Белого моря установлены колебания pH в интервале 6,8–7,8 и Eh в широком диапазоне от –324 до +523 мВ. Наиболее высокий ок.-в. потенциал и понижение pH наблюдались в верхних горизонтах окисленных буровато-коричневых осадков ледникового происхождения, обычно при размыве отложений и наличии гидроокислов Mn и Fe. Самый низкий потенциал, ниже –300 мВ при слабом росте pH наблюдался в ледниковых отложениях – плотных моренных песчанистых глинах. В голоценовых осадках при сульфатредукции Eh ≈ –200 ± 50 мВ с общим повышением pH. В колонках Eh обычно понижается с глубиной, а pH после резкого падения на границе вода–дно медленно повышается. В придонной воде Баренцева моря pH = 7,55–8,27, в иловой воде – 6,34–7,53 с тенденцией к повышению сверху вниз по колонкам.

Суммарная минерализация иловых вод по сравнению с придонной водой в южной и центральной частях Белого моря слегка понижена, а в северной части моря – повышена. Интервал колебаний ΣМ в придонной воде – 27,4–34,5 г/л (до 33,9 г/кг), а в иловой воде – 25,6–35,4 г/л (до 34,5 г/кг). Наибольшие изменения ΣМ и содержания Cl в иловых водах наблюдались в голоценовых осадках с отчетливо выраженным повышением ΣМ, концентраций Cl, Na и Mg снизу вверх по колонкам, что отражает процесс осолонения бассейна и усиление влияния солевых компонентов океанской воды (рис. 20, 21).

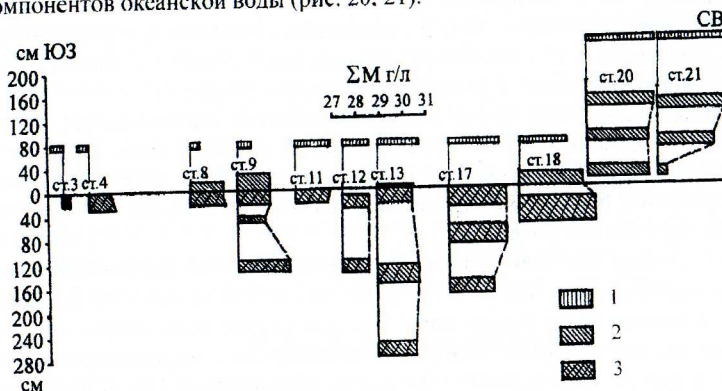


Рис. 20. Изменение ΣМ иловых вод Белого моря на профиле от ст. 3 до ст. 21. Отсчет ΣМ на каждой станции – от 27 г/л (вертикальные линии); 1 – придонная вода; 2, 3 – иловые воды: 2 – из голоценовых отложений; 3 – из плейстоценовых отложений

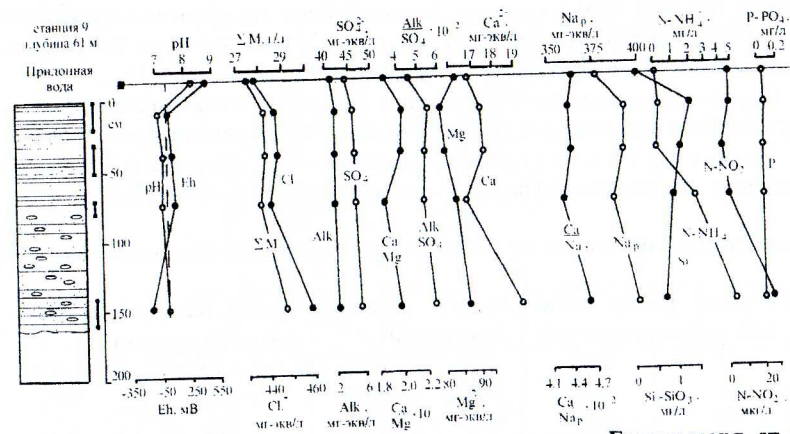


Рис. 21. Состав иловых вод и ионные отношения в осадках Белого моря, ст. 9

Наиболее высокая ΣМ наблюдалась в верхних слоях голоценовых осадков на севере моря и в самых глубоководных колонках в его ЮЗ части (до 30 г/л).

В Баренцевом море соленость придонных вод 34,13–34,38‰, иловых вод – 34,08–40,97 г/кг. Самая низкая ΣМ встречена в ЮВ части моря, севернее мыса Канин Нос, повышенная ΣМ (до 38 г/кг) в ЮЗ части моря в Нордкапском желобе.

Пониженные величины ΣМ отмечены в позднеледниковых отложениях и на контакте с ними в основании голоцена. Рост ΣМ иловых вод до 30 и более г/л встречен в ледниковых и наиболее ранних по возрасту моренных отложениях, представленных плотными суховатыми глинами с грубообломочным материалом.

Подобная, но еще более резко выраженная закономерность проявилась и в ледниковых отложениях Баренцева моря, где в основании одной из колонок на возвышенности Персея встречена аномально высокая соленость – 41‰, что почти на 5‰ больше, чем в вышележащем горизонте (см. табл. 1). Появление экстремальных величин солености (ΣМ) в ледниковых отложениях, с отклонениями в сторону увеличения или уменьшения концентраций, связаны с различными стадиями дегляциации ледника и развития криогенного процесса.

Редукция сульфатов проявлена в позднеледниковых и современных глинистых и алевроитово-глинистых отложениях на Соловецком полигоне (см. ст. 20, табл. 1). Наблюдалась она и в Кандалякшском заливе (ст. 69). На севере Белого моря редукция сульфатов была слабо выражена лишь в одной колонке, а в отложениях Баренцева моря она не обнаружена.

Другая сторона биогенного процесса, связанная с минерализацией ОВ, проявилась в накоплении N-NH₄ до 20 мг/л, N-NO₂ до 0,03 мг/л, P – до 3,5 мг/л, Si – до 2 мг/л в иловых водах Белого моря. В целом иловые воды Белого моря содержат невысокие концентрации биогенных компонентов с неравномерным распределением и ростом на отдельных горизонтах, обогащенных ОВ. В вертикальном профиле отложений прослеживается накопление N-NH₄ с глубиной и появление локальных максимумов в нижних слоях отдельных колонок.

