

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СОВРЕМЕННЫХ
ОСАДКАХ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

Изучение осадков Каспийского моря проводится довольно интенсивно, однако вопросы геохимии отдельных элементов, особенно микроэлементов, до сих пор систематически почти не затронуты, и Каспийское море в этом отношении сильно уступает Черному. Для выявления закономерностей распределения химических элементов на дне нами были организованы комплексные экспедиционные работы, осуществлявшиеся совместно ГИН АН СССР и ИГиРГИ на судне "Поиск"; они охватили современные отложения Среднего и Южного Каспия. Исследование геохимии голоцен-четвертичных осадков Северного Каспия проходило в сотрудничестве с Ростовским университетом.

В течение 1976–1980 гг. сбор фактического материала, характеризующего осадки Каспийского моря, осуществлялся Д. С. Туровским и И.Ю. Лубченко; кроме того, часть материала была любезно предоставлена нам для изучения Л.И. Лебедевым (ИГиРГИ), Ю.П. Хрусталевым (РГУ) и Ю.Г. Гурским (МГУ). В пробах осадков с помощью мокрой химии исследовалось поведение Fe, Mn, Ti, Zr, CO₂, P и C_{org}; количественным спектральным анализом определялось содержание V, Cr, Pb, Cu, Ga, Ge, Co, Ni и Mo. Все анализы проводились в соответствующих лабораториях ГИН АН СССР под руководством Д.Я. Чопорова и при участии И.Ю. Лубченко. Всего было проанализировано свыше 200 проб, характеризующих поверхностный слой осадков Каспия.

Расположение станций, изученных в различных частях Каспийского водоема, показано на рис. 25; эта схема дает представление о детальности геохимических реконструкций в различных частях бассейна. Наиболее равномерно опробованы поверхностные осадки Северного Каспия. Средний и Южный Каспий исследовались фрагментарно. На шельфах детально изучены полигоны, четко проявляющиеся сгущением точек. Глубоководные части моря – Дербентская котловина и Южно-Каспийская впадина – значительно менее детально опробованы.

Напомним, что по вещественному составу в голоцен-четвертичных отложениях Каспийского моря выделяются следующие литологические разновидности: ракушняки, пески, крупно-, мелкоалевритовые и глинистые илы. Осадки, сложенные преимущественно тонким гранулометрическими фракциями (мелкоалевритовые и глинистые разновидности), нередко обогащены тонким карбонатным материалом, и, таким образом, между собственно кластогенными и карбонатными илами имеют место весьма постепенные переходы. Наибольшим распространением среди них пользуются глинистые слабокарбонатные, карбонатно-глинистые и карбонатные илы.

Ракушечники и грубозернистые кластогенные осадки широко представлены в пределах Северного Каспия, а также в области шельфов Среднего и Южного Каспия; глубоководные котловины Среднего и Южного Каспия, наоборот, повсеместно заполнены тонкослоистыми мелкоалеврито-

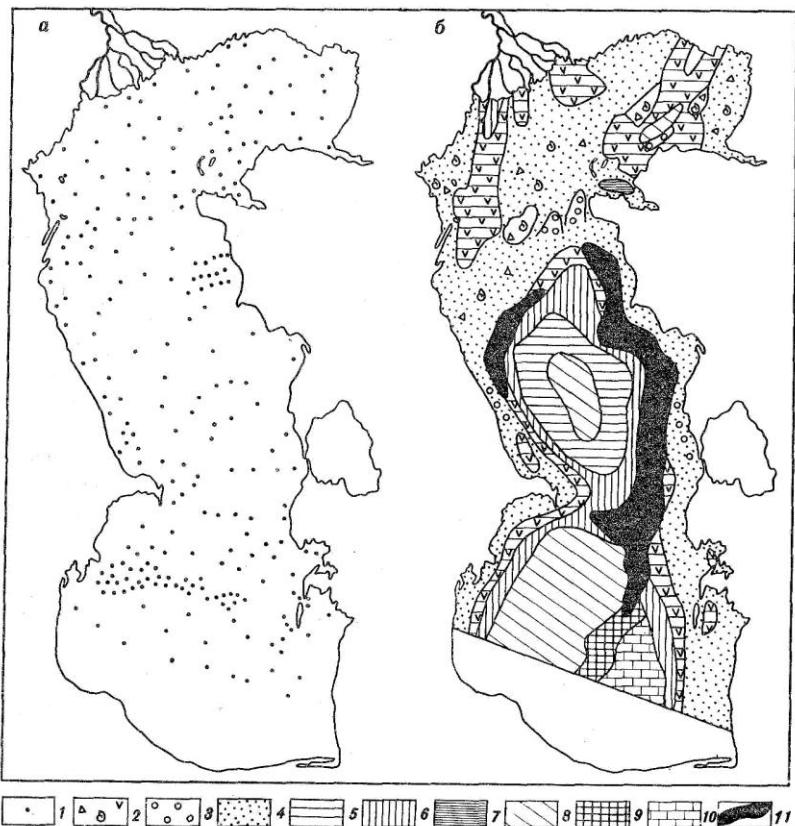


Рис. 25. Фактический материал (а) и распределение основных типов поверхностных осадков (б) Каспийского моря

1 – места отбора проб; 2 – ракушняк; 3 – оолитовый песок; 4 – песок; 5–10 – ил: 5 – крупноалевритовый, 6 – мелкоалевритовый, 7 – глинистый, 8 – слабокарбонатный глинистый, 9 – карбонатно-глинистый, 10 – карбонатный; на рис. 25–28: 11 – области отсутствия современных осадков

выми и глинистыми илами, причем в Южно-Каспийской впадине их карбонатность обычно резко повышена.

В зоне перехода от восточного щельфа к континентальному склону прослеживается узкая полоса, в пределах которой современные осадки либо отсутствуют совсем вследствие интенсивного подводного размыва, либо резко сокращаются в мощности [Лебедев и др., 1973]. Эта зона "нулевой" седиментации начинается в Южном Каспии и через Апшеронский порог протягивается в Средний Каспий, двумя подковообразными изгибами охватывая его с востока. Ее продолжение намечается в западной части Дербентской котловины, где сравнительно недавно отсутствие поверхностных осадков стали связывать с развитием подводных оползней.

Распределение химических элементов различных литологических

типов современных осадков Каспия приведено в табл. 14. Прежде всего, обращает на себя внимание высокая общая карбонатность осадков. Действительно, минимальные средние содержания расчетного CaCO_3 в илах колеблются от 15,74 до 17,66%, достигая максимума при 52,39–63,01%.

Следует подчеркнуть, что карбонатный материал поверхностных осадков Каспийского моря слагается целиком рядом минералов (кальцит, арагонит, магнезиальный кальцит, сидерит и др.) и по природе своей является полигенным; одна часть его в виде взвесей поступает в водоем вместе с речным стоком, береговой абразией и золовыми осадками [Бруевич, Виноградова, 1946; Бруевич, Гудков, 1954], другая формируется за счет истирания ракушняков, тогда как третья, несомненно, образуется в результате непосредственного химического осаждения карбонатов из морской воды [Соловьев, 1956; Маев, Лебедев, 1970]. Различать все эти генетически контрастные части осадков, особенно в глубоководных отложениях бассейна, часто не представляется возможным [Алексина, 1962].

Данные табл. 14 позволяют малые элементы разделить на три группы. К первой группе принадлежат Cr и Zr , их максимальные содержания тяготеют к относительно грубозернистым кластогенным осадкам. Оба элемента в значительных количествах накапливаются в алевритовых разностях илов, что, по всей вероятности, связано с преобладающей размерностью и устойчивостью их минералов-носителей. Можно считать, что Zr в осадках находится преимущественно в виде цирконов, а Cr – в виде пикотита и других хромшпинелидов [Батурина, 1934; Кулакова, 1977].

Вторую группу образуют Fe , Mn , P , Mo , Ga , Ni , Co , Cu , C_{org} и отчасти Pb ; все они отчетливо накапливаются в наиболее тонкозернистых глинистых илах и, по-видимому, не имеют определенных минералов-носителей. Более того, имеются все основания полагать, что повышенные содержания этих элементов могут быть связаны с несколькими минералами сразу. Так, Fe в поверхностных осадках Каспия установлено в виде кластогенного магнетита и титаномагнетита, в форме лимонита и лимотизированных минералов, а также в аутигенных глауконите, сидерите, пирите, хлорите. Возможно, что именно концентрация терригенного магнетита в песках западного щельфа Среднего и Южного Каспия повысила среднее содержание Fe в песках до 2,21% (табл. 15).

