

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В МОРСКИХ
МЕЖКОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ВОДОЕМАХ

Среди морских межконтинентальных водоемов наиболее полными геохимическими исследованиями охвачено Черное море; в нем еще в конце 50-х годов группа сотрудников (И.И. Волков, Э.А. Остроумов, М.А. Глаголова, И.В. Белова, И.Ю. Лубченко, М.Ф. Пилипчук и др.) под руководством академика Н.М. Страхова исследовала поведение Ti, Zr, Ge, Cr, V, Fe, Mn, Ni, Co, W, As, Se, Au, Sr, С_{орг} в голоцен-четвертичных осадках. Следует подчеркнуть, что изучение черноморских современных осадков проводилось в соответствующих лабораториях ГИН и ИО АН СССР теми же методами, которыми впоследствии были изучены современные осадки Каспия. Это обстоятельство дает возможность сравнить между собой геохимический облик современных отложений обоих водоемов и наметить некоторые более общие черты их геохимии.

Как утверждал Н.М. Страхов [Страхов и др., 1971], Черное море представляет исключительные возможности для изучения механизма и факторов, контролирующих распределение химических элементов в поверхностном слое осадка. Морфологически оно выражено в виде огромной впадины глубиной до 2200 м с плоским дном, относительно крутыми стенками и нешироким шельфом, который расширяется в северо-западном направлении и достигает максимальных размеров в устье Дуная, Днестра и Днепра.

В Черном море гидродинамически активен только верхний, 150-метровый слой воды, в котором обнаруживаются два циклонических течения. Одно из них охватывает западную, а другое – восточную часть Черного моря. В полосе от Крыма к малоазиатскому берегу противоположно направленные участки циркулярных течений соприкасаются и создаются идеальные условия для осаждения масс взвешенного материала. Ниже 150-метрового слоя находится мощная воднаятолща с крайне медленными конвекционными течениями. Здесь широкое развитие получает сероводородное заражение.

Общая масса воды в Черном море 529 954 км³. Соленость на поверхности 18, у дна – 22,6%. Состав солей мало отличается от океанического.

По Н.М. Страхову [Архангельский, Страхов, 1938], в современных осадках Черного моря выделяются: 1) гравийно-галечные отложения; 2) пески известковые, раковинные, глинистые; 3) ракушняки; 4) алевритовые илы с мидиевым биоценозом; 5) слабоизвестковистые глинистые илы с фазеолиновым биоценозом; 6) слабоизвестковистый глинистый ил; 7) глинисто-известковистый ил; 8) известково-глинистый ил. Распределение этих осадков на дне Черного моря (рис. 29) довольно ясно отражает гидродинамику; известково-глинистый ил получает, как правило, распространение в двух халистазах (рис. 30). Геохимические исследования современных осадков Черного моря показали, что среди различных химических элементов довольно определенно выделяются две группы. К первой принадлежат Ti, Zr, Ge, Cr, V, Ga, которые постоянно обогащают грубозернистые отложения прибрежной полосы; в глубоководных халистата-

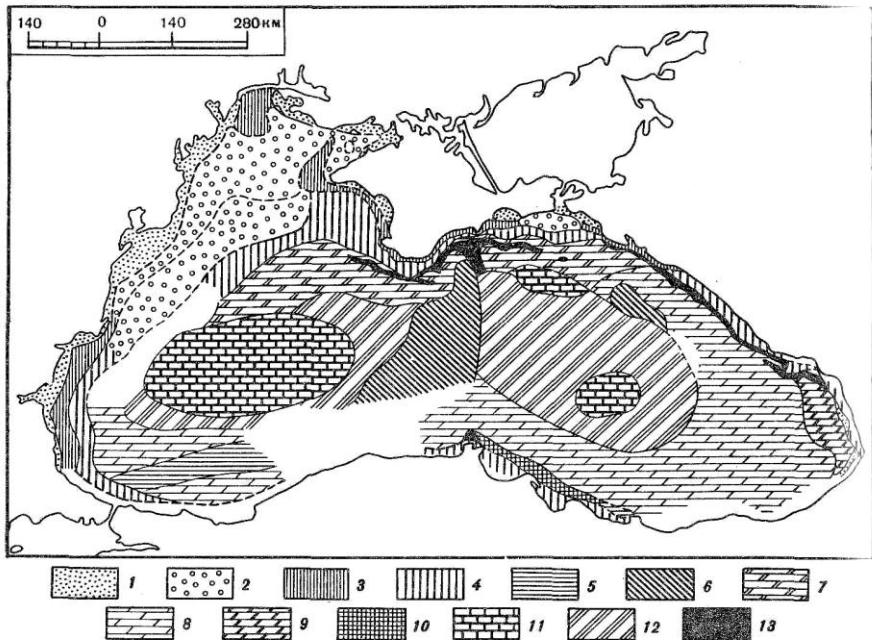


Рис. 29. Схема распространения современных осадков на дне Черного моря [Архангельский, Страхов, 1938]

1 – песок; 2 – ракушняк; 3 – мидиевый ил; 4 – фазеолиновый ил; 5 – серый слабоизвестковый глинистый ил; 6 – то же, с прослойками известково-глинистого ила; 7 – глинисто-известковый ил; 8 – то же, с прослойками слабоизвесткового глинистого ила (к южному побережью число прослоев возрастает); 9 – то же, с частными прослойками глинистого ила; 11 – известково-глинистый ил; 12 – то же, с прослойками глинистого ила; 13 – области отсутствия современных осадков

ческих участках их содержания, как правило, падают. Ко второй группе относятся Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Mo, C_{org} и ряд металлов (Au, W, As и др.). Они концентрируются в наиболее тонкозернистых осадках, выполняющих халистатические зоны и в незначительных количествах присутствуют в прибрежных грубообломочных отложениях [Страхов и др., 1971].

Средние содержания химических элементов обеих групп в различных типах осадков Черного моря, по данным Н.М. Страхова и др. [1971], приведены в табл. 23. Для сравнения рассчитаны средние содержания тех же химических элементов в осадках Каспийского моря; при этом использованы результаты исследования 58–79 проб песков, 7–22 проб алевритов, 20–43 проб глинистых илов, 7–10 проб глинисто-известковых илов и 8–18 проб известково-глинистых илов.

Анализ данных приводит к выводу, что черноморские современные осадки заметно обеднены Mn, который, как это было показано в работах Б.А. Скопинцева и Т.П. Поповой [1963], в условиях сероводородного заражения легко растворяется в морской воде; его содержание в водах Черного моря достигает 0,5 мг/л, тогда как осадки отличаются невысокими содержаниями этого элемента.

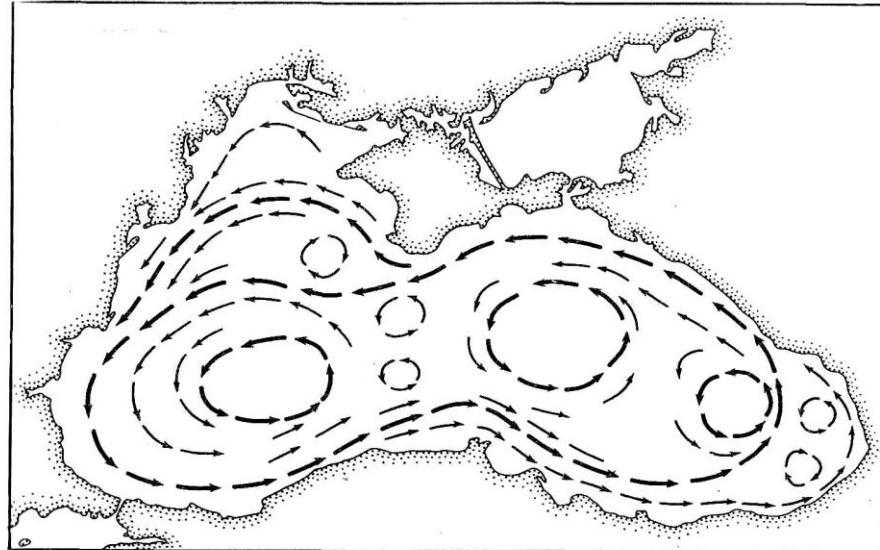


Рис. 30. Схема поверхностных течений в Черном море [Neumann, 1942]

В отличие от Mn Zr существенно обогащает грубозернистые осадки Каспия; в этой особенности, по-видимому, проявляется своеобразное влияние водосбора Волги и Урала.