На большинстве станций Белого моря отмечен отрицательный градиент концентраций магния на границе с придонной водой и понижение его содержания с глубиной в отложениях, что отражает процесс осолонения бассейна и усиление притока морской воды в голоцене. В ряде случаев эти процессы сопровождалось ростом с глубиной содержания кальция и Ca/Mg в иловой воде, что указывает на наличие Ca-Mg обмена в системе осадок-иловая вода (см. табл. 1).

Результаты корреляционного анализа данных по составу иловых вод Белого моря выявили высокий уровень корреляции между главными ионами макросостава. Для Na и Mg связь с Cl близка к 1, а для Ca и SO₄ она равна 0,7–0,8. Эти взаимосвязи подтверждаются и результатами факторного анализа (табл. 4).

Таблица 4.

Факторный анализ данных по иловым водам Белого моря (факторные нагрузки)

Первый фактор (селевой, седиментогенный)		Второй фактор (биогенный)		Третий фактор (вертикальной изменчивости)	
Cl ⁻	0,97	Alk	0,94	Глуб. в колонке	0,89
Na ⁺	0,96	P-PO ₄	0,93	N-NH ₄	0,73
Mg ²⁺	0,94	SO ₄ ²⁻	-0,69	Alk	0,34
Ca ²⁺	0,84	Si	0,61	SO ₄ ²⁻	-0,31
SO ₄ ²⁻	0,67	N-NH ₄	0,51		
Si	-0,59				

Все главные ионы, кроме HCO₃⁻ (Alk) и Si с отрицательным знаком, отражают влияние 1-го седиментогенного фактора, который описывает эволюцию химического состава вод в бассейне Белого моря. На него приходится 48% дисперсии

признаков, характеризующих химический состав иловых вод. II-й – биогенный фактор связан с сульфатредукцией и преобразованием ОВ (33% суммарной дисперсии). Он включает Alk, P, SO₄, Si, N-NH₄. III-й фактор отражает рост с глубиной по колонке N-NH₄ и обратную взаимосвязь Alk и SO₄ (16,6% дисперсии.).

Аналогичные результаты, – преобладание седиментогенного и биогенного факторов, – были получены нами и при факторном анализе данных по химическому составу иловых вод Черного и Каспийского морей [Гурский, Крупнов, 1985].

Все пробы воды Белого и Баренцева морей (наддонной, иловой) относятся к сульфатно-магниевого подтипу вод. Анализ данных с помощью диаграммы свидетельствует о близости большинства точек к составу воды океана и о слабом развитии процесса прямой метаморфизации, обусловленном сульфатредукцией. В придонной воде и верхних горизонтах иловых вод повышено относительное содержание MgCl₂, что отражает эволюцию бассейна Белого моря в голоцене. Указанные явления могут быть связаны также с вариациями температуры сезонного характера и работой «криогенного насоса», который регулярно подставляет рассолы вымораживания, обогащенные хлористым магнием, на дно Белого моря. При эпигенетическом опреснении иловых вод возможно относительное повышение в них Na₂SO₄, что отражает развитие процесса обратной метаморфизации.

Глава 8. Балтийское море

К изучению Балтийского моря мы приступили в 1977–81 гг. и продолжили работы в 1985–88 гг., исследуя материалы, собранные в рейсах НИС "Проф. Добрынин", "Шельф", «Рудольф Самойлович» и др. (рис. 22).

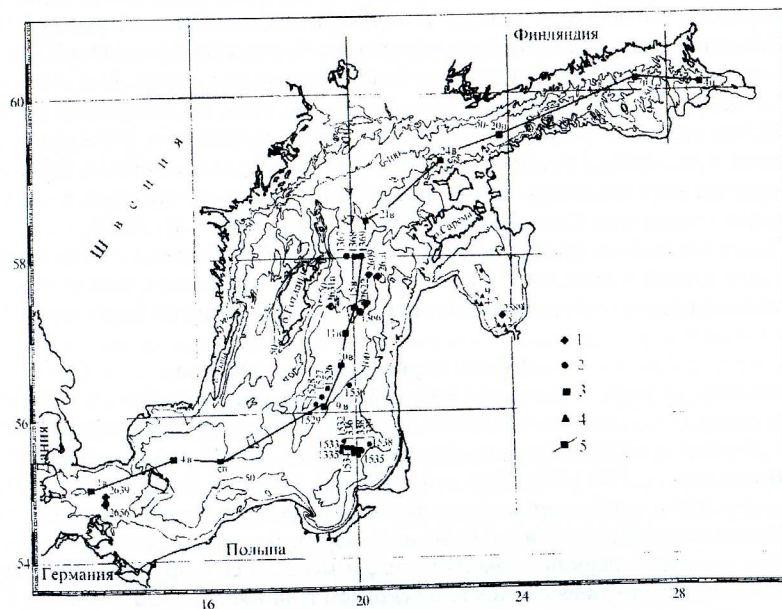


Рис. 22. Расположение станций в Балтийском море

1 – НИС "Акад. Курчагов", 1978 г., 2 – НИС "Шельф", 1985 г., 40 рейс и 1986 г., 47 рейс; 3 – "Р. Самойлович", 1987 г.; 4 – ст. в Рижском заливе, 1987–88 г.г.; 5 – линия профиля

Исследования в Балтийском море проводились сотрудниками Института океанологии под руководством В.Е.Артемяева и В.В.Гордеева. В рейсах участвовали сотрудники и студенты кафедры геохимии. Отдельные результаты их отражены, помимо курсовых, дипломных работ и отчетов, в ряде публикаций [Артемьев, Горшков, 1982; Артемьев, 1993; Валяшко, Гурский и др., 1985].

Летом 1985 г. в 40-м рейсе НИС "Шельф" были отобраны пробы из колонок донных отложений на 9 станциях: в ЮВ части шельфа у г. Клайпеды (ст. 1335–1339), в Готландской впадине и впадине Форё (ст. 1366–1369). По этим материалам исследовано 38 проб иловой и 6 проб придонной воды. Изучены главные ионы, определено содержание бора, аммония и нитратов, выполнены измерения pH и Eh. Основные анализы проведены на кафедре геохимии МГУ, часть их продублирована в ЛитНИГРИ (г. Вильнюс). Сходимость хорошая. В Институте геологии Эстонии было выполнено определение $\delta^{18}\text{O}$. Результаты этих исследований опубликованы в работах [Гурский и др., 1987, 1988в,г; Gursky et al., 2002].

