

А. Ю. МИТРОПОЛЬСКИЙ,
А. А. БЕЗБОРОДОВ,
Е. И. ОВСЯНЫЙ

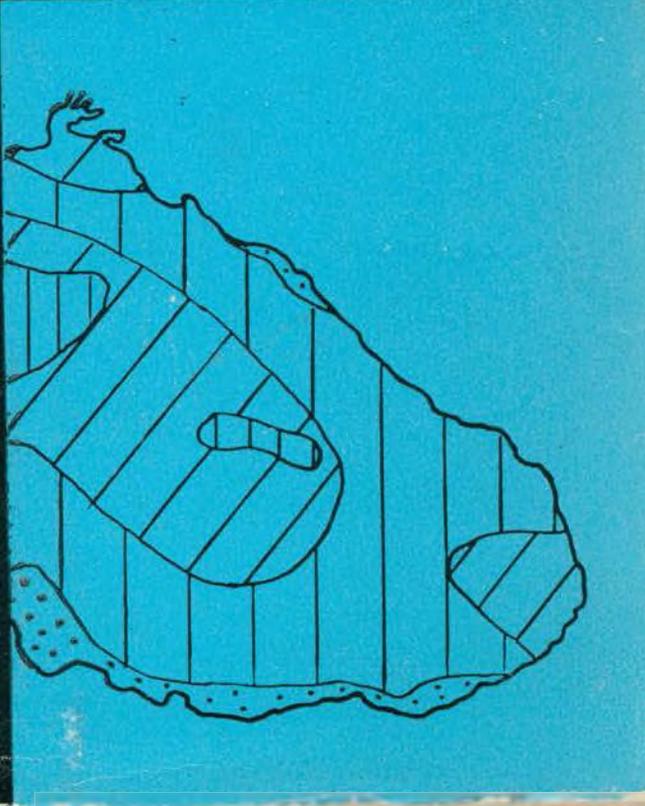
ГЕО.

ХИМИЯ

ЧЕРНОГО
МОРЯ



ОБЩАЯ ГЕО-
ЛОГИЧЕСКАЯ,
ГИДРО-
ЛОГИЧЕСКАЯ
И ГИДРО-
ХИМИЧЕСКАЯ
ХАРАКТЕ-
РИСТИКА



ГЕО-
ХИМИЧЕСКАЯ
ХАРАКТЕ-
РИСТИКА

ГЕО- ХИМИЯ

А. Ю. МИТРОПОЛЬСКИЙ,
А. А. БЕЗБОРОДОВ,
Е. И. ОВСЯНЫЙ

ЧЕРНОГО МОРЯ

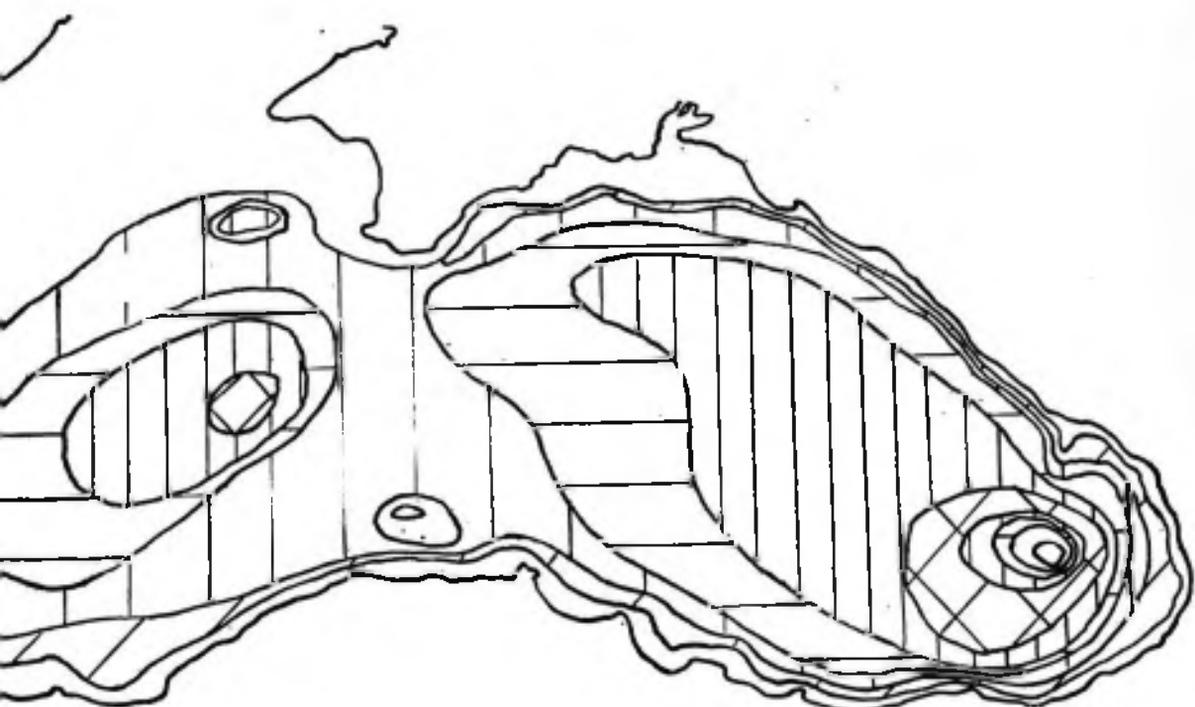
ОБЩАЯ ГЕО-
ЛОГИЧЕСКАЯ,
ГИДРО-
ЛОГИЧЕСКАЯ
И ГИДРО-
ХИМИЧЕСКАЯ
ХАРАКТЕ-
РИСТИКА

ГЕО-
ХИМИЧЕСКАЯ
ХАРАКТЕ-
РИСТИКА

А. Ю. МИТРОПОЛЬСКИЙ,

А. А. БЕЗБОРОДОВ,

Е. И. ОВСЯНЫЙ



ГЕО.