Очень важным отличием Черного моря является довольно высокое содержание в его пелагических осадках C_{org} , а также Cu, Ni, Co и Mo, т.е. химических элементов группы Fe.

Сравнение карт, построенных для различных химических элементов в Черном море [Страхов и др., 1971] и Каспии [Холодов, Туровский, 1985], довольно затруднительно, поскольку взятые за основу градации не всегда совпадают. На рис. 31, 32 сделана попытка показать закономерности распределения элементов первой группы (Cr, Ti, V) в общих градациях; для этого пришлось существенно пересмотреть каспийский геохимический материал.

Прежде всего, сопоставление геохимических карт Черного и Каспийского морей позволяет заметить, что общие закономерности накопления элементов первой группы в обоих водоемах чрезвычайно сходны. Их максимумы повсеместно тяготеют к мелководным участкам, в пределах которых развиты грубозернистые осадки; особенном предпочтением пользуются области шельфа и приусыевые участки рек.

Однако не вызывает также сомнения, что очень четкие закономерности поведения этих элементов в Черном море при переходе к Каспию как бы стираются, становятся менее резкими и определенными. Так, высокие содержания Cr в Черном море развиты вдоль крымского шельфа, вблизи Босфора и на турецком шельфе, в его юго-восточной половине. Между этими областями максимумов находятся минимумы, довольно определено укладываемые в зону халистаз.

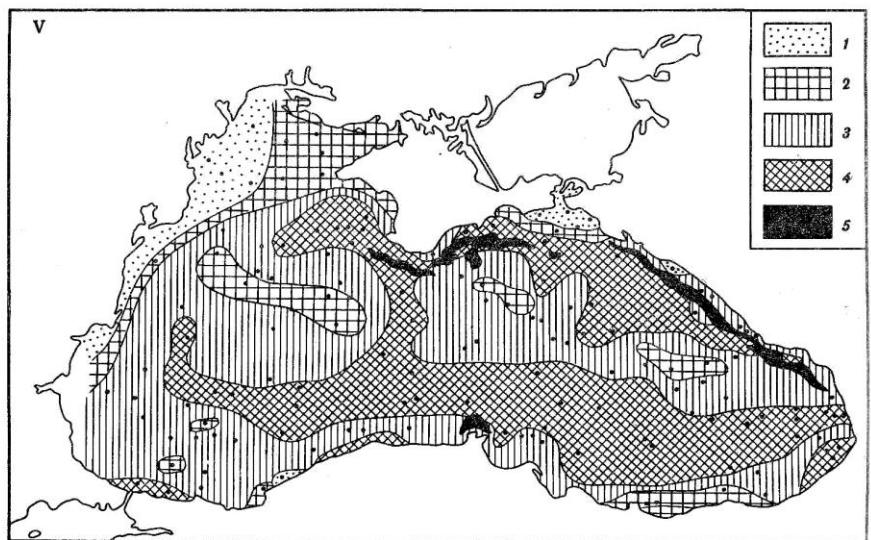
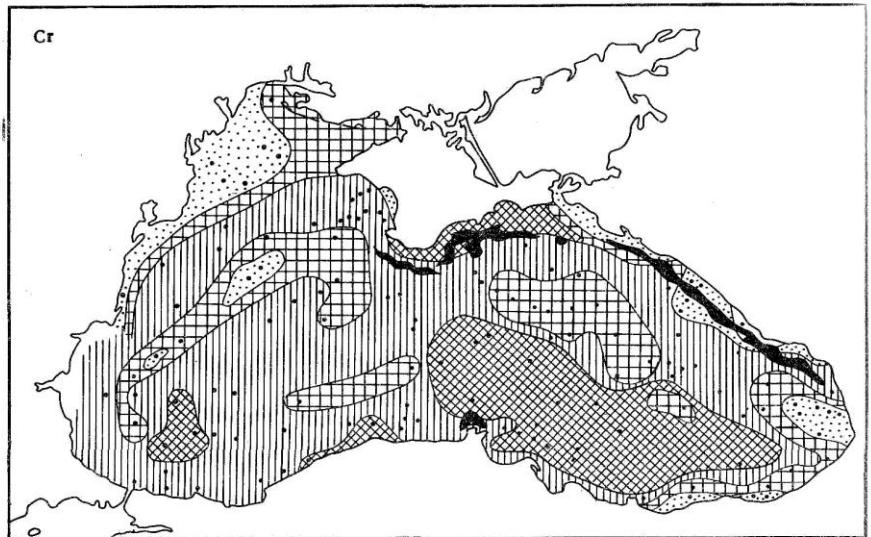


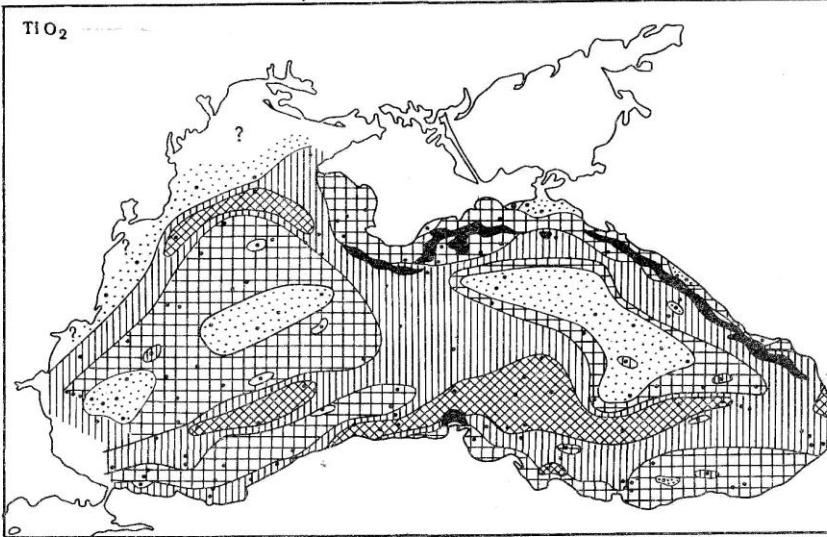
Рис. 31. Распределение Cr, Ti и V в современных осадках Черного моря в пересчете на бескарбонатное вещество [Страхов и др., 1971]. %

$\text{Cr} \cdot 10^{-4}$: 1 - < 40, 2 - 40-80, 3 - 80-120, 4 - > 120;

TiO_2 : 1 - < 0,7, 2 - 0,7-0,8, 3 - 0,8-0,9, 4 - > 0,9;

$\text{V} \cdot 10^{-4}$: 1 - < 40, 2 - 40-80, 3 - 80-120, 4 - > 120;

На рис. 31-34: 5 - области отсутствия современных осадков



Соответствующая карта, построенная для Каспия, рисует развитие высоких содержаний Cr почти во всей западной части водоема; они захватывают устье Урала, Волги, Терека, Сулака, Самура и Куры и из мелководных районов сползают в халистазы Среднего и Южного Каспия, частично захватывая их. На этом фоне обнаруживаются пятна очень высоких содержаний Cr против впадения Терека и Самура.