В целом, однако, очевидно, что преобладающая масса Fe , да и всех других элементов второй группы в водах Каспийского моря во время формирования осадков находилась в виде тонкой взвеси, сорбировалась на глинистых частицах или увлекалась в осадок в виде металлоорганических соединений, концентрируясь главным образом в пелитовых осадках.

Промежуточное положение между элементами первой и второй групп занимают Ti , V и Ge . Эти элементы, принадлежащие к третьей группе, с одной стороны, ведут себя сходно с Cr , концентрируясь в мелкоалевритовых илах, но, с другой стороны, подобно Fe и Mn накапливаются в глинистых илах.

Геохимическое сходство в поведении Ti , V и Ge , по-видимому, обусловлено тем, что они связаны с одними и теми же минералами-носителями.

Действительно, концентраторами V и Ti являются все титансодержащие минералы – сфен, рутил, ильменит, магнетит и титаномагнетит, в изобилии встречающиеся в тяжелой фракции современных осадков Каспия [Батурина,

Таблица 14
**Содержание химических элементов в основных типах осадков
 Каспийского моря (на натуральный осадок)**

Тип осадка	CaCO ₃	Fe	Mn	Ti	P
Ракушняк	82,75	0,74	0,02	0,05	0,02
Песок	24,89	2,21	0,04	0,20	0,03
Крупноалевритовый ил	30,06	1,49	0,04	0,22	0,04
Мелкоалевритовый ил	15,74	3,41	0,09	0,34	0,07
Слабокарбонатный мелкоалевритовый ил	38,57	2,74	0,13	0,30	0,06
Карбонатный мелкоалевритовый ил	63,01	1,43	0,03	0,15	0,04
Глинистый ил	17,66	3,58	0,10	0,32	0,08
Карбонатно-глинистый ил	39,75	2,58	0,09	0,27	0,06
Карбонатный ил	52,39	1,56	0,04	0,14	0,04

Примечание. CaCO₃, Fe, Mn, Ti, P, C_{опр} – в %, остальные элементы – в 10⁻⁴ %.

Таблица 15
**Содержание химических элементов в осадках поверхностного слоя
 из различных районов Каспийского моря (на бескарбонатное вещество)**

Тип осадка	Район	Fe	Mn	Ti	P	Zr
Песок	1	1,28	0,04	0,22	0,04	612
	2	3,54	0,07	0,36	0,06	259
	3	3,29	0,06	0,37	0,04	231
Крупноалевритовый ил	1	1,62	0,05	0,29	0,06	839
	2	He опр.				
	3	3,95	0,09	0,41	0,06	192
Мелкоалевритовый ил	1	3,11	0,09	0,38	0,04	476
	2	4,26	0,09	0,40	0,07	228
	3	4,69	0,13	0,46	0,09	160
Слабокарбонатный	3	4,46	0,21	0,47	0,10	156
мелкоалевритовый ил						
Карбонатный мелкоалевритовый ил	1	3,23	0,06	0,36	0,10	621
	3	4,37	0,09	0,41	0,11	202
Глинистый ил	1	2,23	0,06	0,35	0,06	506
	2	4,88	0,12	0,32	0,11	149
	3	4,22	0,12	0,41	0,08	124
Карбонатно-глинистый ил	1	2,13	0,05	0,17	0,05	36
	3	4,63	0,16	0,46	0,10	275
Карбонатный ил	1	3,30	0,09	0,28	0,12	430
	3	4,99	0,11	0,42	0,11	211

Примечание. 1 – Северный Каспий; 2 – Средний Каспий; 3 – Южный Каспий; Fe, Mn, Ti, P, C_{опр}, CaCO₃ – в %, остальные элементы – в 10⁻⁴ %.

C _{опр}	Zr	Mo	Ga	Ge	V	Cr	Ni	Co	Cu	Pb
0,21	62	0,5	5	1,0	5	5	13	3	9	12
0,69	384	1,0	8,6	1,2	38	72	20	7	22	28
0,37	461	1,0	14,6	1,5	51	75	27	7,5	25	22
1,27	196	3,8	16,6	1,5	103	78	42	16	41	28
0,99	96	5,5	10,8	1,4	72	49	37	14	50	18
0,64	158	1,3	8,0	1,3	31	28	19	6	21	13
1,68	152	7,6	18	1,6	99	71	48	14	48	23
1,07	142	3,1	10	1,3	58	43	32	12	32	15
0,81	90	1,7	7	1,2	32	24	20	8	23	11

C _{опр}	CaCO ₃	Mo	Ga	Ge	V	Cr	Ni	Co	Cu	Pb
0,23	23,33	0,6	He опр.	He опр.	35	95	23	5	22	He опр.
0,47	17,50	2,2	12	1,4	75	104	30	14	40	45
1,35	46,76	3,6	11	2,1	94	69	34	21	56	22
0,43	34,43	0,8	He опр.	49	111	32	8	29	He опр.	
0,82	19,52	3,0	16	1,6	124	102	47	19	35	31
0,68	21,22	3,2	19	2,0	133	101	56	18	57	27
1,51	10,17	0,9	He опр.	He опр.	103	111	39	16	39	He опр.
1,36	12,3	3,1	18	1,6	127	100	51	18	50	28
1,78	26,31	6,4	23	2,4	134	96	56	20	53	39
1,61	38,57	8,9	10	2,3	117	80	60	23	81	29
1,52	69,07	1,6	He опр.	He опр.	45	58	52	10	52	He опр.
1,91	53,54	5,2	16	2,8	71	88	49	24	60	28
He опр.	11,24	0,6	He опр.	He опр.	90	101	48	4	43	He опр.
2,27	15,05	12,4	15	1,3	119	89	66	18	62	25
2,01	16,50	8,3	13	2,1	119	80	54	18	56	30
0,29	41,20	0,8	He опр.	He опр.	51	37	31	7	8	He опр.
1,94	39,59	5,6	16	2,1	101	74	55	21	58	26
2,21	67,93	1,6	He опр.	He опр.	50	50	50	9	59	He опр.
2,42	64,93	6,3	21	3,4	108	77	60	28	68	31

1934; Лебедев и др., 1973; Кулакова, 1977]. Кроме того, значительная часть этих химических элементов находится в рассеянном состоянии в турмалинах, роговых обманках и гранатах [Малышев, 1957; Холодов, 1968, 1973; Борисенко, 1973].

Ge в рассеянных формах постоянно накапливается в магнетитах, турмалинах и гранатах; кроме того, значительное количество этого элемента присутствует в пироксенах (гиперстен), а иногда в топазах [Жукова, 1964].

Общие исходные формы нахождения химических элементов этой группы порождают тождество в гипергенном распределении. Следует иметь в виду, что часть перечисленных выше минералов-носителей Ti, V и Ge в процессах выветривания является весьма устойчивой (ртуть, турмалин, топаз и др.), тогда как другая часть принадлежит к группе неустойчивых или умеренно устойчивых (пироксены, роговые обманки, некоторые гранаты). В результате воздействия гипергенных факторов та часть элементов промежуточной группы, которая связана с устойчивыми минералами, участвует в процессах механической дифференциации и накапливается в грубых фракциях осадка; другая же часть постепенно высвобождается из разрушающихся минералов-носителей, переходит в раствор, а затем принимает участие в процессах абсорбции и в реакциях с активным органическим веществом, образуя тонкие взвеси, которые склонны накапливаться в затишных участках бассейна совместно с тонкими глинистыми илами.

Анализ данных табл. 14 показывает, что карбонатный материал, присущий в донных осадках Каспийского моря в количествах, достигающих иногда 82,75%, весьма существенно разбавляет процентное содержание других компонентов. Так, в глинистых илах, содержащих 17,66% CaCO_3 , находится 3,58% Fe, 0,32% Ti и 0,08% P, тогда как в карбонатно-глинистых осадках при 39,75% CaCO_3 количество Fe падает до 2,58%, Ti — до 0,27%, а P — до 0,06%, а в собственно карбонатных илах при 52,39% CaCO_3 мы обнаруживаем уже только 1,56% Fe, 0,14% Ti и 0,04% P.

Очевидно, что сравнение различных частей Каспийского водоема по содержанию микрокомпонентов следует производить, полностью исключив разбавляющее влияние карбонатов. Поэтому схемы распределения химических элементов в поверхностных осадках Каспийского моря, изображенные на рис. 26–28, построены нами на основании анализов, пересчитанных на бескарбонатное вещество.

Анализ поведения химических элементов на площади в современных осадках интересующего нас водоема правильнее всего вести в соответствии с выделенными ранее геохимическими группами.