Летом 1986 г. в 47 рейсе НИС "Шельф" отобраны пробы на 10 станциях в центральной части моря (ст. 1526–1530) и на Клайпедском полигоне (ст. 1532–1538).

В рейсе НИС "Рудольф Самойлович" в 1987 г. на "вековом" профиле Копенгаген–Ленинград на 12 станциях отобраны 35 проб донных отложений (рис. 22). По материалам 1986–87 гг. в твердой и жидкой фазах было сделано примерно по 50 элементоопределений на 63 горизонтах из 18 колонок донных отложений Балтийского моря. Значительная часть анализов была выполнена нашим студентом-дипломником Г.П.Пантелеевым в ГЕОХИ с использованием методов ИСП и ААС. (Результаты приведены в приложении в монографии). Анализ макросостава иловых вод и Br проводился также на кафедре геохимии МГУ обычными методами.

В 1987–88 гг. на НИС "Шельф" и маломерных судах Рижской морской геолого-съёмочной партии был отобран материал на 9 станциях в южной и ЮЗ частях Рижского залива (29 проб иловой и 8 проб придонной воды). Был исследован также макросостав 48 проб иловой и придонной воды по материалам 47 рейса НИС "Шельф". Эти результаты отражены в ряде публикаций [Шевченко, 1988; Гурский и др., 1988г; Гурский, Шевченко, 1989; Gursky et al., 1990а,б]. Обобщение материалов по Гданьскому заливу Балтийского моря представлено в одном из разделов монографии *Geology of the Gdansk Basin* [Gursky et al., 2002].

Всего в общей сложности в Балтийском море изучен химический состав более 200 проб иловой и придонной воды на 46 станциях. Кроме того, выполнены определения широкого спектра микроэлементов в жидкой и твердой фазах осадков.

Общая характеристика водоема

Балтийское море – внутренний бассейн платформенного типа. С Атлантическим океаном его связывают Датские проливы и Северное море. Занимает обширную депрессию в СЗ части докембрийской Вост.-Европейской платформы [Осадкообразование... 1981]. Площадь – 419000 км². Средняя глубина – 51 м, максимальная – 470 м в Ландсортском желобе: преобладают глубины от 20 до 150 м.

Ограниченный водообмен с Северным морем, большой речной сток обуславливают низкую соленость и закономерные изменения ее в пространстве и времени. На поверхности моря соленость в основном понижается с ЮЗ на север и СВ от 11‰ у Датских проливов до 7–8‰ в центральной части моря, 2–5‰ в Финском заливе. Соленость глубинных вод меняется от 21‰ в ЮЗ части моря до 10–16‰ в

центральной его части. Температура воды у дна – 4,5–12°. Основные направления течений циклонические. [Алекин, 1966; Добровольский, Залогин, 1982].

Состав балтийской воды по соотношению основных ионов близок к океанскому, но отличается несколько повышенным содержанием Са, Alk и пониженным – Na. Эти различия ослабевают от берегов к центру моря и с глубиной. Отмечаются резкое уменьшение содержания кислорода от 60–70 м и низкие концентрации от 80–100 м до дна. Периодически мощный приток соленых вод через проливы способствует обновлению глубинных вод Балтики, что ведет к ослаблению застойных явлений и исчезновению H₂S в глубинных водах Борнхольмской и Готландской впадин [Емельянов, 1998]. Воды Балтийского моря богаты Si, связанным с речным стоком. Содержание других биогенных компонентов невелико. C_{орг} = 4–6 мг/л. Величины pH балтийской воды – 7,8–8,3, во впадинах – до 7,1 [Алекин, 1966].

По результатам изучения длинных колонок (до 10–15 м) А.И.Блажчишин [1998] и Е.М.Емельянов [Emelyanov, 1995] нашли в отложениях среднего плейстоцена озерные пески и алевроиты с растительными остатками, подводные сутлинки. Позднеледниковые ленточные отложения верхнего плейстоцена представлены глинами с прослоями алевроита. Они содержат значительное количество СаСО₃ (8–30%). Выше ленточных глин залегают гомогенные глины Иольдиевого моря – коричневатобурые терригенные осадки с микроленточной, полосчатой текстурой. Их мощность достигает 2–3 м. Выше залегают гидротроилитовые глины и глинистые илы Анцилового озера мощностью 2–4 м. Верхняя часть разреза представлена средне-, верхнеголоценовыми и современными илами, заполняющими средние части впадин. Илы содержат ОВ, H₂S и другие газы. Часто они окрашены в темные тона: от зеленовато-серого до черного и отличаются более грубозернистым составом по сравнению с подстилающим горизонтом.

В пробах донных осадков из колонок длиной до 3–4 м, отобранных в 47 рейсе НИС "Шельф" и на профиле Копенгаген–Санкт-Петербург с глубин моря от 36 до 234 м в основном встречены пелитоморфные глины, глинистые и алевроитово-глинистые илы, как восстановленные, так и окисленные. Влажность осадков 21–79%, величины Eh – от –200 до +370 мВ. pH от 6,6 до 7,8. Пониженные значения Eh часто наблюдаются в самых верхних слоях, сложенных пелитовыми и алевроитопелитовыми илами с запахом H₂S. Повышенные Eh были в коричневых глинах, нередко содержащих Fe-Mg конкреции и песчано-гравийный материал, а также в верхних горизонтах мелководных колонок из подзон размыва отложений.

Результаты изучения химического состава иловых вод и осадков

При изучении жидкой и твердой фаз в донных отложениях Балтийского моря методом ИСП и других методов исследовалось примерно 50 различных макро- и микроэлементов. Наибольшие концентрации MnO (около 7%), C_{орг}, S_{тип} встречены в верхних горизонтах восстановленных (Eh ≈ –200 мВ) осадков Готландской впадины. В восстановленных илах также повышены концентрации Fe, Ti, Pb, V, Zn, Cu, Ni, Na, K. Ледниковые глины обогащены Fe, Са, К, Со, Сг, особенно Ba и Sr по сравнению с морскими голоценовыми отложениями, но содержат пониженные количества Mn, P, Pb, V, Zn, Zr, Cu. Данные по изотопии серы отражают развитие редукционного процесса, свидетельствуя об утяжелении изотопного состава $\delta^{34}\text{S}_{тип}$ вниз по колонкам. Диапазон изменений $\delta^{34}\text{S}_{тип}$ от –44,5 до –7,1‰. В иловой воде изучено распределение по районам и типам отложений Mn, Fe, Zn, Cu, Cd, Ba, Sr, Mo и других элементов и рассчитаны их средние концентрации.