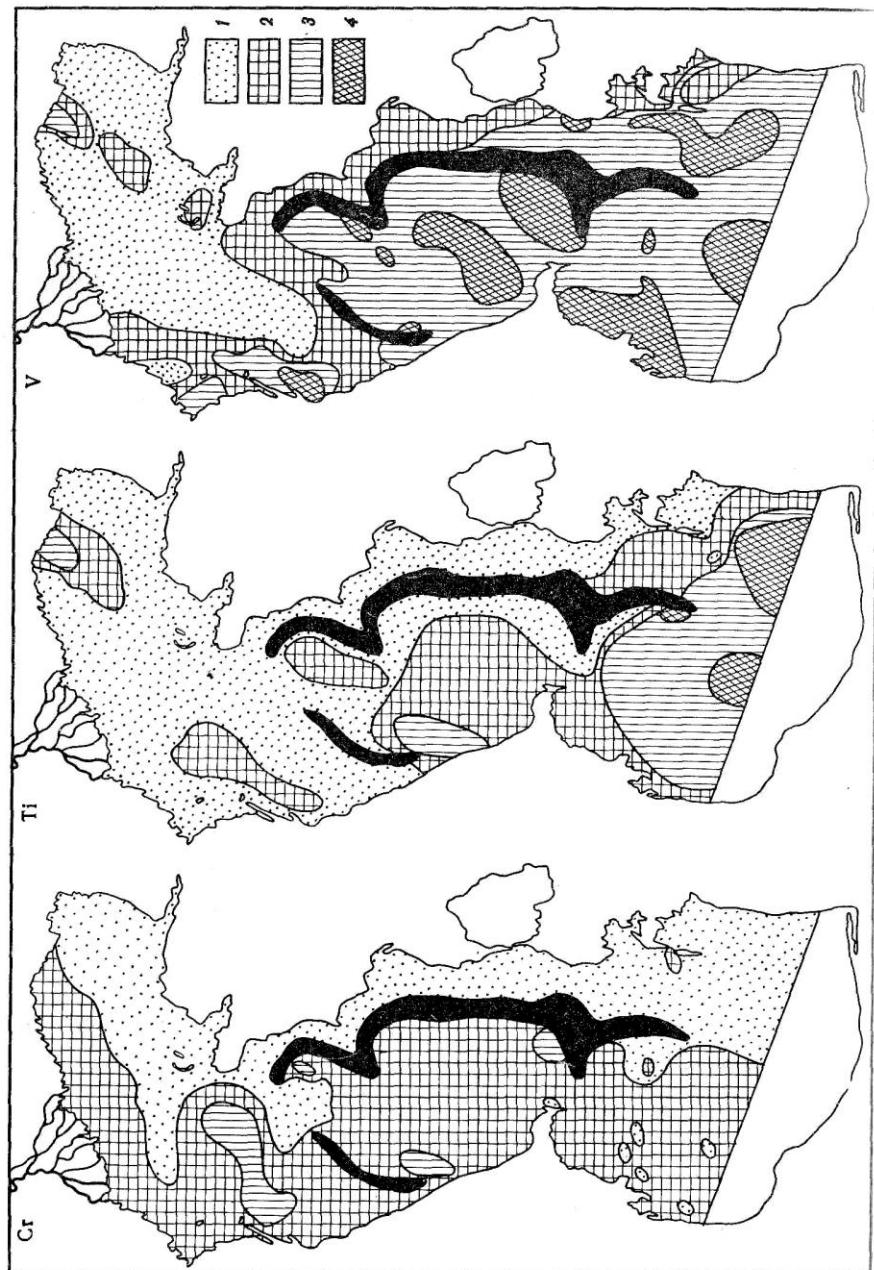
Так же выглядит сравнение поведения V. В Черном море V старательно избегает областей развития тонких илов в пределах халистаз. Однако в Среднем и Южном Каспии V образует поля высоких содержаний именно в области тонкозернистых халистатических осадков, и это придает схеме его распределения заметную неопределенность.

Значительно более похожи друг на друга геохимические схемы, показывающие поведение Fe и его группы (Mn, Co, Ni, Cu, Mo, Сорг и др.) в осадках Черного и Каспийского морей (рис. 33, 34). В этой группе максимальные содержания элементов всегда четко локализуются в наиболее глубоководных, затишных участках халистаз. Так выглядят наиболее высокие количества Fe, которые в Черном море образуют поля в западной и восточной халистазах, а в Каспийском море обогащают осадки Средне- и Южно-Каспийской впадин.

Наконец, Mo, геохимия которого обычно тесно связана с органикой, просто повторяет распределение последней в Черном и Каспийском морях.

Интересные выводы получаются, если сравнить пределы колебаний содержаний химических элементов по градациям на схемах так, как это рассчитывал Н.М. Страхов с сотрудниками [1971]; соответствующие цифры приведены в табл. 24.

Очевидно, что в Черном море элементы первой и второй групп существенно различаются между собой; если для Ti, Ge, Ga, Cr и V отношение



максимальных и минимальных концентраций колеблется от 3,2 до 8, то для Mn, Cu, Ni, Co, Mo оно возрастает от 8 до 20.

Совершенно иначе выглядит поведение разных групп химических элементов в Каспийском море; здесь отношение максимальных и минимальных содержаний по градациям схем колеблется в очень близких пределах: 2,3–4,8 для элементов группы Ti и 2,3–3,5 для элементов группы Fe.

Встает вопрос о причинах, обусловивших контрастность концентраций элементов в одном водоеме и их относительную монотонность в другом. Прежде всего, возникает мысль о тех формах, в которых химические элементы разных групп подаются реками в водоем. К сожалению, прямых данных о поведении химических элементов в реках Черноморского и Каспийского бассейнов немного.

Согласно исследованиям М.А. Глаголевой [1959], V в реках Черного моря мигрирует только в составе взвесей, не образуя растворов. Ст обычно связан не только со взвесями, но и с растворами; в водах Риони, Кубани и Чороха обнаружено от 2,6 до 35% растворенного Ст. По материалам Г.С. Коновалова с сотрудниками [1968], в Кубани и Риони 98,5% V идет во взвеси, а только 1,5% в растворе; на Волге и Урале V в растворе обнаружен не был.

У V, Ст, а также Ti, Zr и других элементов-гидролизатов коэффициенты водной миграции ничтожны; они лежат между 0,1 и 0,001 [Перельман, Батулин, 1962], что свидетельствует о преобладании взвесей в формах их миграции.

Совсем иначе обстоит дело со второй группой химических элементов; как это показала М.А. Глаголева [1959], их перенос частично осуществляется в растворах примерно так, как это показано в табл. 25.

Данные Г.С. Коновалова с сотрудниками [1968] частично отличаются от сведений М.А. Глаголевой; согласно его уточнениям, растворенные формы Fe составляют 0,5%, Mn – 4%, Ni – 14%, Cu – 27%.

И.И. Волков [1975], учтя мутность рек черноморского водосбора, рассчитал ежегодный привнос химических элементов в Черное море в процентах от общего стока. Оказалось, что в растворенной форме мигрируют Mo (58% от общего стока), Cu (18,2%), Co (12,3%), Ni (8,1%); что касается Ti, V, Zr, Ст, то роль растворов при их поступлении в водоем довольно мала (0,36–3,9%).

Любопытно, что Fe в этом ряду ближе к элементам-гидролизатам, т.е. к Ti, V, Zr, Ст. Возможно, это связано с тем, что в кислородсодержащих водах рек Fe^{3+} легко образует гидроокись $Fe(OH)_3$ и переносится в виде коллоидных хлопьев и сгустков, хотя в восстановительных обстановках такие взвеси оказываются эфемерными и легко растворяются вновь, переходя в Fe^{3+} [Страхов, 1954].

В работе Л.Л. Деминой с соавторами [1978], а также в сводке В.В. Гордеева [1983] была отмечена разница в поведении химических элементов

Рис. 32. Распределение Cr, Ti и V в современных осадках Каспийского моря в переводе на бескарбонатное вещество, %

$Cr \cdot 10^{-4}$: 1 – < 80, 2 – 80–110, 3 – > 110;

Ti : 1 – < 0,3, 2 – 0,3–0,4, 3 – 0,4–0,5, 4 – > 0,5;

$V \cdot 10^{-4}$: 1 – < 40, 2 – 40–80, 3 – 80–120, 4 – > 120

Таблица 23

Распределение средних содержаний химических элементов
в осадках Каспийского и Черного морей
(на бескарбонатное вещество)

Тип осадка	Первая группа					
	Ti	Zr	Ge	Cr	V	Ga
К а с п и й с к о е м о р е						
Песок	0,26	624	1,6	78	60	11
Алеврит	0,31	679	1,9	78	61	17
Глинистый ил ($\text{CaCO}_3 < 30\%$)	0,11	197	1,9	87	119	28
Глинисто-известковый ил ($\text{CaCO}_3 30-50\%$)	0,43	244	2,2	72	96	16
Известково-глинистый ил ($\text{CaCO}_3 > 50\%$)	0,38	395	4,0	63	74	23
Ч е р н о е м о р е						
Песок	0,43	200	1,8	39	53	40
Алеврит	0,49	270	1,6	83	118	34
Глинистый ил ($\text{CaCO}_3 < 30\%$)	0,48	180	1,8	99	120	48
Глинисто-известковый ил ($\text{CaCO}_3 30-50\%$)	0,42	150	1,6	84	111	40
Известково-глинистый ил ($\text{CaCO}_3 > 50\%$)	0,45	110	1,6	73	84	58

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

группы Fe в горных и равнинных реках. Согласно данным этих исследователей, количество металлов, находящихся во взвеси, максимально в горных реках с их повышенной мутностью (Риони, Чорох, Бзыбь, Сулак, Самур, Кура) и минимально в равнинных (Дунай, Южный Буг, Дон, Волга, Урал).