Элементы первой группы (Ст и Zr) распределяются по дну довольно сходно друг с другом; примером их поведения может служить схема, составленная для Ст (см. рис. 26). Поля повышенных содержаний этого элемента, в пределах которых широко распространен хромсодержащий пикотит, располагаются в северо-западной части Северного Каспия, отчетливо тяготея к дельтам Волги и Урала, а затем протягиваясь в западную часть Среднего и Южного Каспия, в пределах которой они захватывают и западный шельф и часть глубоководных впадин. Здесь его повышенное содержание также обнаруживается в приустьевых частях Терека и Куры.

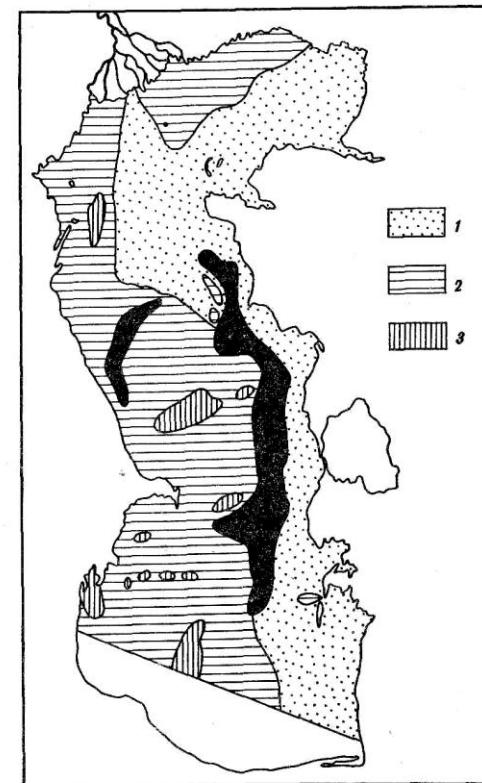


Рис. 26. Распределение Ст в поверхностном слое донных осадков Каспийского моря, %
1 — $< 8 \cdot 10^{-3}$; 2 — $8 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$; 3 — $> 10^{-2}$

Характерно, что на восточном шельфе Среднего и Южного Каспия, так же как и на восточной части Северного Каспия, повышенного содержания Ст не установлено.

Причина такого асимметричного распределения повышенных содержаний Ст и Zr связана с тем, что главная масса обломочного материала поступает в Каспий именно с северо-запада и запада. Кроме того, подводные течения, направленные на западном шельфе преимущественно с севера на юг, выносят за пределы мелководных областей и переоткладывают в котловины-отстойники большое количество тонкого обломочного материала, одновременно обогащая грубообломочными фракциями западный и северный шельф. Вместе с грубыми терригенными образованиями концентрируются Ст и Zr.

В то же время не вызывает сомнения, что вместе с тонкими фракциями взвесей мигрирует в более глубоководные зоны и там захороняется большое количество хромсодержащих слюд, а также мелких обломков пикотита. Кроме того, в халистазах Каспия распространена тонкая хромсодержа-

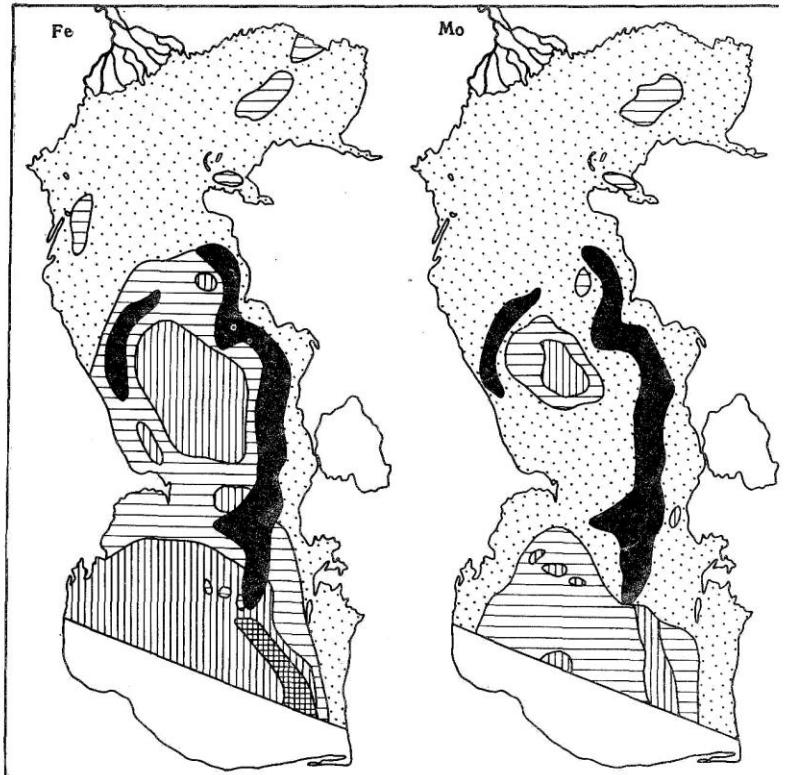


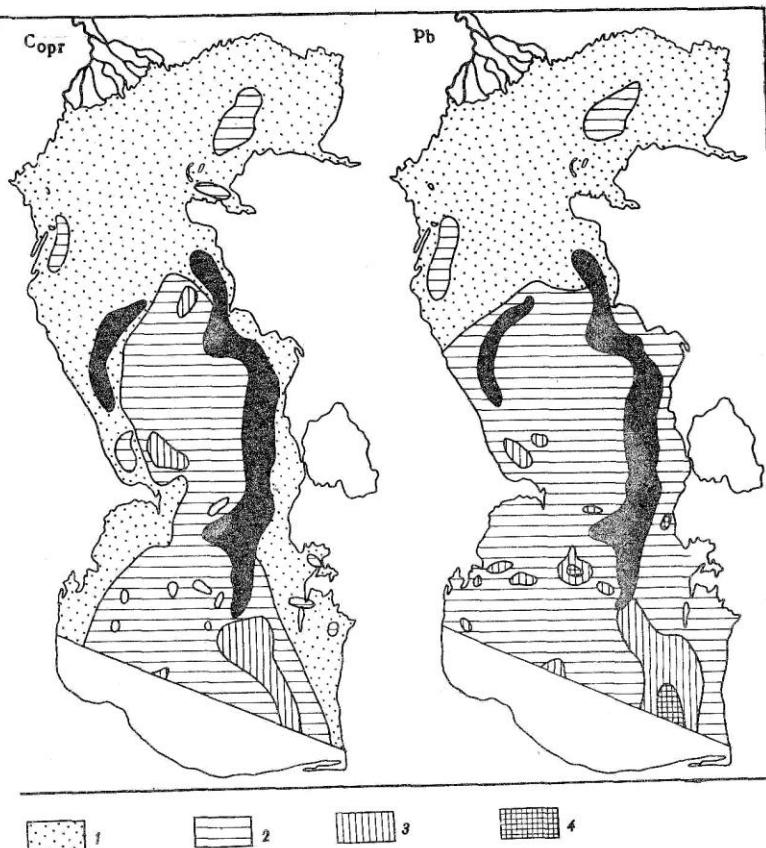
Рис. 27. Распределение Fe, Mo, Сорг и Pb в поверхностном слое донных осадков Каспийского моря, %

Fe: 1 – < 2, 2 – 2–4, 3 – 4–6, 4 – > 6;
 Mo: 1 – < 5 · 10⁻⁴, 2 – 5 · 10⁻⁴ – 10⁻³, 3 – > 10⁻³;
 Сорг: 1 – < 1, 2 – 1–3, 3 – > 3;
 Pb, · 10⁻⁴: 1 – < 20, 2 – 20–30, 3 – 30–40, 4 – > 40

щая взвесь, в которой трудно диагностировать определенные минералы-носители.

Выше мы уже отмечали, что главными минералами-носителями Zr и Ст являются весьма устойчивые циркон и пикотит. Это не совсем точно, поскольку некоторая часть этих химических элементов находится также в рассеянном состоянии и входит в кристаллическую решетку многих минералов. При этом Zr распространен в различных устойчивых титансодержащих минералах (сфен, магнетит, рутил, ильменит), а также в менее устойчивых пироксенах [Тихоненков, Тихоненкова, 1964].

В отличие от него Ст чаще встречается в слюдах (как в мусковите, так и в биотите), роговых обманках и хлоритах, особенно связанных с основными магматическими породами. Известен даже зеленый хромсодержащий мусковит, выделенный под собственным названием – фуксит [Пустовалов, Холодов, 1964].