Наблюдается 3–5-кратное понижение концентраций хлора и ΣM придонных и иловых вод с ЮЗ на СВ от Датских проливов и Арконской впадины до приустьевых зон Даугавы и Невы в Рижском и Финском заливах. Колебания Cl и ΣM в центральном районе и на Клайпедском полигоне в ЮВ части моря (Гданьский бассейн) в основном не превышают 2–4%. В региональном плане наблюдается связь Cl и ΣM с глубиной моря из центральных районов. Наибольшая величина их в Готландской впадине на глубине 240 м – 7,0 и 12,7 г/л в придонной воде, 7,1 и 12,4 г/л в верхних горизонтах иловой воды. С уменьшением глубины Cl и ΣM понижаются в ряду: Готландская впадина – впадина Форё – центральный район – Клайпедский полигон, где они достигают минимальных величин на прибрежных и мелководных станциях (4,4 и 8,3 г/л в придонной и 4,8 и 8,5 г/л в иловой воде при глубинах 70–80 м). Наименьшие концентрации в Рижском и Финском заливах.

Основные изменения в вертикальном профиле донных отложений заключаются в повышении Cl и ΣM иловых вод примерно до глубины 1–2 м, выраженном более резко в верхних слоях, с постепенной стабилизацией, а затем понижением в более глубоких горизонтах отложений, вплоть до глубин 9–11 м, о чем свидетельствуют также данные отечественных и зарубежных исследователей, полученные для более длинных колонок [Шишкина и др., 1981]. Эти изменения отражают гидрохимическую эволюцию Балтийского моря в плейстоцене и голоцене, указывая, в частности, на преобладание в последний период голоценовой истории процессов опреснения. В иловых водах открытого моря отношение $\Sigma M/Cl = 1,7–1,9$.

Распределение Cl и ΣM в Рижском заливе имеет более сложный характер. Здесь в анцил-иольдиевых отложениях и в моренных суглинках содержание $Cl = 3,5–3,8$ г/л, $\Sigma M = 6,6–7,3$ г/л; в современных илах $Cl = 3,2–3,7$ г/л, $\Sigma M = 6,3–7,9$ г/л, $\Sigma M/Cl = 1,8–2,0$ для большинства проб, за исключением аномальных случаев.

Резкая активизация биогенного процесса в верхних горизонтах на некоторых станциях Рижского залива вызывает повышение ΣM до 9,3–9,8 г/л, рост $\Sigma M/Cl$ до 2,2–2,9 и повышение градиентов ΣM на границе с придонной водой до $+2,5 \div +3,8$ г/л. Наиболее вероятная причина этих аномалий – антропогенные загрязнения. Как следствие, наблюдается обратная метаморфизация, которая приводит к появлению иловых вод SO_4 -Na подтипа и карбонатного типа (рис. 23).

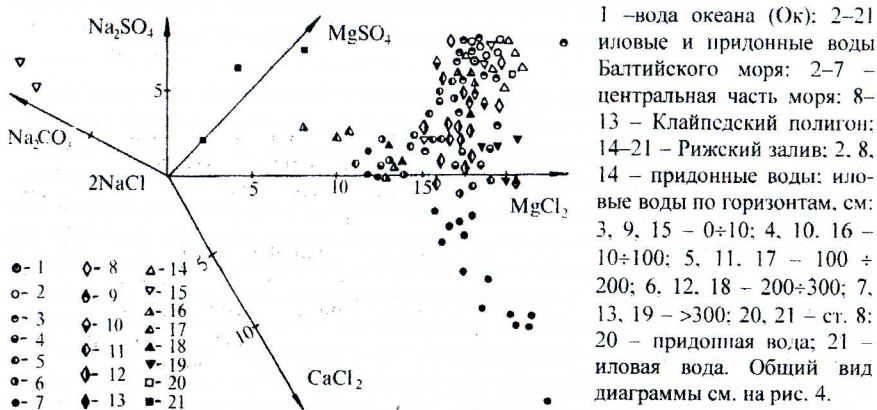


Рис. 23. Диаграмма химического состава иловых вод Балтийского моря

Помимо аномалий биохимического характера, в юго-западной части Рижского залива на ст. 8 выявлена аномалия, связанная с субмаринной разгрузкой пресных вод в районе Талсинского разлома. Наряду с резким понижением хлорности (0,7–0,3 г/л) и ΣM иловых вод (1,8–1,0 г/л) и уменьшением их к низу, здесь наблюдается рост отношений $\Sigma M/Cl$ до 3,2, Br/Cl в 2–2,5 раза и F/Cl в 7–19 раз по сравнению с фоновыми величинами, а также облегчение изотопного состава кислорода иловой воды до $\delta^{18}O = -10,4\text{‰}$. Это соответствует особенностям состава неглубоко залегающего здесь аруклоаско-аматского водоносного комплекса ($D_{2-3ar-am}$).

В отложениях центральных районов моря, в Готландской впадине (ст. 1366, табл. 1) и на ЮВ Клайпедского полигона отчетливо выражен процесс редукции сульфатов. Наиболее активно он протекает в верхних горизонтах отложений, быстро затухая в нижележащих слоях, что является характерной особенностью Балтийского моря. Это подтверждается изменением величин соответствующих ионных отношений: SO_4/Cl , Alk/Cl , Alk/SO_4 . В ЮВ части Клайпедского полигона и в Рижском заливе сульфатредукция ярко выражена на горизонте 0–5 см, во впадинах Готландской и Форё – до 20–50 см, на центральном профиле – до 50–100 см. Однако на большей части Клайпедского полигона, за исключением прибрежных юго-восточных станций, редукция сульфатов проявлена слабо. В придонных водах Клайпедского полигона прослеживается зависимость величин pH и Eh от содержания растворенного кислорода. Иногда в колонках на ок.-в. барьере при окислении H_2S возникают вторичные максимумы SO_4 .