В целом же количество растворенных форм возрастает в ряду Fe, Mn, Zn, Cu так, как это показано в табл. 26.

Представления о возрастающей роли растворов в формах миграции элементов группы Fe, впервые высказанные Н.М. Страховым и др. [1971], подтверждаются величинами коэффициентов водной миграции, вычисленными А.И. Перельманом и С.Г. Батулиным [1962]; они колеблются от 1 до 0,1.

Итак, главное различие между химическими элементами первой и второй групп заключается в формах их миграции в реках; осадки морского водоема отражают эти различия и способствуют их преимущественному накоплению на шельфе или в халистатических областях; естественно, что последние заполняются наиболее тонким хемогенно-пелитовым материалом.

Нами был детально изучен химический состав взвесей рек Черноморского и Каспийского бассейнов. Мутность исследованных рек, а также гранулометрический состав фракций охарактеризованы в табл. 27. Очевидно, что реки Кавказского региона отличаются от равнинных рек платформы явным

Вторая группа						
Fe	Mn	Ni	Co	Cu	Mo	Сорг
К а с п и й с к о е м о р е						
1,63	0,04	26	10	33	1,5	0,50
2,40	0,07	37	10	37	1,6	0,54
4,24	0,11	54	18	53	7,1	1,78
4,28	0,15	52	20	53	5,0	1,87
4,20	0,09	52	21	59	4,0	2,1
Ч е р н о е м о р е						
3,47	0,07	39	11	62	6,00	0,29
3,84	0,07	58	13	71	10,34	1,13
4,50	0,07	84	15	95	18,20	1,89
4,40	0,08	74	28	137	35,04	4,60
4,42	0,08	91	39	201	59,28	8,64

Таблица 24

Пределы колебаний содержаний химических элементов
на геохимических схемах (на бескарбонатное вещество)

Элемент	Черное море			Каспийское море		
	max	min	max/min	max	min	max/min
Первая группа						
Ti	0,9	0,21	4,3	0,65	0,18	3,6
Ge	4,5	1,4	3,2	4,8	1,0	4,8
Ga	90	17	5,3	36	10	3,6
Cr	150	20	7,5	151	66	2,3
V	160	20	8,0	142	30	4,7
Вторая группа						
Fe	7,5	1,5	5	8,3	1,5	5,5
Mn	0,16	0,02	8	0,3	0,06	5,0
Cu	400	30	12–13	86	32	2,7
Ni	300	20	15	94	22	4,3
Co	70	5	14	28	12	2,3
Mo	82	4	20	16	3	5,3

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

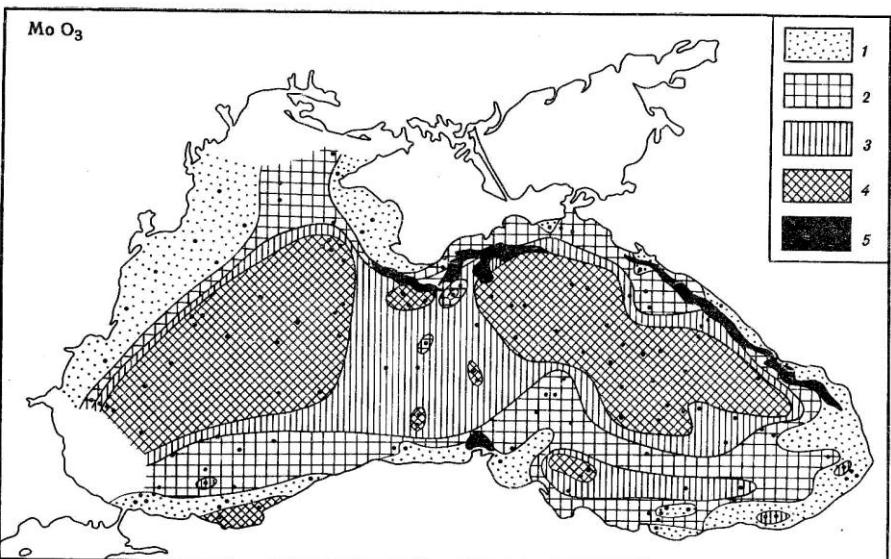
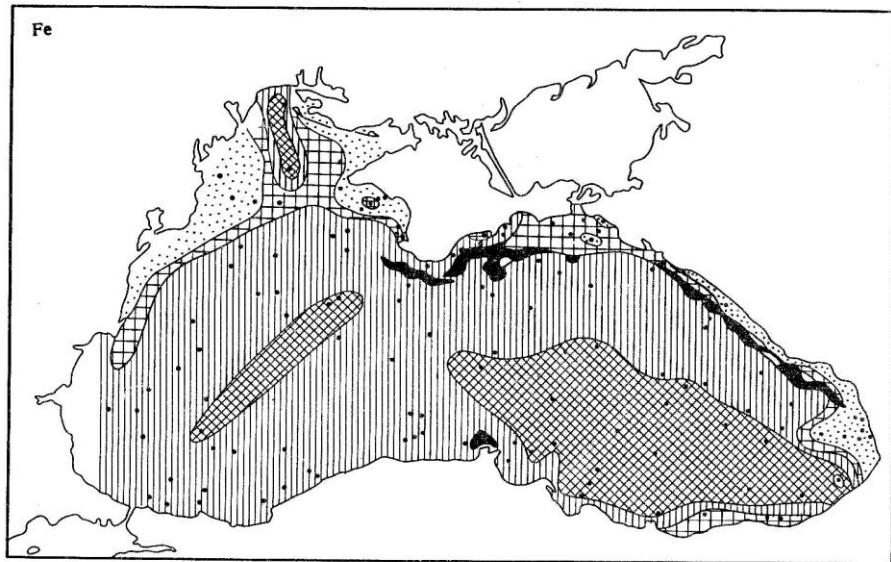


Рис. 33. Распределение Fe, Сорг, Mo в современных осадках Черного моря в пересчете на бескарбонатное вещество [Страхов и др., 1971], %

Fe: 1 - < 3, 2 - 3-4, 3 - 4-5, 4 - > 5;

Сорг: 1 - < 1, 2 - 1-2, 3 - 2-3, 4 - > 3

MoO₃ · 10⁻⁴: 1 - < 10, 2 - 10-30, 3 - 30-50, 4 - > 50

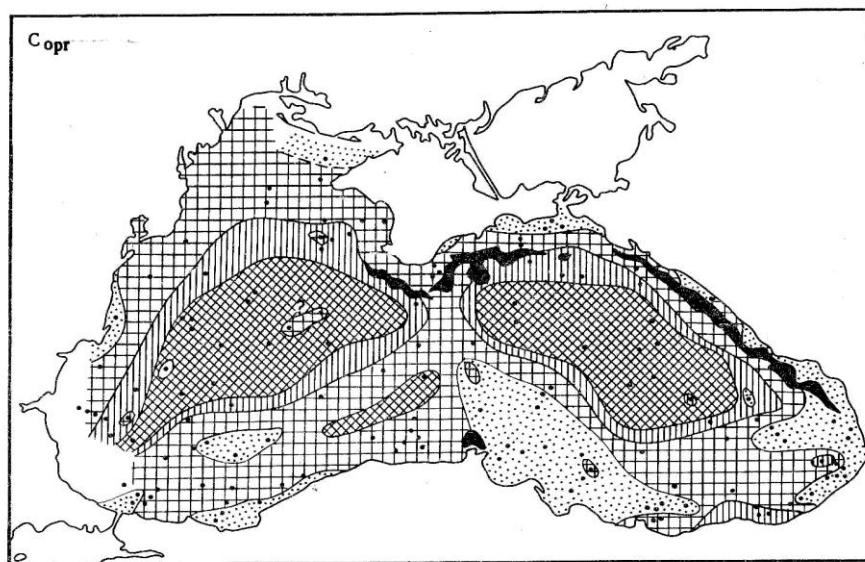


Рис. 33 (окончание)

преобладанием грубых фракций ($> 0,01$ мм); таковы Чорох и Риони среди рек Черного моря, а также Терек, Самур и Кура в бассейне Каспия.