В целом, однако, относительное значение рассеянных форм Zr и Ст в общем балансе поступления этих химических элементов в Каспийское море, по-видимому, невелико, причем в геохимии Ст их роль более значительна, чем в геохимии Zr. Об этом свидетельствуют четкая связь концентраций Zr с грубозернистыми осадками прибрежной зоны Каспия, а также весьма расплывчатое распределение повышенных содержаний Ст на площади (см. рис. 26) и в гранулометрическом спектре фракций (см. табл. 14).

Любопытно также, что на геохимической карте осадков Каспийского моря, построенной для Zr, поля высоких содержаний этого элемента сильно сдвинуты к северу, в пределы Северного Каспия, и отчасти к западу в Среднем Каспии.

При миграции Ст в водах зоны гипергенеза растворенные его формы практически не обнаруживаются. Как показали исследования рек Черноморского бассейна [Глаголева, 1959] и рек Западной Сибири и Среднесибирского плоскогорья [Конторович, 1968], этот элемент характеризуется чрезвычайно низкой подвижностью; в большинстве случаев почти

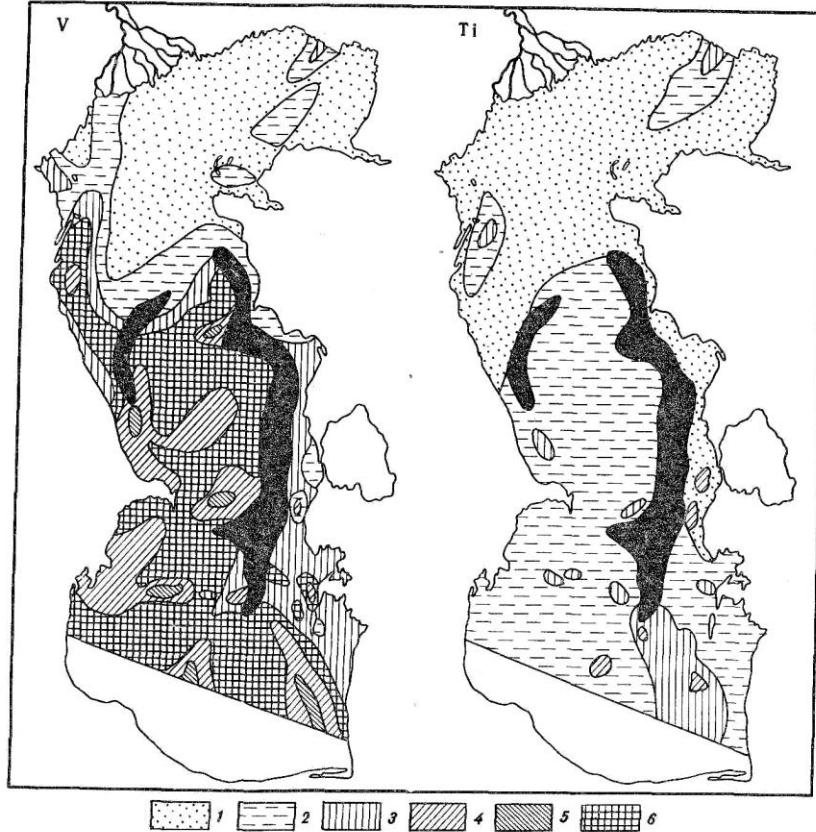


Рис. 28. Распределение V и Ti в поверхностном слое донных осадков Каспийского моря, %

$V \cdot 10^{-4}$: 1 - < 50, 2 - 50-75, 3 - 75-100, 4 - 100-125, 5 - 125-150, 6 - > 150;
 Ti : 1 - < 0,2, 2 - 0,2-0,4, 3 - 0,4-0,6, 4 - > 0,6

100% его абсолютной массы мигрирует в форме взвеси. Сходным образом в тех же условиях ведет себя и Zr.

Исследование дельтовых отложений Волги [Батурина, 1947] позволило установить, что обычными акцессорными примесями в песках здесь являются устойчивые цирконы (до 8-10% от суммы тяжелой фракции), в супесях накапливается шпинель (хромпикотит), а в суглинках постоянно присутствует зеленая слюда (хлорит). Любопытно также, что в аллювии Урала также распространены циркон и шпинель, однако здесь весьма ощущимо возрастает количество роговой обманки и других продуктов разрушения основных магматических пород Уральских гор. Горные реки западной части Каспийского моря (Сулак, Уллучай, Ахчай) также выносят с осадками большое количество устойчивого циркона и пикотита [Кулакова, 1977].

Составить себе впечатление о распределении пикотита в различных частях Каспийского водоема довольно сложно; что касается циркона, то закономерности его поведения в современных осадках Каспия охарактеризованы в работах Ю.П. Хрусталева [1978] и Л.С. Кулаковой [1977]. Карта распределения акцессорного циркона, составленная в процентах от тяжелой части алевритовой фракции, по данным этих авторов, идеально совпадает с геохимической схемой распределения Zr в поверхностных осадках моря, построенной нами; это обстоятельство подтверждает правильность представлений о причинах концентрации Zr в донных отложениях Каспия.

Вторая группа химических элементов, включающая Fe, Mn, P, Ni, Co, Cu, Ga, Mo, Сорг и отчасти Pb, представлена на рис. 27 и 28 схемами распределения Fe, Mo, Сорг, в меньшей мере Pb.

Поведение Fe, Mo и Сорг удивительно сходно — максимумы их накопления локализуются в наиболее глубоководных и халистатических участках моря, тогда как в пределах мелководья — Северного Каспия и щельфа всей остальной части водоема — их накопления незначительны.

Особенно показательна схема распределения Fe. На ней отчетливо выявляются Средне- и Южно-Каспийская впадины, в илах которых содержание элемента возрастает до 4-6%. На всей остальной щельфовой части водоема обычно содержание Fe < 2%; только против устья Урала и Терека, в Уральской бороздице и в Мангышлакском заливе развиты пятна, в которых содержание Fe колеблется от 2 до 4%.

По-видимому, повышенное содержание Fe на западном щельфе Среднего и Южного Каспия, где количество этого элемента достигает 2-4, а местами 4-6%, также может быть связано с деятельностью рек; известно, что реки кавказского побережья приносят в водоем много лимонита и лимонитизированных обломков пород [Кулакова, 1977], а прибрежные течения усиленно разносят этот материал вдоль берега. Там, где течения ослабевают и начинают отлагаться алевритовые илы (см. рис. 27), осуществляется интенсивное осаждение Fe.

В восточной части Южного Каспия выделяется участок, на котором содержание Fe превышает 6%; совершенно тождественные максимумы в этой части водоема устанавливаются также для Mo, Сорг, Pb и других элементов группы Fe; более того, сходным образом ведут себя химические элементы группы Ti. Во всех изученных нами случаях, помимо кажущегося обогащения элементами карбонатных илов восточного щельфа и полого континентального склона Южного Каспия, возникающего за счет пересчета содержаний на бескарбонатное вещество, имеет место, несомненно, и их относительное реальное обогащение. Оно происходит, по-видимому, благодаря тому, что этот участок представляет собой сложное переплетение разнонаправленных течений. Действительно, в восточную часть Южного Каспия поступают массы вод, перемещающихся от Апшеронского полуострова в юго-восточном направлении; на широте п-ова Челекен и о-ва Огурчинского эта ветвь циклональных циркуляций резко меняет свое направление и устремляется на север, причем путь ее в меридиональном направлении обозначается полосой нулевой седиментации. Другая ветвь течений движется с запада на восток вдоль южного щельфа Каспия; вблизи от того района, где в море впадают Талар и Теджен, она круто поворачивает на север к Апшеронскому порогу.

По-видимому, на тех участках дна, которые находятся в сфере влияния разнонаправленных движений вод, там, где гасится интенсивное и целестремленное движение и ослабевает способность вод переносить тонкий взвешенный материал, происходит усиленное осаждение ряда химических элементов и в первую очередь тех, что обычно обогащают морские халистазы. Этому, возможно, способствует пологий рельеф дна; в этой части Южного Каспия отмечен очень постепенный подъем от дна глубоководной котловины к широкому и пологому наклоненному шельфу [Леонтьев, Федоров, 1953].

Закономерности распределения элементов группы Fe на дне Каспийского моря в значительной степени определяются формами их нахождения в исходных магматических породах. Типичными собственными минералами Fe являются лимонит, гематит, сидерит, ильменит, титаномагнетит и магнетит, гранат-андрадит, эгирин, хлорит, оливин, пирит, халькопирит и другие сульфиды [Сауков, 1951; Ферсман, 1953]; в них заключена основная масса этого элемента; кроме того, Fe в рассеянном состоянии присутствует в рутиле, хромшпинелидах, некоторых гранатах, эпидотах, а также роговых обманках, биотите, авгите и других пироксенах.