Важнейшая закономерность в Балтийском море связана с накоплением кальция в иловой воде при углублении в толщу донных отложений. Повышение концентраций Ca прослеживается до глубин 9–11 м. Обычно этот процесс сопровождается более слабо выраженным понижением содержаний Mg , затем Na , что указывает на развитие катионного обмена. В колонках наблюдается рост соответствующих отношений: Ca/Cl , Ca/Mg и др. (см. табл. 1). Основные причины поступления Ca в жидкую фазу связаны с растворением при голоценовой трансгрессии моря отложившихся ранее в озерном бассейне аутигенных карбонатов кальция. Это сопровождалось охлаждением морской воды на контакте с ледниковыми отложениями, диффузией ее в осадки и смещением карбонатного равновесия.

При активной редукции сульфатов содержание Ca может понижаться в верхних горизонтах колонок. Термодинамический расчет состояния карбонатной системы показал, что содержание Ca в большинстве проб иловой воды Балтийского моря ниже предела насыщения вод $CaCO_3$. Поведение кальция определяет дальнейшее развитие катионного обмена. Распределение катионов в длинных колонках и анализ диаграммы природных вод показывают, что на начальных этапах прямой метаморфизации преобладает обмен Ca на Mg , затем – Ca на Na иловой воды, которые постепенно замещают Ca в твердой фазе осадка.

Изучение закономерностей формирования химического состава иловых вод Балтийского моря в толще донных отложений выявило развитие процессов метаморфизации вплоть до появления новых химических типов вод – карбонатного и хлоридного (рис. 23). Эти процессы вызваны эпигенетическими причинами: обратная метаморфизация – вторичным опреснением и резкой активизацией биогенного процесса под влиянием антропогенных загрязнений; прямая – осолонением водоема при трансгрессии моря и растворением карбонатов, диффузией и катионным обменом с накоплением Ca в иловой воде. Вместе с тем большинство проб иловой воды и все пробы придонной воды сохраняют свою принадлежность к

сульфатно-магниевого подтипу вод сульфатного типа. Первый этап прямой метаморфизации связан с потерей сульфат-иона при редукции. Второй этап отражает процесс накопления Са при формировании вод Cl-Са типа. Однако ряд проб иловой воды из Рижского залива и Арконской впадины, потерявших основное количество сульфатов, на втором этапе преобразования испытали обратную метаморфизацию с повышением относительных количеств Na в иловой воде. Аномальные пробы воды из Рижского залива при эпигенетическом опреснении перешли в SO₄-Na подтип, а при антропогенном загрязнении – в карбонатный тип вод.

Факторный анализ данных по составу иловых вод открытой части Балтийского моря выявил, как и в Белом море, преобладающую роль седиментогенного фактора, связанного с эволюцией солевого состава вод бассейна седиментации (табл. 5).

Таблица 5.

Результаты факторного анализа данных по составу иловых вод Балтийского моря

Ионы и др. показатели	Центральный район (n = 32)			Клайпедский полигон (n = 25)		
	N фактора (% дисперсии)					
	I (58%)	II (22%)	III (10%)	I (33%)	II (22%)	III (17%)
Cl	0,97	0,14	0,17	0,06	0,88	0,36
SO ₄	0,07	-0,96	0,06	0,04	0,69	0,04
Alk	0,57	0,78	0,04	0,21	0,08	0,06
Na	0,98	0,11	0,16	-0,11	0,95	0,21
K	0,92	0,09	-0,01	0,83	0,18	0,25
Ca	0,16	0,09	0,96	0,31	0,21	0,60
Mg	0,96	0,21	-0,01	0,01	0,79	-0,52
Еh	-0,38	-0,68	0,03	-0,86	0,10	-0,24
Глуб. гориз.	0,03	0,80	0,37	0,21	0,11	0,94

Сильнее он проявился в центральном районе моря (I-й фактор), слабее – на Клайпедском полигоне (II-й фактор). Важное значение имеют биогенный фактор, обусловленный сульфатредукцией, и фактор, соответствующий накоплению кальция в иловой воде. Они закономерно связаны с глубиной горизонта в колонке. На Клайпедском полигоне был выявлен также фактор, отражающий накопление калия в иловой воде восстановленных осадков (I-й фактор). Он связан с процессом подводного выветривания калийсодержащих минералов.

При изучении биогенных элементов и микроэлементов было обнаружено, что наряду с обычным накоплением аммонийного азота в колонках с глубиной, наблюдались случаи резкого обогащения им верхних горизонтов. Это, как и усиление здесь сульфатредукции, свидетельствует об активной минерализации ОВ в отложениях среднего и позднего голоцена, часто содержащих сапропелевые илы. Активность биогенного процесса отражается и на распределении в иловых водах нитратов, йода, брома, фтора и бора. Вертикальное распределение бора напоминает закономерности его поведения, выявленные нами ранее в Черном море.

Величины δ¹⁸O в иловых водах Балтийского моря колеблются от -10,4 до -4,3‰. Среднее содержание δ¹⁸O в иловых водах Рижского залива составляет -7,5‰, Клайпедского полигона -5,4‰, в северной группе станций в районе впадины Форё -4,9‰, в Готландской впадине -4,3‰. Полученные данные свидетельствуют об утяжелении изотопного состава кислорода с увеличением глубины моря и солёности иловых вод.

Геохимия литогидросферы внутренних морей. Том 2. Иловые воды Красного и Средиземного морей. Зоны эстуариев. Закономерности формирования и классификация литогидросферы

Завершая изложение материалов по первому тому монографии «Геохимия литогидросферы внутренних морей», который и является основным предметом диссертационной работы, автор считает целесообразным привести краткое резюме второго тома монографии с тем же названием. В нем сведены воедино материалы по Средиземному, Красному морям и результаты изучения устьевых зон внутренних морей, а также дано теоретическое обоснование фашиально-генетической классификации поровых вод и общей классификации литогидросферы. Новые региональные материалы служат дополнительным подтверждением основных закономерностей формирования химического состава вод морской литогидросферы, выявленных и описанных в первом томе.

Результаты этих исследований достаточно полно отражены в специальных публикациях автора в реферируемых журналах и других отечественных и зарубежных изданиях. Это касается и доказательств фашиально-генетической классификации иловых-поровых вод и общей классификации литогидросферы.