Не вызывает сомнения, что Каспийское море, более тесно связанное с Кавказским регионом, получает со стоком кавказских рек значительно больше грубых фракций, нежели Черное море.

Это же положение хорошо согласуется с тем обстоятельством, что водосбор Каспия, как это было показано в предыдущей главе, в значительной своей части захватывает типичные аридные области; между тем основная площадь черноморского водосбора лежит в пределах гумидных площадей, и, естественно, этот водоем питается главным образом за счет типичных процессов глубокого химического выветривания.

Распределение химических элементов по разным фракциям взеси изучен-

Таблица 25
Формы миграции некоторых элементов второй группы, %

Элемент	Взвесь	Раствор	Примечание
Fe	94,8	5,2	р. Припять исключена
Mn	87,1	12,9	То же
Ni	94,9	5,1	Встречается в сильно варьирующих количествах даже у одной реки
Co	45,7	54,3	
Cu	48,2	51,8	

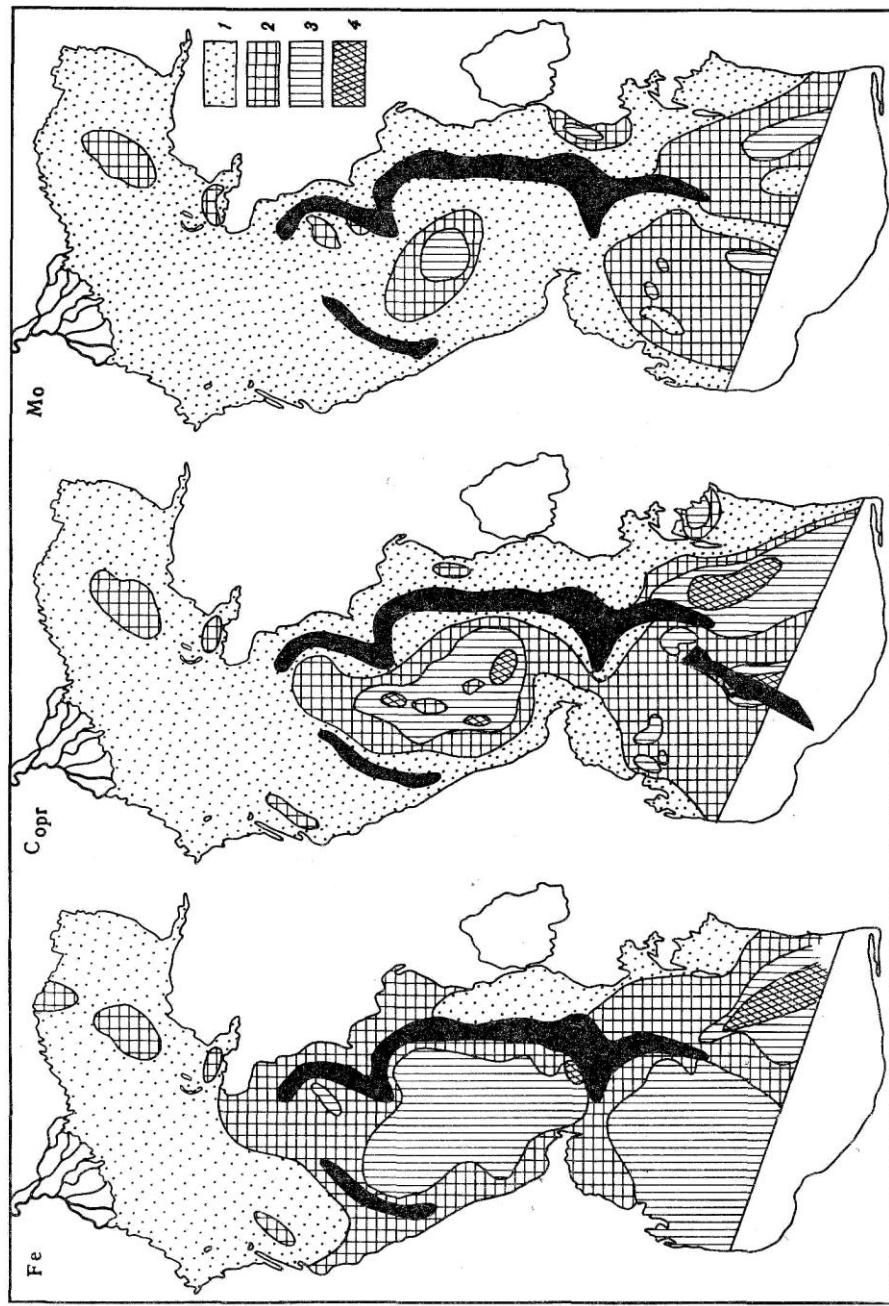


Таблица 26
Формы миграции химических элементов в реках
[Демина и др., 1978], %

Элемент	Тип реки	Взвесь	Раствор
Fe	Горная	99,86	0,14
Mn	Равнинная	95,1	4,9
	Горная	99,84	0,16
Zn	Равнинная	93,50	6,50
	Горная	84,80	15,20
Cu	Равнинная	31,50	68,50
	Горная	75,90	24,10
	Равнинная	21,50	78,50

Таблица 27
Механический состав взвесей рек Черного и Каспийского морей, %

Река	Мутность, г/л	Фракции		
		> 0,01 мм	0,01–0,001 мм	< 0,001 мм
Черное море				
Риони	0,328	15,24	57,93	26,83
Чорох	0,878	39,78	43,96	16,29
Днепр				
у Запорожья	0,0068	9,36	51,81	38,86
у Каховки	0,0068	10,07	49,05	40,87
Дунай	0,062	7,66	58,25	33,98
Кубань	0,296	21,89	48,12	30,00
	0,278	12,84	57,55	29,68
	0,270	14,53	51,54	34,02
Каспийское море				
Урал	0,058	12,5	50,0	37,5
Тerek	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

Рис. 34. Распределение Fe, Сорг, Mo в современных осадках Каспийского моря в пересчете на бескарбонатное вещество, %
 Fe: 1 – < 2, 2 – 2–4, 3 – 4–6, 4 – > 6;
 Сорг: 1 – < 1, 2 – 1–2, 3 – 2–3, 4 – > 3;
 Mo, ·10⁻⁴: 1 – < 5, 2 – 5–10, 3 – > 10

Таблица 28
Содержание химических элементов в различных фракциях взвесей рек
Черного и Каспийского морей