Часть этих минералов устойчива и хорошо сохраняется в процессах выветривания, однако другая часть легко разрушается и в силу этого значительное количество Fe переходит в раствор. Следует иметь в виду, что быстрое окисление Fe в речных водах способствует образованию тонкой железистой взвеси, которая и поступает в конечные водоемы стока [Страхов, 1959]. В водах Куры и Тerek'a 99,5–99,9% Fe находится во взвешенном состоянии и, попав в воды Каспийского моря, ведет себя как тончайшая глинистая муть [Коновалов и др., 1968].

В отличие от Fe основная масса Mn, Ni, Co, Ga, и Mo обычно оказывается сосредоточена в неустойчивых алюмосиликатах – слюдах, амфиболах, пироксенах, а иногда и в сульфидах (Co, Ni), полевых шпатах (Ga и Mo) и гидроокислах (Mn, Co). Эти минералы при выветривании обычно разрушаются довольно быстро, в результате чего значительная часть заключенных в них элементов высвобождается и переходит в раствор. В реках Каспийского бассейна (Волга, Урал, Куря, Тerek) в растворенном состоянии мигрируют в среднем 0,25% массы Fe; 1,7% Mn, 23,6% Ni и около 33,7% Cu [Кулакова, 1977].

Характерно также, что та часть элементов группы Fe, которая перемещается во взвеси, в реках Каспийского бассейна обычно оказывается приуроченной к фракциям 0,01–0,05 и < 0,01 мм [Гордеев, 1983].

В тех участках, где реки впадают в море, взвесь частично коагулирует; в устье Куры, например, содержание взвесей в реке уменьшается на 90–95% [Иванов, 1955]. На границе река–море благодаря флоккуляции при смешении морской и речной воды, а также адсорбции и биологическом извлечении металлов из растворов резко сокращается содержание элементов, находящихся в виде истинных растворов.

В целом элементы группы Fe в пределах Каспийского моря накапливаются преимущественно в осадках по законам тонкой взвеси в наиболее глубоководных и затишных участках. Это обстоятельство обусловлено тремя причинами: 1) в водах рек эти элементы перемещаются преимущественно в растворах и тонких взвесях; 2) на геохимическом барьере

река–море осуществляется выпадение их из растворов в тонкие фракции взвеси; 3) некоторая часть этих элементов извлекается из вод органическим веществом и, естественно, распределяется по дну водоема в полном соответствии с накоплением органики.

Поведение органического вещества в водах Каспийского моря изучалось многими исследователями [Бруевич, 1953; Страхов, 1954; Кленова, Ястrebова, 1956; Горшкова, 1959; Дацко, 1959; Пахомова, 1961; Бордовский, 1974; Али-заде и др., 1966, 1967; Куприн, Багиров, 1970]. Благодаря различным наблюдениям и подсчетам было показано, что основная масса органического вещества в Каспийском море не привносится извне, а продуцируется самим водоемом.

Годовую продукцию живого органического вещества в бассейне вначале оценивали в 534 млн т сухого веса [Бруевич, 1941]; позднее В.Г. Дацко [1959] уточнил ее величину до 314,3 млн т. При этом было показано, что около 63% годовой продукции дает фитопланктон, 25,5% составляют бактерии, 4,8% – зоопланктон, 5,7% – зообентос, 0,1% – фитобентос, 0,9% – нектон и только 0,002% – морской зверь. Таким образом, главными производителями моря являются фитопланктон и микроорганизмы.

Общее количество органического вещества, принимающего участие в осадкообразовании, слагается, по данным В.Г. Дацко [1959], из продукции фитопланктона (200 млн т сухого веса) и фитобентоса (375 000 т); кроме того, следует учесть поступление в водоем аллохтонного органического вещества, количество которого, по данным В.Е. Артемьева [1981] и В.В. Гордеева [1983], достигает 9 млн т C_{org} . Однако более полно проанализировавший этот вопрос В.Г. Дацко [1959] утверждает, что со стоком речных вод в Каспийское море попадает не более 7 млн т органики в пересчете на ее сухой вес. Таким образом, реальный приход моря составляет 207 335 000 т сухого органического вещества в год.

В.Г. Дацко также утверждает, что из всей этой массы поступающего органического вещества только 8 млн т сухого веса подвергается захоронению, 199,2 млн т минерализуется в водной толще, а 0,135 млн т извлекается человеком вместе с уловом рыбы. Таким образом, в водах Каспийского моря минерализуется около 96% поступающего органического вещества, а ежегодное поступление C_{org} в осадки – 0,0021 г/см²; это означает, что на 1 м² поверхности дна ежегодно осаждается 21 г C_{org} .

Микроскопические исследования C_{org} Каспийского моря [Куприн, Багиров, 1970] показали четкую дифференциацию остатков по размерам; в осадках шельфа обычно преобладают крупные растительные остатки аллохтонного генезиса, тогда как в пределах материкового склона и во впадинах все большее значение начинают иметь тонкодисперсные остатки планктона и микроорганизмов.

Соответственно, на фациальном профиле от берега в глубь бассейна количество органического вещества обычно возрастает, достигая максимальных значений в халистазах Среднего и Южного Каспия. При этом максимальное значение органики в расчете на C_{org} в тонкозернистых илах редко превышает 3–4,5% (см. рис. 27).

На более ранних картах процентного распределения C_{org} в поверхностных осадках моря [Пахомова, 1961; Куприн, Багиров, 1970] максимальное накопление органики происходит в отложениях Среднего Каспия.

Следует, однако, отметить, что это накопление кажущееся и, скорее всего, связано с разбавляющим действием карбонатов, интенсивно осаждающихся в пределах Южно-Каспийской впадины. Как это видно на рис. 27, пересчет на бескарбонатное вещество полностью нивелирует картину распределения органического вещества в халистазах Среднего и Южного Каспия.

Характерно также, что у берегов Каспийского моря пятна, в пределах которых содержание C_{org} повышается до 1–3% на фоне довольно низких "шельфовых" значений, обычно отражают повышение продуктивности планктона в устьях рек и совпадают с развитием тонких алевритовых илов во впадинах шельфа.

Так же как и в Черном море [Страхов, 1976; Пилипчук, Волков, 1968], среди всех элементов группы Fe ближе всего к распределению органического вещества оказывается Mo (см. рис. 27). По всей вероятности, это обусловлено тем, что в миграции этого элемента в реках большую роль играют растворы; кроме того, еще в морской воде водоемов зарождается связь между Mo и органическим веществом благодаря тому, что отмершие организмы сорбционным путем, и образуя неустойчивые металлоорганические комплексы с Mo, извлекают этот металл из растворов и интенсивно увеличивают его в осадок [Пилипчук, Волков, 1968]. Подобие схем распределения Mo и C_{org} в осадках Каспийского моря на рис. 27 подчеркивает реальность этого механизма.

Особое место среди элементов группы Fe занимает Pb. Его поведение отличается от других элементов этой группы главным образом тем, что в пределах Среднего и Южного Каспия он распространен повсюду и его содержания 20–30 · 10⁻⁴% установлены и на шельфе, и в глубоководных впадинах (см. рис. 27). Напомним, что в осадках Черного моря [Страхов и др., 1971] этот элемент вместе с Zn образовывал самостоятельную группу и пятна его высоких содержаний также были встречены и на шельфе и в глубоководных частях бассейна. Н.М. Страхов с соавторами [1971] связывал такое поведение Pb с процессами подземного стока; о возможности поступления Pb в осадки шельфа Каспия вместе с водами субмаринной разгрузки писал позднее С.А. Брусиловский с соавторами [1976]. Этими исследователями установлено, что Pb обогащает донные осадки азербайджанского шельфа почти в 2 раза, причем, по всей вероятности, увеличение его содержания в средней части шельфа обусловлено подтоком свинецсодержащих вод в результате подземной разгрузки артезианских бассейнов в зоне разломов или в связи с деятельностью грязевых вулканов.

Элементы третьей группы – V, Ti и Ge – по закономерностям распределения на дне Каспийского моря занимают промежуточное положение между элементами группы Cr-Zr и элементами группы Fe, причем ближе всего они к элементам устойчивых минералов.

Как видно на рис. 28, V и Ti в Северном Каспии предпочтительно накапливаются в дельтах Урала, Терека, отчасти Волги; на всей остальной площади этого гигантского "лотка", с которого осенние бури и течения смывают массу тонкого терригенного материала, установлены сравнительно невысокие содержания обоих металлов – 50 · 10⁻⁴% V и 0,2% Ti.