Второй том монографии объемом 52 п.л. включает предисловие, 6 глав (с 9-й по 14-ю) и заключение. Список литературы содержит свыше 400 наименований. В региональных главах приведены результаты 7 экспедиций в Средиземное и Красное моря. Изучен химический состав иловых вод (главные ионы, биогенные компоненты, микроэлементы, рН, Еh) в Лионском заливе и заливе Сидра, в Лигурийском, Тирренском, Ионическом морях. Детальные исследования проведены в районах Восточного Средиземноморья: на Критском полигоне, в Левантийском желобе, на конусе выноса реки Нил, на полигоне у острова Кипр.

Получены данные по химическому составу иловых вод и рассолов во впадинах Тиро, Кретеус, Беннок, Атлантис-2, Кебриг, ряда малоизученных и неизвестных ранее впадин. Изучены рассолы, отобранные на вершинах подводных гор и грязевых вулканов. Получен интересный материал о влиянии современного вулканизма (Этна, Стромболи) на состав иловых вод Ионического и Тирренского морей. Изучены закономерности распределения в системе осадков – иловая вода – рассол и выявлены генетические особенности солевых и рудных компонентов в рифтовой зоне Красного моря. С помощью диаграммы природных вод найдены различия между рассолами выщелачивания и маточными рассолами из различных районов Средиземного моря и прослежены закономерности формирования хлор-кальциевых рассолов во впадинах Красного моря. Проведен генетический анализ данных по составу поровых вод Средиземного и Красного морей по материалам бурения.

В 11-й главе приведены обширные материалы по составу придонных, иловых вод и осадков из приустьевых зон внутренних морей (зона смешения река – море). Выделены зоны открытых и закрытых эстуариев. Здесь содержится информация по приустьевым зонам Дуная, Днепра, Риони, Кубани, Дона, Волги, Урала, Куры, Даугавы, Невы, Нила и других рек внутренних морей. Часть этих данных была приведена и в первом томе монографии. Среди закрытых эстуариев особое внимание уделено результатам многолетних наблюдений в Днепро-Бугском лимане Черного моря, где с 1978 по 1990 г. выполнено 6 сезонных съёмов.

Изучены динамика химического обмена, сезонные и многолетние вариации в Днепро-Бугском лимане и других эстуариях закрытого и открытого типов. Наряду с закономерностями метаморфизации химического состава иловых вод в особых

условиях зон смещения. дана оценка уровня антропогенных загрязнений в приустьевых зонах, рассмотрены закономерности их эволюции в пространстве и во времени. Предложены способы картографирования загрязнений по интегральным признакам. Показана опасность загрязнений вторичного характера биогенными соединениями и металлами, которые связаны с возможным поступлением их в водоём из донных отложений и иловой воды.

Третья, заключительная часть монографии посвящена обобщению фациальных и генетических закономерностей формирования химического состава вод морской литогидросферы. Она включает три главы. В 12-й главе описаны фациально-зональные отличия химического состава иловых вод. Проводится сравнительный анализ особенностей иловых вод из зон шельфа, крутого и пологого континентального склона, зон морской пелагиали, зон тектонической активности во внутренних морях. В 13-й главе рассмотрены генетические особенности химического состава иловых вод. Исследуются различные процессы и факторы, которые находят отражение в составе иловых вод при седиментации, диагенезе и эпигенезе донных отложений. При рассмотрении климатических воздействий на химический состав иловых вод привлечены дополнительные материалы, полученные автором в Атлантическом, Тихом, Индийском и Северном Ледовитом океанах.

14-я глава посвящена фациально-генетической классификации иловых и поровых вод. На основе различных методов математической статистики приведены доказательства различий между зонами и подзонами по составу иловых вод и обосновано выделение других таксонов [Гурский, Крупнов, 1985, Гурский, 1981, 1985, 2000]. Здесь же дана классификация литогидросферы. Приводится анализ материалов по изучению процессов метаморфизации, как современной, так и ископаемой литогидросферы. С этой целью было выполнено обобщение результатов глубоководного бурения в океане и проведено их сопоставление с исследованиями во внутренних морях и материалами по изучению подземных вод на континенте [Валяшко, Гурский, Гричук, 1979, 1981, 1985].

Показано, что наряду с постоянством состава поровых вод в пелагиали океанов, вплоть до отложений верхней юры (за исключением рифтовых областей и приостровных районов) в приконтинентальных фациально-генетических областях океана и во внутренних морях наблюдается закономерное изменение состава захороненных вод с резким преобладанием процесса прямой метоморфизации, приводящего к формированию вод хлоридного (хлор-кальциевого) типа.

Результаты этих исследований подтвердили основные фациальные и генетические закономерности формирования химического состава иловых и поровых вод, выявленные при изучении внутренних морей, и позволили показать их глобальный характер. Дополнительная информация по составу иловых вод пресноводных континентальных водоемов была получена нами в Норило-Пясинской водной системе. Все это было положено в основу разработанной автором классификации литогидросферы [Гурский, 2000] (рис. 24).

В заключительной главе монографии содержится также раздел, посвященный описанию возможностей использования предложенной классификации и данных по составу иловых вод для решения задач прикладного характера при комплексном изучении донных отложений. Выявлены критерии отличия глубинных и седиментогенных аномалий. На конкретных примерах показаны возможности использования разработанной методологии в различных областях: при поисках нефти и газа, для выявления аномалий различного характера, для индикации антропогенных загрязнений, в экологической геохимии.