Река	Фракция	Первая группа				Вторая группа				
		Ti	Zr	Cr	V	Fe	Mn	Ni	Cu	Mo
Черное море										
Риони	I	0,42	252	60	108	4,06	0,66	46	25	16
	II	0,54	163	60	137	5,39	2,08	70	41	23
	III	0,47	215 (?)	56	155	6,98	1,34	74	60	22
Чорох	I	0,39	178	46	95	4,65	0,08	32	49	13
	II	0,47	225	75	116	5,55	0,11	58	48	17
	III	0,45	211	61	95	6,44	0,14	79	98	19
Кубань (у г. Краснодара)	I	0,42	385	76	64	2,62	0,04	30	9	8
	II	0,64	303	85	103	4,52	0,05	44	23	9
	III	0,53	222	87	139	6,96	0,05	64	42	13
Кубань (у г. Темрюка)	I	0,42	163	93	88	3,01	0,05	36	34	15
	II	0,64	259	82	106	5,22	0,11	47	32	14
	III	0,45	266 (?)	92	130	6,96	0,08	60	56	13
Дунай	I	0,45	414	93	69	2,81	0,05	51	57	18
	II	0,64	370	116	104	4,52	0,13	60	61	18
	III	0,46	118	101	86	6,10	0,08	82	116	14 (?)
Каспийское море										
Урал	I	Не опр.	Не опр.	82	62	Не опр.	36	69	12	1,5
	II	0,49	249	150	110	2,72	0,49	80	170	18
	III	0,38	127	65	64	4,43	0,40	61	113	14
Тerek	I	0,28	273	86	107	3,53	0,07	37	80	14
	II	0,35	172	78	152	4,72	0,09	38	102	14
	III	0,28	150	73	113	6,36	0,14	44	157	16
Самур	I	0,28	222	72	106	3,84	0,08	46	90	14
	II	0,36	165	52	93	4,89	0,08	46	112	15
	III	0,26	134	88	134	6,90	0,15	49	134	15
Кура	I	Не опр.	Не опр.	130	185	Не опр.	Не опр.	81	~ 500	28
	II	0,51	"	93	162	4,53	0,11	63	~ 500	25
	III	0,32	"	91	143	4,76	0,13	67	~ 670	24

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

ных нами рек приведено в табл. 28. Анализ приведенных цифр, прежде всего, заставляет признать, что основная масса химических элементов первой группы (Ti, Zr, Cr, V) довольно постоянно связано с алевритовой и грубопелитовой фракциями. При этом Zr и Cr часто оказываются приуроченными к алевритовым фракциям; Ti, Cr и V тяготеют к грубопелитовым фракциям, а V чаще связан с тонкопелитовыми взвесями. Исключение составляет V во взвесях Терека, Самура и Куры; здесь он неожиданно распространяется в алевритовых взвесях.

Любопытно, что все элементы группы Fe (Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Mo) оказы-

ваются постоянно приурочены к очень тонкой пелитовой фракции; по-видимому, такое их положение объясняется преобладанием растворов в процессе их миграции в реках.

К сожалению, табл. 28 не позволяет оценить всю массу стока Черного и Каспийского морей; более того, поскольку состав взвеси, а также распределение химических элементов по фракциям варьируют от сезона к сезону и из года в год, естественно, что данные, приведенные в ней, следует рассматривать лишь как первое наведение.

И тем не менее представляется вероятным, что одно из важных отличий Каспийского моря от Черного заключается в дефиците химических элементов, поступающих в водоем в виде истинных растворов; это, несомненно, создавало известную геохимическую однородность состава современных осадков в Каспии.

Другое важное различие Черного и Каспийского морей заключается в том, что в первом судьба органического вещества существенно иная, нежели во втором. Как это было показано в работе В.Г. Дацко [1959] и подтверждено работами ряда других исследователей, годовая продуктивность биоса Черного моря оценивается величиной 421 млн т органического вещества, тогда как годовая продукция Каспийского моря равняется 314,2 млн т сухого веса. При этом если продуктивность фитопланктона и зообентоса Каспия примерно в 2 раза превышает соответствующую годовую продуктивность Черного моря, то бактериальная продуктивность Черного моря примерно в 3–4 раза превосходит годовую продукцию бактерий Каспия.

Как следствие таких соотношений, количество реальной органики, сконцентрированной в водах Черного моря в результате деятельности фитопланктона и макрофитов, а также благодаря поступлению с континента с водами рек оценивается в 111,4 млн т сухого веса. Это почти вдвое меньше аналогичной характеристики Каспия, которая равняется 207,3 млн т.

Далеко не все это органическое вещество, взвешенное в водах южных морей, захороняется в осадках. Балансные расчеты показывают, что в Черном море ежегодно на дно осаждается 12, Каспийском – 8 млн т сухого веса.

Если учесть при этом различную площадь этих водоемов, то окажется, что ежегодный темп осаждения органического вещества на дно будет довольно близок. Действительно, по данным В.Г. Дацко [1959], в Черном море он равен $0,0029 \text{ г}/\text{см}^2$ в сухом весе и $0,012 \text{ г}/\text{см}^2$ в органическом углероде. В соответствии с расчетами О.К. Бордовского [1974], в Каспийском море он оценивается в $0,0011 \text{ г}/\text{см}^2$ ежегодно. Иначе говоря, осаждение органического вещества на дно и в Черном море и в Каспийском морях осуществляется близкими темпами, примерно со скоростью $0,0011$ – $0,0012 \text{ г}/\text{см}^2/\text{год}$; это означает, что ежегодно на каждый 1 м^3 дна этих водоемов в среднем выпадает 11–12 г $C_{\text{орг}}$.

Выше, однако, было показано, что реальное количество способного захороняться органического вещества в водах Черного моря в 2 раза меньше по сравнению с водами Каспийского моря; почему же выравнивается темп захоронения органики в обоих водоемах?

Таблица 29
Распределение C_{org} в осадках Черного и Каспийского морей
(на бескарбонатное вещество), %

Тип осадка	Черное море [Глаголева, 1961]	Каспийское море
Песок	0,29	0,50
Алевролит	1,13	0,54
Глинистый ил ($CaCO_3 < 30\%$)	1,89	1,78
Глинисто-известковый ил ($CaCO_3 30-50\%$)	4,60	1,87
Известково-глинистый ил ($CaCO_3 > 50\%$)	8,64	2,10

В значительной мере такая нивелировка осадконакопления органики обусловлена, по-видимому, более благоприятными условиями ее минерализации в Каспийском море. Действительно, более интенсивное конвективное перемешивание вод Каспийского моря, нередко захватывающее всю его толщу, несомненно способствует повышению аэрации и активному проникновению в глубь моря растворенного кислорода. Наоборот, заметное расслоение вод Черного моря, явные следы застойности и широкое распространение в нем сероводородного заражения, возможно, оказывают стабилизирующее влияние на разложение взвешенного органического вещества.

Так, данные В.Г. Дацко [1959] позволяют установить, что в Каспийском море из всего количества поступающего органического вещества (207 млн т) минерализуется около 199 млн т, что составляет около 96% всей его массы. В Черном море процессы минерализации и разложения органического вещества несколько подавлены: из 111 млн т органического вещества минерализуются только 95 млн т, или 86%.

Таким образом, можно предполагать, что кислородный газовый режим Каспийского моря оказывает некоторое влияние на разложение и минерализацию взвешенного в воде органического вещества, что способствует выравниванию накопления органики на дне водоемов.

Следует подчеркнуть, что количество органического вещества, присутствующего в современных осадках Черного и Каспийского морей, совершенно не соответствует его количеству в водной массе этих водоемов. В самом деле, еще в работе Т.И. Горшковой [1970] было показано, что среднее содержание C_{org} в осадках Черного моря достигает 2,15%; в Каспийском море оно резко уменьшается до 1,02%. Детальные расчеты Т.И. Горшковой, а также данные Л.И. Лебедева и др. [1973], О.К. Бордовского [1974] хорошо согласуются с нашими данными, приведенными в табл. 29.

Очевидно, что разнотипные осадки Каспия содержат очень небольшие количества органики; кроме того, разница между максимальными и минимальными содержаниями C_{org} в Каспийском море обычно невелика (4,2%), тогда как в Черном море она достигает предельных значений (30%).

Процессы относительного накопления органического вещества в осад-

ках Черного моря, как на это впервые указал Н.М. Страхов [1947], в значительной степени зависят от разбавляющего влияния других компонентов — терригенного материала и карбонатов. Можно поэтому думать, что и различия в концентрациях органического вещества в осадках Черного и Каспийского морей определяются разным темпом накопления осадков и осадочных компонентов на их дне.

Следует, в частности, иметь в виду, что скорости осадконакопления в Черном море, по данным А.Д. Архангельского, Н.М. Страхова [1938], а также А.П. Лисицына [1974], колеблются от 400 мм/1000 лет у побережий до 12–40 мм/1000 лет в центральных халистазах.