Вторая площадь максимального накопления обоих элементов расположена на западном шельфе Среднего и Южного Каспия, а также в их глубоководных котловинах – "отстойниках". Здесь содержания Ti примерно

равны тем, что возникают в приустьевых участках (0,2–0,6%); что же касается V, то он концентрируется в халистазах гораздо более интенсивно, местами заметно превышая 150 · 10⁻⁴%.

Поведение Ti, V и Ge теснейшим образом связано с формами их нахождения в магматогенных минералах. Эти элементы концентрируются в магнетитах и титаномагнетитах, а также в рутилах, ильменитах и других титановых минералах [Малышев, 1957; Борисенко, 1973; Жукова, 1964; Холдов, 1968; 1973]. Ge, кроме того, часто накапливается в турмалинах и топазах. Все эти минералы довольно устойчивы и при выветривании обеспечивают миграцию химических элементов в форме взвеси.

Необходимо, однако, иметь в виду, что часть химических элементов этой группы в рассеянном состоянии находится в авгитах и других пироксенах, амфиболах, биотитах и оливинах; эта часть связана, таким образом, с неустойчивыми минералами и легко высвобождается при их разрушении.

В водах рек Каспийского бассейна от 0 до 14% V мигрирует в форме растворов [Коновалов и др., 1968]; в реках Среднесибирского плоскогорья от 1 до 35% Ti перемещается в растворенной форме, а в водах рек Западно-Сибирской низменности количество истинно растворенного Ti колеблется от 22 до 59% [Конторович, 1968].

Очевидно, что миграционная способность Ti, V(и Ge) в водах рек значительно выше миграционной способности Zr и Cr, но существенно ниже миграционной способности Mn, Cu и Mo, принадлежащих к группе Fe.

Итак, заканчивая на этом анализ геохимических карт химических элементов, исследованных в современных осадках Каспийского моря, следует подчеркнуть, что здесь, так же как и в Черном море [Страхов и др., 1971], четко выделяются две группы. Первая группа химических элементов включает в себя Zr, Cr, Ti, V и Ge; эти элементы преимущественно локализуются в пределах шельфов и слабее обогащают тонкозернистые осадки халистаз. Вторая группа химических элементов содержит Fe, Mn, P, Ni, Co, Cu, Ga, Mo, Pb и органическое вещество. Эти компоненты всегда в большей степени связаны с тонкопелитовыми илами, накапливаются преимущественно в халистазах и почти нацело отсутствуют в мелководных шельфовых участках дна.

В Каспийском море в отличие от Черного [Страхов и др., 1971] нет резкой границы, разделяющей эти две группы: поведение Ti, V и Ge заставляет считать, что они в этом водоеме ведут себя как связующее звено двух различных ассоциаций. Поведение химических элементов первой и второй группы в значительной мере предопределено формами их поступления в водоем с водами рек. В этом отношении интересные данные получены И.Ю. Лубченко, которая детально изучила распределение химических элементов в различных фракциях взвеси рек Урала, Терека, Самура и Куры.

Мутность рек и соотношение различных фракций в их взвеси охарактеризованы в табл. 16. При максимальной мутности (Самур, Терек) в горных реках значительно возрастает доля грубых песчано-алевритовых фракций, и, наоборот, минимальная мутность (Урал, Кура) способствует преобладанию тонких глинистых частиц.

Различные фракции взвесей названных рек были подвергнуты химическому и количественному спектральному анализу в соответствующих лабораториях ГИН АН СССР, и в них были определены содержания Ti, Zr,

Таблица 16

Механический состав взвесей рек Каспийского бассейна

Река	Мутность, г/л	> 0,01 мм	0,01–0,001 мм	< 0,001 мм
Урал	0,058	12,5	50,0	37,5
Терек	1,208	25,0	41,7	33,3
Самур	2,720	60,0	26,7	13,3
Кура	0,400	15,0	42,5	42,5

Таблица 17

Содержание химических элементов в различных фракциях взвесей рек Каспийского моря

Река	Фракция	Zr	Cr	Ti	V	Fe	Mn	Ni	Cu	Co	Mo
Урал	I	Не опр.	82	Не опр.	62	Не опр.	Не опр.	36	69	12	1,5
	II	249	150	0,49	110	2,72	0,49	80	170	18	1,7
	III	127	65	0,38	64	4,43	0,40	61	113	14	2,0
Терек	I	273	86	0,28	107	3,53	0,07	37	80	14	2,6
	II	172	78	0,35	152	4,72	0,09	38	102	14	2,8
	III	150	73	0,28	113	6,36	0,14	44	157	16	4,6
Самур	I	222	72	0,28	106	3,84	0,08	46	90	14	<1,5
	II	165	52	0,36	93	4,89	0,08	46	112	15	<1,5
	III	194	88	0,26	134	6,90	0,15	49	134	15	2,1
Кура	I	Не опр.	130	Не опр.	185	Не опр.	Не опр.	81	≈500	28	5,4
	II	"	93	0,51	162	4,53	0,11	63	≈500	25	6,0
	III	"	91	0,32	143	4,76	0,13	67	≈670	24	4,9

Примечание. Фракция, мм: I – 0,1–0,01; II – 0,01–0,001; III – < 0,001. Fe, Mn, Ti – в %, остальные элементы – в $10^{-4}\%$.

Cr, V, а также Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Mo. Результаты этих исследований приведены в табл. 17. Очевидно, что химические элементы первой (Zr, Cr, Ti, V) и второй (Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Mo) групп резко различаются по формам миграции; их максимальные содержания почти всегда связаны с алевритовой (0,1–0,01 мм) или с мелкоалевритовой фракциями (0,01–0,001 мм). Наоборот, элементы второй группы всегда или почти всегда преобладают в тонкопелитовых взвесях.

Таким образом, главный процесс, управляющий поведением химических элементов в процессах морской седиментации, это механическое фракционирование взвесей в том широком понимании этого явления, которое в него вкладывал Н.М. Страхов в работах 70-х годов. Именно благодаря преобладанию разделения речных взвесей и гидродинамической энергии водоема мы получаем четкую пространственную связь одних компонентов с шельфом, а других – с халистазами.

Необходимо, однако, подчеркнуть, что речная взвесь не является полным эквивалентом морской взвеси. Как это было показано в ряде ра-

Таблица 18

Содержание химических элементов в планктоне Черного моря и океанов, % на сухое ОВ

Элемент	Черное море		Океан	
	Фитопланктон	Зоопланктон	Фитопланктон	Зоопланктон
Fe	$9 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
V	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	—	$8 \cdot 10^{-3}$
Cr	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Ti	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Zr	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	—	—
Mo	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	—	—
Cu	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Ni	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
Pb	$1,32 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Mn	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Ga	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	—	—
P	$18 \cdot 10^{-2}$	$12 \cdot 10^{-2}$	—	—

бот [Лисицын, Гордеев, 1974; Варшал и др., 1979, 1980; Емельянов, Пустельников, 1975; Лисицын и др., 1982], многие химические элементы и в первую очередь химические элементы второй группы (Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Mo) способны под действием химических и биологических факторов многократно менять форму нахождения в речной и морской воде, способны к трансформации форм.

В этом отношении особенно любопытны процессы взаимодействия некоторых химических элементов с биосом и его производным – отмершим органическим веществом; они были более подробно рассмотрены нами ранее на примере планктона и черных пелагических илов Черного моря [Холодов, Недумов, 1982]. Здесь, прежде всего, решался вопрос: какое относительное количество химических элементов может внести органическое вещество планктона в современный морской осадок?

Проблемой прижизненной концентрации малых элементов в планктоне Черного моря в последнее время усиленно занимались З.А. Виноградова, В.П. Ковальский [1962], З.А. Виноградова [1964], З.А. Виноградова, Т.А. Петкович [1967], В.Я. Олейник [1971], З.А. Виноградова, Г.М. Конган [1971], Н.П. Морозов [1976] и др. Ими было изучено свыше 1000 биологических проб черноморского планктона, в которых после озоления с помощью количественного спектрального, а также нейтронно-активационного анализа было определено содержание интересующих нас химических элементов; обобщение всего этого литературного материала дано в табл. 18. Для сравнения приведены средние содержания элементов-примесей в планктоне Тихого, Индийского и Атлантического океанов; они получены путем усреднения анализов 145 проб, опубликованных в ряде работ [Беляева, 1973; Krinsley, 1960; Martin, Knauer, 1973].

Сравнение цифр, приведенных в табл. 18, позволяет считать, что порядок содержаний химических элементов в черноморском планктоне мало отличается от их содержаний в планктоне Мирового океана.