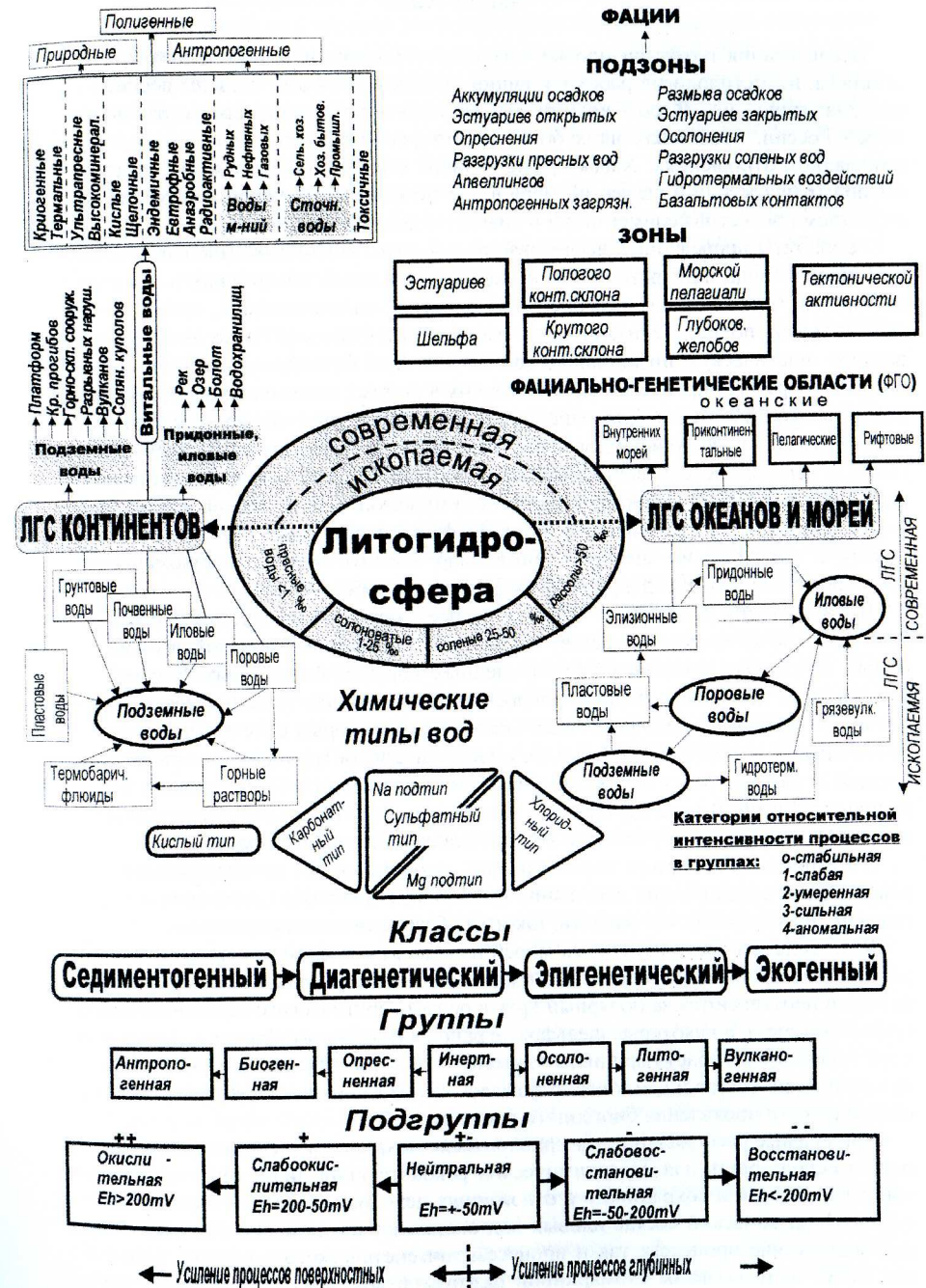


Рис. 24. Состав литогидросферы

Заключение

Исследования геохимии иловых вод имеют давнюю историю, однако ни результаты, ни методология работ по данной проблеме не были сведены воедино и систематизированы. В особенности это касается внутренних, или пограничных морей России, представляющих большой интерес как в теоретическом, так и в прикладном отношении. Характерные отличия этих бассейнов связаны с частой сменой трансгрессий и регрессий моря в позднечетвертичное время и с активным развитием процессов седиментации и диагенеза донных отложений.

Результаты проведенных исследований показали, что многокомпонентный состав иловой воды при разнообразии свойств отдельных химических элементов, или ионов, чувствительно реагирует на развитие диагенетических, эпигенетических и других постседиментационных изменений и благодаря этому может нести важную генетическую информацию как об эволюции бассейна седиментации, так и о разнообразных процессах, происходящих в донных отложениях на различных этапах их формирования. Для решения генетических вопросов, наряду с ионными отношениями, успешно использовались различные методы математической статистики, в первую очередь факторный анализ, а также физико-химическая диаграмма природных вод, позволяющая оценить химический тип и степень метаморфизации иловой воды. Применение методов фашиальных профилей и полигонов, наряду с генетическим анализом, позволило выявить важные закономерности формирования иловых вод в различных фашиальных обстановках.

В диссертации содержится обобщение представительных материалов (около 2500 проб) по химическому составу жидкой фазы отложений - морской литогидросферы, собранных автором в многочисленных морских экспедициях. Результаты основаны на детальном анализе макросостава, биогенных компонентов, микроэлементов иловой и придонной воды, исследование которых сочеталось с литолого-геохимическим изучением осадков, иногда - анализом группового состава ОВ в жидкой и твердой фазах отложений, изучением состава газов и массовыми измерениями pH и Eh. В ряде случаев был исследован состав изотопов кислорода иловой воды и определен абсолютный возраст осадков по радиоуглероду.

В Каспийском и Черном морях изучены закономерности метаморфизации поровых вод из сравнительно небольших (до 110 м) и довольно глубоких (1-1.6 км) скважин, пробуренных как нашими, так и зарубежными исследователями.

Хотя большая часть изученных морей находится в гумидном климате - в умеренном и северном его проявлениях, однако отдельные районы Белого и Баренцева морей простираются за полярный круг в область арктического ледово-морского седиментогенеза, а некоторые шельфовые районы Восточного Каспия и Лзовского моря попадают во власть аридного климата. Эти климатические отличия влияют на химический состав иловых вод, отражаясь как на вариациях солености, так и на интенсивности проявления биогенного процесса (табл. 1).

При анализе региональных материалов было показано, что состав поровых вод можно использовать для палеохимических реконструкций лишь при относительной стабильности и сохранности в отложениях исходной седиментогенной обстановки. На химический состав иловых вод оказывают влияние как разнообразные диагенетические процессы, так и процессы эпигенетического характера. Последние могут быть вызваны субмаринной разгрузкой вод разной солености, вулканизмом, колебаниями уровня моря, лавинной седиментацией. Те и другие отражаются на развитии прямой и обратной метаморфизации иловых вод.