В отличие от Черного Каспийское море характеризуется необычайно интенсивным осадконакоплением. По данным А.П. Лисицына, в Северном Каспии скорость накопления осадков достигает 1000 мм/1000 лет, в западной части Южного Каспия — 1000 мм/1000 лет, а на восточном шельфе — 300 мм/1000 лет. Даже в самых глубоких частях этого водоема скорость осадконакопления нередко достигает 200–600 мм/1000 лет.

Столь же показательным выглядят темп карбонатонакопления на дне сравниваемых бассейнов. В Черном море он обычно колеблется от 0 до 7 г/см²/1000 лет, тогда как в Каспийском — от 7 до 21 г/см²/1000 лет [Лебедев и др., 1973]. Вывод очевиден: невысокие количества органического вещества в осадках Каспийского моря определяются разбавляющим действием терригенного и карбонатного материала. При примерно равном поступлении органического вещества на дно Каспийского и Черного морей на дне Черного моря, где осаждение терригенно-карбонатной составляющей приторможено, идет относительное накопление органики и формируются осадки, содержащие повышенное ее количество.

Таким образом, несоответствие между продуктивностью исследуемых водоемов и процентным содержанием органического вещества в их осадках объясняется, с одной стороны, разной интенсивностью его окисления и минерализации, а с другой — разными скоростями накопления разбавляющих компонентов.

Как бы то ни было, но относительное накопление органического вещества в Черном море (и особенно в глубоководных его частях) влечет за собой значительную концентрацию химических элементов второй группы — Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Mo и др.; все они мигрируют в растворах и особенно охотно прижизненно усваиваются или сорбируются отмирающим планктоном из вод (см. гл. 7).

Третий процесс, способствующий интенсивному осаждению химических элементов группы Fe, именно в Черном море связан с сероводородным заражением и возможностью седиментационного и диагенетического образования сульфидов.

Как известно, в Черном море четко проявилась стратификация водной толщи, практически отсутствует конвективное перемешивание, а из илов в водную массу водоема поступает огромное количество H_2S ; в результате только верхний 150-метровый слой этого бассейна содержит кислород, а ниже располагается почти 2000-метровая масса воды с явными признаками сероводородного заражения.

Естественно, что химические элементы группы Fe, проходя через кислород- и сероводородсодержащую воду, испытывают редукцию, которая

Таблица 30
Нарастание редукции Fe в водах Черного моря
с глубиной [Страхов, 1976], %

Зона	Роль сероводородной воды	Роль диагенеза
Кислородная	0	100
Сероводородная, 100 м	5	95
Сероводородная, 700 м	11	89
Сероводородная, 1450 м	20	80

Таблица 31
Распределение Cu, Ni, Co, As в сульфидных стяжениях
и во вмещающих илах Черного моря [Бутузова, 1969], $10^{-4}\%$

Компоненты	Пирит				Магнитные сульфиды			
	Cu	Ni	Co	As	Cu	Ni	Co	As
Сульфидные стяжения	186	143	173	876	181	167	163	635
Вмещающие илы	37	79	17	20	41	18	72	20
Коэффициент концентрации	4,96	1,86	11	43,8	4,4	9,28	2,26	31,8

нарастает сверху вниз [Страхов, 1959, 1976]; ее последовательность описана соотношениями, представленными в табл. 30.

Именно благодаря редукции Fe^{3+} и переходу его в Fe^{2+} в водах Черного моря образуются гидротроилит и пирит, на присутствие которых указывали Н.И. Чигирин, П.Д. Данильченко [1930], Н.М. Страхов [1959], С.Б. Тамбиров, Н.Н. Жабина [1988] и ряд других исследователей.

Следует отметить при этом, что пирит и гидротроилит обычно накапливают не только Fe; по данным Г.Ю. Бутузовой [1969], в нем концентрируются также Cu, Ni, Co, As (табл. 31). Хотя анализы Г.Ю. Бутузовой относятся главным образом к конкрециям, сложенным пиритом, а также гидротроилитом и мельниковитом (магнитные сульфиды), думается, что приведенные характеристики можно распространить также и на микровключения этих минералов,звещенные в воде.

Что касается форм нахождения элементов-примесей в гидротроилите, то, как это отметили Н.М. Страхов и др. [1971, с. 24], "... все они присутствуют в качестве изоморфных замещений в решетке сульфидов, поскольку радиусы ионов Fe, Co, Ni очень близки, а группа AsS может замещать S_2^{2-} . То же вероятно относится и к молибдену (?) и селену (?). Наиболее вероятной формой вхождения меди являются эпикаксические включения ее сульфида: микро- и субмикровростки и срастания".

Несколько иначе выглядит поведение Mn в водах Черного моря; в кислородной зоне его содержание ничтожно, но резко возрастает в серо-

водородной зоне. Здесь содержание растворенного Mn достигает 68–95% от всей его массы. Согласно данным Б.А. Скопинцева и Т.П. Поповой [1963], количество Mn в воде сероводородной зоны колеблется в пределах 0,2–0,5 мг/л, что в пересчете на суммарное содержание составляет 100 млн т. Иначе говоря, в сероводородной зоне Черного моря в растворе находится масса Mn, отвечающая примерно 400 млн т высококачественной руды, т.е. крупному месторождению.

В отличие от Fe и Mn Mo весь осаждается в сероводородной зоне; его концентрации довольно значительны в кислородной зоне, но резко падают в сероводородной [Пилипчук, Волков, 1968]. Причина такого поведения заключается в том, что Mo может соосаждаться как с сульфидами, так и с органическим веществом и не случайно его накопление в известково-глинистых и глинисто-известковых илах Черного моря достигает рекордных значений (см. табл. 24).

В целом, как показал Н.М. Страхов [1976], пересчитавший анализы Д. Спенсера и П. Бревера [Spencer, Brewer, 1974], по типу Fe ведет себя в Черноморском водоеме Co, по типу Mo—Ni, а по типу Mo—Zn (табл. 32).

Было также установлено, что на границе кислородной и сероводородной зон все элементы группы Fe концентрируются благодаря тому, что здесь скачок плотностей задерживает падение частиц на дно; образуется концентрат выпадающих взвесей, как бы "подвешенный" в определенной зоне.

Можно думать, что сероводородное заражение глубинных вод Черного моря существенно усиливает осаждение химических элементов группы Fe. При этом наиболее интенсивно в форме сульфидов и с органическим веществом осаждаются Mo, Zn и Cu, менее интенсивно – Co и Fe, тогда как Mn и Ni осаждаются в минимальных количествах, в основном растворяясь в морской воде сероводородной зоны.

Значительные концентрации Mo в современных пелагических илах Черного моря И.И. Волков и М.Ф. Пилипчук [Pilipchuk, Volkov, 1974] связывают не только с его поступлением с континента в морской водоем, но и с подтоком средиземноморских вод через проливы Босфор и Дарданеллы. Благодаря кислородному режиму воды Средиземного моря содержат концентрации Mo, в 2,5 раза превышающие его содержание в черноморской воде. При малой растворимости сульфида Mo весь поступающий в сероводородную зону Черного моря Mo осаждается и дополнительно обогащает осадок.

В отличие от Черного моря Каспий представляет собой водоем, в котором конвективное перемешивание играет очень большую роль в формировании гидрогеологической структуры вод. Благодаря активно развитым процессам конвекции, охватывающим всю толщу вод [Косарев, 1986], кислород содержится даже в придонных водах наиболее глубоких котловин. Так, в придонном слое Дербентской впадины насыщение вод растворенным кислородом составило 46%, а в Южно-Каспийской – 27%. Вполне вероятно, что в Каспийском море, так же как в Средиземном, воды глубоких зон содержат повышенное количество растворенного Mo.

Благодаря широкому развитию кислорода в Каспийском море исчезает такой дополнительный источник поступления и избирательного перевода в осадок поливалентных элементов, как сульфидообразование;

Таблица 32

Форма нахождения элементов в воде Черного моря, мкг/кг [Страхов, 1976]

Чис- ло стан- ций	Глубина опробова- ния, м	Общая масса взвеси	Fe		Mn		Co			
			а	б	а	б	а	б		
Прибрежная полоса										
Кислородная зона										
4	1-250	364	12,8	4,4	—	—	0,11	0,59		
Сероводородная зона										
3	300-1700	170	9,88	14,4	0,051	369	0,005	0,66		
Открытое море (в районе халистаз)										
Кислородная зона										
6	10-150	152	2,6	8,6	—	—	0,003	0,56		
Сероводородная зона										
4	400-2100	60	3,2	8,4	0,050	286	0,003	0,61		

Примечание. а – взвесь; б – раствор. Fe, Co в области открытого моря постоянны сверху донизу, Mn, Ni увеличиваются в сероводородной зоне, Cu, Zn в этой же зоне убывают.