Таблица 19

Содержание химических элементов в сапропланктонитовых илах
Черного моря

Элемент, размерность	Гипотетические сапропланктонитовые илы, сложенные:		Реальные сапропланктонитовые илы
	фитопланктоном	зоопланктоном	
Fe	0,02–0,20 0,09	0,02–0,10 0,05	3,18
V, 10^{-3}	0,01–1,76 0,23	0–0,19 0,06	14,30
Cr, 10^{-3}	0,01–0,48 0,22	0,02–0,17 0,04	3,90
Ti, 10^{-2}	0,05–1,80 0,60	0,01–1,2 0,12	23,00
Zr, 10^{-2}	0–0,36 0,18	0–0,17 0,08	10,70
Mo, 10^{-4}	0–5,10 1,74	0–1,20 0,40	42,00
Cu, 10^{-2}	0,01–1,14 0,46	0,02–1,2 0,12	0,85
Ni, 10^{-3}	0,06–1,80 0,45	0,03–1,20 0,26	6,10
Pb, 10^{-3}	0–25,2 1,32	0,12–1,72 0,26	2,30
Mn, 10^{-2}	0,02–1,76 0,51	0,01–1,00 0,13	5,00
Ga, 10^{-4}	0,30–1,20 0,78	0–0,48 0,24	8,00

Примечание. В табл. 19–21: в числителе – интервал колебания, а в знаменателе – среднее содержание; реальные илы – среднее из 10 проб на натуральный осадок.

Нетрудно рассчитать, какое количество химических элементов должно содержаться в черных сапропланктонитовых илах Черного моря, в которых в среднем присутствует 9,90% C_{org} или около 16% органического вещества, при условии, если все оно будет сложено зоо- или фитопланктоном. Состав таких гипотетических черных тонкослоистых илов представлен в табл. 19; для сравнения приведен реальный состав черных черноморских илов, полученный путем опробования этих глубоководных образований.

Сравнение разных столбцов табл. 19 показывает, что содержание элементов, которое может привнести в осадок различный планктон, сильно уступает реальным концентрациям. Очевидно, что даже если вся масса элементов, сконцентрированная в планктогенных организмах, была бы осаждена на дно Черного моря, она составила бы весьма незначительный пай от того, что другими путями попадает в глубоководные илы.

В табл. 20 сделана попытка оценить возможный прижизненный вклад

Таблица 20

Относительное содержание химических элементов в гипотетических сапропланктонитовых илах Черного моря, % от реальных

Элемент	Гипотетические сапропланктонитовые илы, сложенные:		Реальные сапропланктонитовые илы
	фитопланктоном	зоопланктоном	
Fe	0,63–6,29 2,83	0,63–3,14 1,57	100
V	0,07–12,3 1,61	0–1,33 0,42	100
Cr	0,26–12,3 5,64	0,51–4,36 1,03	100
Ti	0,22–7,83 2,61	0,04–5,22 0,52	100
Zr	0–3,36 1,68	0–1,59 0,75	100
Ga	3,75–15,0 9,75	0–6 3	100
Mo	0–11,3 3,87	0–2,67 0,89	100
Cu	7,06–134,1 54,12	2,35–141 14,12	100
Ni	0,98–29,5 7,38	0,49–19,7 4,26	100
Pb	0–109,5 57,39	5,22–74,8 11,3	100
Mn	0,4–35,2 10,2	0,2–20 2,60	100
P	16,7–308 150	0–200 100	100

планктона в формирование химического состава сапропланктонитов; для этого количество каждого химического элемента в реальных глубоководных илах Черного моря приравнено к 100%, а количество их в рассчитанных сапропланктонитах выражено в процентах.

При таком сравнении хорошо видно, что все изученные нами элементы распадаются на две группы. К первой принадлежат Fe, V, Cr, Ti, Zr; они очень плохо концентрируются органическим веществом планктона и обычно даже при максимальном накоплении могут сформировать лишь 2–3% от реальных концентраций в пелагических илах. Во вторую группу входят Cu, Pb, P, Mn, Ni; они значительно более активно прижизненно концентрируются планктонными организмами и при наиболее благоприятных стечениях обстоятельств могут сформировать 10–15% тех скоплений, что содержат современные черноморские сапропели.

Любопытно, что наши расчеты хорошо согласуются с ранее сделанными выводами Н.М. Страхова и др. [1971], в соответствии с которыми V, Cr,

Таблица 21

Относительное содержание химических элементов, связанное с органическим веществом в сапропланктонитовых илах Черного моря, % от валового содержания элемента по И.И. Волкову и Л.С. Фоминой [1971]

Элемент	Битумы	Гуминовые кислоты	Фульвокислоты	Всего
Co	0,00 – 1,33	Не обн.	0,00 – 3,68	1,79
	0,45		1,34	
Ni	0,00 – 3,31	„	0,00 – 8,54	6,72
	1,90		4,82	
Cu	1,87 – 6,93	0,65 – 1,53	6,93 – 15,95	15,84
	4,95		9,92	
V	0,00 – 7,71	Не обн.	0,00 – 59,15	21,50
	2,25		19,25	

Ti, Zr и Ge попадают в Черное море в виде грубых взвесей, а Ni, Co, Cu, Mn и другие перемещаются не только в виде взвесей, но и в форме истинных растворов.

Сказанное позволяет думать, что геохимическая деятельность планктонных организмов ограничена определенными и довольно жесткими условиями; они могут извлекать из морской воды и концентрировать в себе не любые химические элементы, а преимущественно те, что мигрируют в виде истинных растворов. Иначе говоря, поведение планктона четко контролируется условиями геохимической среды морского водоема, а специфика последней, как известно, закладывается еще в процессах выветривания на водосборах. Очевидно, что прижизненное накопление элементов в планктонных организмах в целом довольно незначительно.

Менее ясен вопрос о посмертном извлечении организмами металлов из морской воды. Опыты, поставленные К. Краускопфом [1963], показали, что мертвый планктон не является особенно сильным сорбентом; в повышенных количествах им извлекаются из морской воды только Cu, Zn и Mn, тогда как V, Mo, Ni, Co, Cr адсорбируются слабо.

Эти выводы получили подтверждение в работах И.И. Волкова, Л.С. Фоминой [1971], а также А. Ниссенбаума и Д. Свейна [Nissenbaum, Swaine, 1976]. В частности, экстракция битумов, а также гуминовых и фульвокислот из черноморских сапропланктонитов, выполненная спиртобензолом и щелочью, с последующим определением V, Cu, Ni и Co в экстрактах, позволила И.В. Волкову установить, что все четыре изученных элемента довольно слабо концентрируются планктогенной органикой; как видно из табл. 21, только Cu и V оказываются более тесно связанными с органическим веществом, но и они составляют лишь 1/6 или 1/4 долю валовых содержаний в черных сапропланктонитовых илах.

При этом И.И. Волков, и А. Ниссенбаум подчеркивали, что достоверно оценить относительное количество элементов-примесей, вносимых в осадок в результате посмертной сорбции их планктоном из морской воды, чрезвычайно трудно, поскольку даже в верхних слоях осадков уже проявляют

себя процессы диагенеза; некоторая часть элементов, извлекаемая из илов органическими растворителями, бесспорно была связанный с кислым комплексом органического вещества не в морской воде, а лишь после его захоронения, в осадке.

Итак, оценив все имеющиеся материалы, можно прийти к одному, на наш взгляд, очень важному выводу: в процессе формирования планктогенных илов организмами вносится в осадок сравнительно небольшая доля элементов; химический состав осадка формируется, как это и утверждал Н.М. Страхов с соавторами [1971], главным образом за счет механической дифференциации взвеси и поэтому теснейшим образом зависит от состава питающих областей.

Если все это так, то возникает вопрос: почему, несмотря на относительно небольшой привнос элементов-примесей биогенным путем, в прослоях пород, резко обогащенных органическим веществом, всегда наблюдается довольно значительное обогащение элементами и в первую очередь элементами группы V, Co, Ni и др.?

Как это было показано нами ранее [Холодов, Недумов, 1982], обогащение осадков этими химическими элементами происходит в процессах диагенеза и катагенеза за счет разложения органического вещества и относительного обогащения илов и горных пород менее подвижными компонентами, а также за счет переработки иловыми водами терригенных взвесей, перераспределения химических элементов и эпигенетического включения ряда элементов в состав ОВ.

Особую проблему составляет сравнительное изучение поведения химических элементов в осадках Северного, Среднего и Южного Каспия. Эти три региона сильно отличаются друг от друга. Действительно, Северный Каспий расположен в пределах Восточно-Европейской докембрийской платформы, Средний – захватывает значительную часть эпигерцинской Туранской плиты и, наконец, Южный Каспий находится в пределах альпийской складчатой области, где осадочный чехол достигает огромной мощности (20–25 км) и чрезвычайно широко распространены как надводные, так и подводные грязевые вулканы.