Результаты исследований показали, что главное направление преобразования химического состава вод морской литогидросферы связано с прямой метаморфизацией захороненной в отложениях морской воды и формированием вод хлор-кальциевого типа. Локальное проявление обратной метаморфизации ограничено в пространстве и времени. Обычно она обусловлена грязевым вулканизмом, субмаринной разгрузкой, или притоком пресных вод и активизацией биогенного процесса, особенно при антропогенных загрязнениях.

Из-за большого объема региональных материалов не все они вошли в первый том монографии. Материалы по Средиземному, Красному морям и приустьевым зонам внутренних морей включены во второй ее том, находящийся в печати. В этом томе приводится также более полное обоснование фашиально-генетической классификации поровых вод и общей классификации литогидросферы. В нем описан и опыт практического применения результатов проведенного исследования для решения задач прикладного характера.

Представленная к защите монография может быть полезной при проведении исследований по океанологии, геохимии, экологии, палеогеографии, литологии, стратиграфии, гидрогеологии во внутренних морях. Приведенную в книге информацию можно использовать как дополнительный справочный материал для практических целей: при оценке перспектив нефтегазоносности, для ряда рыбопромысловых задач, при мониторинге природных объектов. Методические рекомендации и конкретные сведения по регионам могут послужить в качестве опорных данных при планировании дальнейших исследований во внутренних морях.

Подводя итог работе, вспомним настоятельный призыв В.И.Вернадского - горячего сторонника и главного инициатора исследований по геохимии иловых вод - о необходимости получения новых количественных данных по составу морской и океанической иловой воды. Хотелось бы выразить надежду, что большой фактический материал по химическому составу иловых вод внутренних морей, который был собран и систематизирован в книге, послужит хотя бы отдаленным откликом на этот призыв великого ученого.

Список основных публикаций по теме диссертации (соавторы в скобках)

1. Закономерности формирования химического состава иловых вод Черного моря. Химико-океанологич. исслед. М.: Наука, 1977. С. 67-84. (Валяшко М.Г.).
2. О направлении развития химического состава поровых вод в донных отложениях морей и океанов // Литол. и полезн. ископ. 1979. № 4. С. 43-63. (Валяшко М.Г., Гричук Д.В.).
3. О типах катионного обмена в системе осадок-иловая вода в связи с процессами метаморфизации иловых вод // Литол. и полезн. ископ. 1981. № 2. С. 3-10. (Левшенко Т.В.).
4. Иловые воды морей и океанов и процессы формирования их химического состава // Закономерности формирования химического состава природных вод. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1981. С. 32-64.
5. Фашиально-генетическая зональность иловых вод // Литология и полезные ископаемые. 1985. № 6. С. 41-57. (Крупнов И.И.).
6. Геохимия процессов формирования химического состава поровых вод морских отложений и их классификация // Геохимия природных вод. Л.: Гидрометеоиздат. 1985. С. 242-252.

7. Chemical composition of the interstitial water in bottom sediments of Tyrrhenian Sea (Western Mediterranean): Diagenetic processes // *Sci. mar.* 1990. 54(3). P. 249-255. (Nasr S.M.).

8. Interstitial waters of the Southeastern Baltic Sea Sediments: major ions // *Communications in Sci. Develop. research.* Alexandria. Vol. 30. 1990a. P. 167-185. (El-Deek M.S., Moussa A.A.).

9. Changes in Interstitial waters Chemistry of Sediment cores from the Gulf of Riga // *Comm. in Sci. Develop. research.* Alexandria. Vol. 30. 1990b. P. 153-166. (El-Deek M.S., Moussa A.A.).

10. Сероводородсодержащие рассолы и высокоминерализованные иловые воды во впадинах Средиземного моря // *Докл. АН СССР*, 1990, т. 312, N 1, С. 201-205. (Конюхов А.И., Бурлин Ю.К.).

11. Химический состав и происхождение высокоминерализованных иловых вод и рассолов Восточного Средиземноморья // *Океанология*, 1991. Т. 31. Вып. 3. С. 421-429.

12-13. Генетические особенности современной литогидросферы Красного моря. Статья 1. Химический состав иловых вод, рассолов, осадков // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геол.* 1991. № 2. С. 61-79, Статья 2. Генетический анализ материалов // *Там же*. 1991. № 3. С. 58-70.

14. Рассолы Красного моря. Гл. 7 // *Красное море*. С.-Пб. Гидрометеоздат. 1992. С. 156-190. (Маслов А.Ф.).

15. Подводные грязевые вулканы в зоне столкновения Африканской плиты с Эгейской вулканической дугой // *Докл. РАН. Геол.* 1993. Т. 333. N. 3. С. 344-347. (Конюхов А.И.).

16. От химии грунтовых растворов к познанию процессов в современной литогидросфере // *Химия морей и океанов*. М.: Наука. 1995. С. 349-363.

17. Коллоидные формы органического вещества в морских, иловых водах и рассолах Средиземного моря // *Геохимия*. 1996. №. 10. С. 976-984. (Горникова О.М., Конюхов А.И.).

18. Проблемы экологической геохимии. Сообщение 2. Состав литогидросферы и методология экогеохимических исследований // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология*. 2000. №. 1. С. 61-69.

19. Процессы формирования химического состава иловых вод в донных отложениях Белого моря // *Седиментологич. процессы и эволюция морских экосистем в условиях морского перигляциала*. Книга 2. Апатиты: КИЦ РАН. 2001. С. 37-45.

20. Diagenesis of bottom sediments and geochemistry of pore waters // *Geology of the Gdansk Basin, Baltic Sea*. Emelyanov E.M. (ed.). Kaliningrad: Yantarny skaz. 2002. P. 302-315. (Emelyanov E.M., Kravtsov V.A.).

21. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Том 1. Методы изучения и процессы формирования химического состава иловых вод в отложениях Черного, Азовского, Каспийского, Белого, Балтийского морей. М. ГЕОС. 2003. 332 с.

22. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Том 2. Иловые воды Красного и Средиземного морей. Зоны эстуариев. Закономерности формирования и классификация литогидросферы. ГЕОС. 2004. (В печати).

23. Особенности химического состава иловых вод Белого моря // *Океанология*. 2004. (В печати).