в конечном счете все это наряду с усиленным осаждением механических взвесей и разбавлением содержаний органического вещества приводит к малой геохимической контрастности прибрежных и глубоководных илов этого водоема.

Итак, геохимические исследования современных осадков Черного и Каспийского морей позволяют выделить по закономерностям поведения две группы химических элементов. К первой группе принадлежат Zr, Cr, Ti, V и, возможно, Ge. Эти элементы-гидролизаты имеют сравнительно малую подвижность в гумидных зонах гипергенеза и почти всегда накапливаются в прибрежных гидродинамически активных частях морских бассейнов.

Ко второй группе следует отнести Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Mo, Сорг и ряд других элементов. Все они отличаются значительной подвижностью в гумидных обстановках, в реках склонны мигрировать в растворах и обычно концентрируются в затишных, более глубоководных, халистатических участках дна конечного водоема стока.

Можно думать, что такая группировка химических элементов характерна для многих морских водоемов, в которых, как правило, терригенные песчано-алевритовые отложения играют значительную роль. Менее типична она для океанических бассейнов, где, как это хорошо показал Н.М. Страхов [1976], резко усиливается относительная роль растворов, возрастает значение биологических процессов, а среди огромного спектра химических элементов, накапливающихся в осадках, выделяются группа биолитов (SiO_2 ; Сорг, CaCO_3 , N, I, Br), железомарганцевая группа, вклю-

чающая четыре подгруппы: собственно железную (Fe, Ge, V, Cr), гидролизатную (Al, Ti, Zr, Ga, Ta, Nb), халькофильную (Pb, Zn, As, Cu) и собственно марганцевую (Mn, Co, Ni, Mo), а также переходная группа, представленная TR и P.

Естественно, возникает вопрос: что же управляет различным поведением химических элементов в современном морском осадочном процессе, какие факторы определяют столь очевидные различия в поведении двух выделенных групп?

Ответы на этот вопрос отчасти дает табл. 33, в которой делается попытка показать распределение 16 химических элементов в минералах-носителях, слагающих разнообразные по составу магматические и метаморфические породы; в ней охарактеризован состав 42 минералов,

Zn		Cu	Ni
а	б	Только раствор	

Прибрежная зона			
Кислородная зона			
0,250	1,70	1,66	2,01
0,43	0,60	0,11	2,60
Открытое море (в районе халистаз)			
Кислородная зона			
0,28	1,91	1,70	1,76
0,5	1,1	0,16	2,76
Сероводородная зона			

При построении табл. 33 были использованы "Очерки геохимии" В.И. Вернадского [1934], сборник "Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов" [1966], а также труды А.Е. Ферсмана [1953], Э.Б. Сенделла, С.С. Голдич [1952], В.Н. Холодова [1968, 1973], Л.В. Пустовалова и др. [1964], И.И. Малышева [1957], Л.Ф. Борисенко [1973], Х. Дегенхардта [1959], П. Куроды, Э. Сенделла [1959], Р.С. Юнга [1959], Л.В. Таусона, З.В. Студениковой [1959], В.И. Герасимовского [1963] и др.

В каждом минерале отмечены спорадическое присутствие химического элемента (точкой) или его постоянная концентрация (крестик). Все минералы в соответствии с представлениями А.А. Кухаренко [1961] об их устойчивости в гумидных обстановках кор выветривания иrossы-необразования подразделены на четыре различные группы – весьма устойчивые, устойчивые, умеренно устойчивые и неустойчивые; для каждого минерала-носителя приводится его формула, по А.Г. Бетехтину [1950].

Анализ табл. 33 показывает, что Zr, Cr, Ti, V и Ge чаще всего концентрируются в группах весьма устойчивых и устойчивых минералов. Действительно, главными носителями Zr являются цирконы, Ст – шпинель и хромшпинелиды, Ti – рутил, лейкоксен, анатаз, брукит, ильменит, сфен и титаномагнетит, V – рутил, титаномагнетит, магнетит, а Ge – турмалин, топаз и магнетит.

Характерно, что химические элементы этой группы обычно не концентрируются, а только присутствуют в умеренно-устойчивых и неустой-

Таблица 33

Распределение химических элементов в минералах-носителях

Относительная устойчивость минералов [Кухаренко, 1961]	Минерал	Формула минерала [Бетехтин, 1950]
Весьма устойчивые	Циркон	ZrSiO ₄
	Шпинель	MgAl ₂ O ₄
	Рутил	TiO ₂
	Лейкоксен	TiO ₂
	Анатаз	TiO ₂
	Брукит	TiO ₂
	Турмалин	(Na, Ca) (Mg, Al) ₆ [Si ₆ Al ₃ B ₃ (O, OH) ₃₀]
	Топаз	Al ₂ [SiO ₄] ₂ [F, OH] ₂
	Гематит	Fe ₂ O ₃
Устойчивые	Хромшпинелиды	(Mg, Fe)(Cr, Al, Fe) ₂ O ₄
	Андалузит	Al ₂ [SiO ₄]O
	Монацит	(Ce, La...)PO ₄
	Ксенотит	YPO ₄
	Ильменит	FeTiO ₃
	Дистен	Al ₂ [SiO ₄]O
	Силлиманит	Al[AlSiO ₅]
	Сфен	CaTi[SiO ₄]O
	Титаномагнетит	FeFe ₂ O ₄
Умеренно устойчивые	Магнетит	FeFe ₂ O ₄
	Гранат-альмандин	Fe ₃ Al ₂ [SiO ₄] ₃
	Ставролит	FeAl ₄ [SiO ₄] ₂ O ₂ [OH] ₂
	Хлоритоид	Fe ₃ Al ₂ [Al ₂ Si ₂ O ₁₀] ₂ [OH] ₄
	Эпидот	Ca ₂ (Al, Fe) ₃ Si ₃ O ₁₂ [OH]
	Актиноолит	Ca ₂ [Mg, Fe] ₅ [Si ₄ O ₁₁] ₂ [OH] ₂
	Диопсид	CaMg[Si ₂ O ₆]
	Ортит	(Ca, Ce) ₂ (Al, Fe) ₃ Si ₃ O ₁₂ [O, OH]
	Гранат-гроссуляр	Ca ₃ Al ₂ [SiO ₄] ₃
Неустойчивые	Гранат-андрадит	Ca ₃ Fe ₂ [SiO ₄] ₃
	Апатит	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F; Ca ₅ (PO ₄) ₃ Cl
	Роговая обманка	Ca ₂ Na(Mg, Fe) ₄ (Al, Fe)[(Si, Al) ₄ O ₁₁ J ₂][OH] ₂
	Биотит	K(Mg, Fe) ₃ [Si ₃ AlO ₁₀] ₂ [OH, F] ₂
	Ангит	Ca(Mg, Fe, Al)[(Si, Al) ₂ O ₆]
	Щелочные амфиболовы	Na ₂ (Mg, Fe) ₃ Al ₂ [Si ₄ O ₁₁ J ₂](OH, F) ₂
	Ромбические пироксены	Mg ₂ [Si ₂ O ₆], (Mg, Fe) ₂ [SiO ₂ O ₆] ₃
	Эгирин	Na ₂ Fe[Si ₂ O ₆]
	Оlivин	(Mg, Fe) ₂ SiO ₄

Zr	Cr	Ti	V	Ge	Первая группа		Вторая группа								
					Fe	Mn	P	Ni	Co	Cu	Ga	Mo	Pb	Zn	U
+															+
	+				+	+									
		+				+									
			+				+								
				+				+							
					+				+						
						+				+					
							+				+				
								+				+			
									+				+		
										+					
											+				
												+			
													+		
														+	
															+