Хотя с гидродинамической точки зрения Каспийское море представляет собой единый морской бассейн, с точки зрения процессов седиментации в нем четко выделяются три полуизолированные системы. Северный Каспий напоминает огромный "вибрационный стол", на котором течения, волнения и бури отмывают осадки равнинных рек, а Средний и Южный Каспий с их глубокими впадинами служат гигантскими отстойниками, в которых накапливается тонкий кластический материал, приносимый сюда горными реками Кавказа, равнинными реками Русской платформы, ветрами казахско-туркменских пустынь и грязевулканической деятельностью или возникающий вследствие абразии берегов или биогенно-хемогенных явлений в водной массе водоема.

Сравнение химического состава поверхностных осадков различных частей Каспийского моря представлено в табл. 22. Анализ приведенных усредненных цифр позволяет прийти к выводу, что и по поведению на площади довольно четко выделяются две группы элементов. Весьма прихотливо ведут себя Ti, Zr, Ge, Cr, V; эти элементы, чаще всего концентрируясь в песках и алевритах, обогащают различные части Каспийского водоема. Так, Zr

Таблица 22

Распределение средних содержаний химических элементов
в различных частях Каспийского моря

Тип осадка	Первая группа				
	Ti	Zr	Ge	Cr	V
Северный Каспий					
Песок	0,24	685	Не опр.	69	48
Алеврит	0,27	779	"	70	36
Глинистый ил	0,36	490	"	106	96
Глинисто-известковый ил	0,16	35	"	37	51
Известково-глинистый ил	0,30	519	"	50	42
Средний Каспий					
Песок	0,36	288	1,3	105	74
Алеврит	Не опр.	Не опр.	1,6	102	124
Глинистый ил	0,33	162	1,4	94	123
Южный Каспий					
Песок	0,32	200	2,2	70	96
Алеврит	0,51	204	2,0	98	129
Глинистый ил	0,42	138	2,1	82	128
Глинисто-известковый ил	0,47	286	2,2	76	101
Известково-глинистый ил	0,49	213	4,0	81	116

Примечание. Ti, Fe, Mn, Сорг – в %, остальные элементы – в 10^{-4} %.

несомненно наиболее типичен для Северного Каспия, Cr и V – для Среднего, Ge заметно накапливается в Южном Каспии. Объяснить такие закономерности распределения может то обстоятельство, что главный источник Zr находится на севере, в пределах Русской платформы, а значительное количество минералов-носителей Cr и V поступает в Средний Каспий из Северного в виде более тонких и вымываемых из осадков фракций.

Что касается элементов группы Fe (Mn, Ni, Co, Cu, Mo, Сорг), то, как правило, они обогащают пелитовые тонкие илы, и максимальные их концентрации, несомненно, приурочены к Южно-Каспийской впадине.

Если исключить некоторые статистически слабообоснованные цифры, общая картина подтверждает ранее выявленные геохимические закономерности.

Характерной особенностью Южного Каспия, отличающей его от Среднего и Северного, является широкое распространение здесь точечных концентраций различных химических элементов и особенно Fe, Mn, Co, Ni, Pb, а также Cr, V и Ti; такие геохимические аномалии очень четко вырисовываются на геохимических схемах (см. рис. 27, 28).

Любопытным и требующим специального истолкования представляется тот факт, что в этих аномалиях обычно накапливаются химические элементы, различные по своим миграционным способностям в зоне гипергенеза; здесь часто Mo и Pb соседствуют с Cr, Ti и V, хотя обычно в ходе осадко-накопления они принадлежат к разным группам и редко накапливаются в одних и тех же частях водоемов [Страхов, 1968].

	Вторая группа							
	Ga	Fe	Mn	Ni	Co	Cu	Mo	Сорг
Северный Каспий								
Не опр.	1,40	0,035	23	5,5	24	0,8	0,20	
"	1,81	0,055	32	7	32	1,0	0,48	
"	2,66	0,07	44	30	41	0,8	0,38	
"	2,11	0,05	30	7	8	0,8	0,28	
"	2,91	0,06	45	9	49	1,4	1,53	
Средний Каспий								
11	3,52	0,08	30	15	40	2,1	0,68	
16	Не опр.	Не опр.	48	19	36	3,1	0,74	
17	4,63	0,11	59	18	57	8,0	2,08	
Южный Каспий								
12	2,67	0,06	36	22	62	3,9	1,86	
18	5,08	0,12	53	18	55	2,9	0,68	
22	4,33	0,12	52	18	52	7,1	1,73	
16	4,64	0,17	55	21	58	5,4	2,04	
23	5,76	0,12	61	36	72	7,2	2,73	

Нам представляется, что развитие аномальных точечных концентраций химических элементов в поверхностных осадках Южного Каспия связано с деятельностью грязевых вулканов.

Сопоставление схемы грязевого вулканизма (см. рис. 2) с геохимическими аномалиями (см. рис. 27, 28) позволяет заметить определенное сходство в их пространственной локализации, хотя недостаточная детальность проведенных геохимических исследований сильно нарушает полную симбатность сравниваемых схем.

Геохимические индикаторы грязевого вулканизма весьма разнообразны. Среди них, прежде всего, выделяются химические элементы, теснейшим образом связанные с устойчивыми минералами, которые довольно часто обогащают грязевые брекчии. Так, в работе П.А. Авдусина [1939], посвященной минералогии продуктов извержения вулканов Центрального Кабристана, было отмечено повышенное содержание гранатов, шпинели, циркона, рутила, антазита, брукита, авгита, титанита, ставролита, турмалина и магнетита в грязебрекчиях этой группы.

Н.Ф. Глазовский с соавторами [1976] подчеркнули повышенную магнитную восприимчивость отложений многих подводных вулканов; очевидно, что она связана с относительным накоплением магнетита в поверхностных осадках Южного Каспия. А.А. Шацов [1969] установил в глинистых илах банки Макарова (Бакинский архипелаг) высокие содержания граната и эпидота. В сопочном иле поднятия Шатского отмечено аномальное содер-

жение магнетита и мусковита, а также сфена, роговой обманки, пироксенита, эпидота и других минералов [Кулакова, 1973].

В целом, по-видимому, не вызывает сомнения, что Zr, Cr, Ti, V и Ge, заключенные в устойчивых акцессорных минералах, могут заметно накапливаться в твердых продуктах грязевых извержений.

Причина этого явления, возможно, заключается в том, что основная масса грязебрекций слагается мелкоалевритовой фракцией [Назаров, 1957].

Поскольку алевритовая фракция является наиболее подверженной процессам оплывания и выдавливания и поскольку именно она обычно содержит в себе максимум тяжелых акцессорных минералов, можно думать, что в ходе излияния сопочной грязебрекции осуществляется одновременно механический отбор многих минералов-носителей, первоначально обогащавших гранулометрически разные горизонты вмещающих толщ.

Наряду со слабоподвижными химическими элементами грязебрекции заметно концентрируют в себе ряд весьма активных мигрантов.

Свежеизлившиеся сопочные отложения повсеместно содержат значительное количество пирита; на сушке и в окислительной обстановке подвижных вод этот минерал быстро окисляется и зеленовато-серые накопления грязи окрашиваются в рыжеватые тона [Авдусин, 1939; Кулакова, 1973; Султанов, 1951; Резник, 1982].

Многочисленные минерало-геохимические работы позволили связать грязевой вулканизм с концентрациями В [Ахмедов, 1977; Глазовский, 1976; Гуляева, 1939], Hg [Поярков, 1967; Султанов, Мазанов, 1971], Fe, Mn [Якубов и др., 1977], Sr [Глазовский, 1976], Mo [Ахмедов, 1977], Pb и Cu. Сходные закономерности установлены для грязевых вулканов Тамани и Крыма [Щиуков, 1971].

Таким образом, можно считать доказанным, что диагностическим геохимическим признаком отложений грязевых вулканов является удивительное сочетание в них концентраций тех элементов, которые считаются слабыми мигрантами в зоне гипергенеза (Zr, Cr, Ti, V, Ge), и тех элементов, что активно мигрируют в водах стратисферы и образуют многочисленные аутигенные минералы (B, Hg, Sr, Fe, Mn, Mo, Pb, Cu). Это странное сообщество элементов осложняет общую геохимическую картину распределения химических элементов в осадках Южного Каспия и создает ряд точечных аномалий на рис. 27, 28, не укладывающихся в схему обычного осадочного процесса.