ХИМИЯ

ЧЕРНОГО
МОРЯ

КИЕВ
НАУКОВА ДУМКА
1982

Геохимия Черного моря / Митропольский А. Ю., Безбородов А. А., Овсяный Е. И. — Киев : Наук. думка, 1982. — 144 с.

В монографии приведены результаты изучения геохимических особенностей распределения макрокомпонентов и микроэлементов в воде, взвеси и донных осадках Черного моря.

Рассмотрены вопросы геохимической эволюции микроэлементов в Черном море — от мобилизации их на континенте до погребения в донных осадках. Изучены основные источники поступления элементов в Черноморский бассейн; впервые показана роль атмосферного вклада; оценен баланс микроэлементов в море и продолжительность их пребывания там. Охарактеризовано поведение микроэлементов в водной толще в зависимости от гидрохимической структуры вод Черного моря с учетом специфики сероводородного загрязнения. Приведены карты пространственного распределения элементов на поверхности моря, построенные с применением метода объективного анализа экспериментальных данных, и рассмотрены основные факторы, определяющие пространственную изменчивость элементов на поверхности моря и в толще вод.

Рассмотрены состояние микроэлементов в морской воде в осадках и изменения их миграционных форм под влиянием физико-химических условий при переходе через геохимические барьеры. Приведены данные о распределении элементов в донных осадках и рассмотрено их поведение в процессе осадкообразования и на последующих стадиях диагенеза.

Рассчитана на специалистов в области морской геологии, гидрохимии, геохимии и литологии.

Ил. 73. Табл. 49. Библиогр. с. 131—139 (293 назв.)

Ответственный редактор *Е. Ф. Шнюков*

Рецензенты *Э. В. Соболевич, В. П. Усенко*

Редакция литературы о Земле

М $\frac{1904020000-437}{M224(04)-82}$ 270-82.

© Издательство «Наукова думка», 1982

*Посвящается светлой памяти
Аркадия Георгиевича
Колесникова — организатора
морских исследований
на Украине*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Черное море — замечательная природная лаборатория, над познаванием геологических, химических и физических процессов в которой работает не одно поколение ученых. Уникальность этого внутриконтинентального бассейна котловинного типа заключается в сероводородном заражении, которое определяет своеобразие геохимической эволюции вод и осадков. Мощный геохимический барьер в толще вод, барьерные зоны на контакте речных и морских вод, области лавинной седиментации кавказских рек и Дуная, интенсивное развитие наньонов, сложная неотектоника, расположенные бассейны в переходной климатической зоне (от аридной к гумидной) — все это определило своеобразие геохимических особенностей в распределении макрокомпонентов и микроэлементов в процессе седиментогенеза и на стадии диagenеза осадков в Черном море.

В 1972 г. директор Морского гидрофизического института (МГИ) АН УССР академик А. Г. Колесников выступил инициатором проведения широких комплексных исследований в Черном море силами целого ряда научных учреждений Академии наук Украины. Под его руководством была разработана комплексная программа изучения Черного моря — «Юг», по которой проведены две экспедиции на НИС «Академик Вернадский» и экспедиционным судне «Муксув» в 1972 и 1973 гг. Эта программа предусматривала изучение гидрологии, гидрфизики, гидрохимии, геологии и геохимии водной толщи и дна акватории Черного моря. Институт геологических наук (ИГН) АН УССР принял активное участие в работах по этой программе. Про-

грамма «Юг» предшествовала межведомственной программе СКОИЧ (совместные океанографические исследования Черного моря), исследования по которой под руководством академик АН УССР Б. А. Нелено успешно осуществляются в настоящее время. В рамках этих программ с учетом комплексности и специализации авторы предприняли попытку выяснить геохимические явления в прошлом и настоящем, изучив факторы миграции химических элементов в историческом разрезе.

Основоположник геохимии академик В. И. Вернадский дал следующее определение этой науке:... «Геохимия научно изучает химические элементы, т. е. атомы земной коры и, насколько возможно, всей планеты. Она изучает их историю, их распределение и движение в пространстве—времени, их генетические на нашей планете соотношения». Дополняя эту формулировку, академик А. Е. Ферсман писал:... «Геохимия изучает историю химических элементов-атомов в земной коре и их поведение при различных термодинамических и физико-химических условиях природы». Возникнув как самостоятельная отрасль науки в первом десятилетии XX века, геохимия развивалась настолько бурными темпами, что к настоящему времени существует свыше десятка самостоятельных направлений. К ним следует отнести региональную геохимию, геохимию минералов, биогеохимию, гидрогеохимию, геохимию галогенеза, геохимические методы поисков полезных ископаемых, физическую геохимию, органическую геохимию, палеобиогеохимию, геохимию изотопов, геохимию нефти и газа, геохимию ландшафта, геохимию океана.

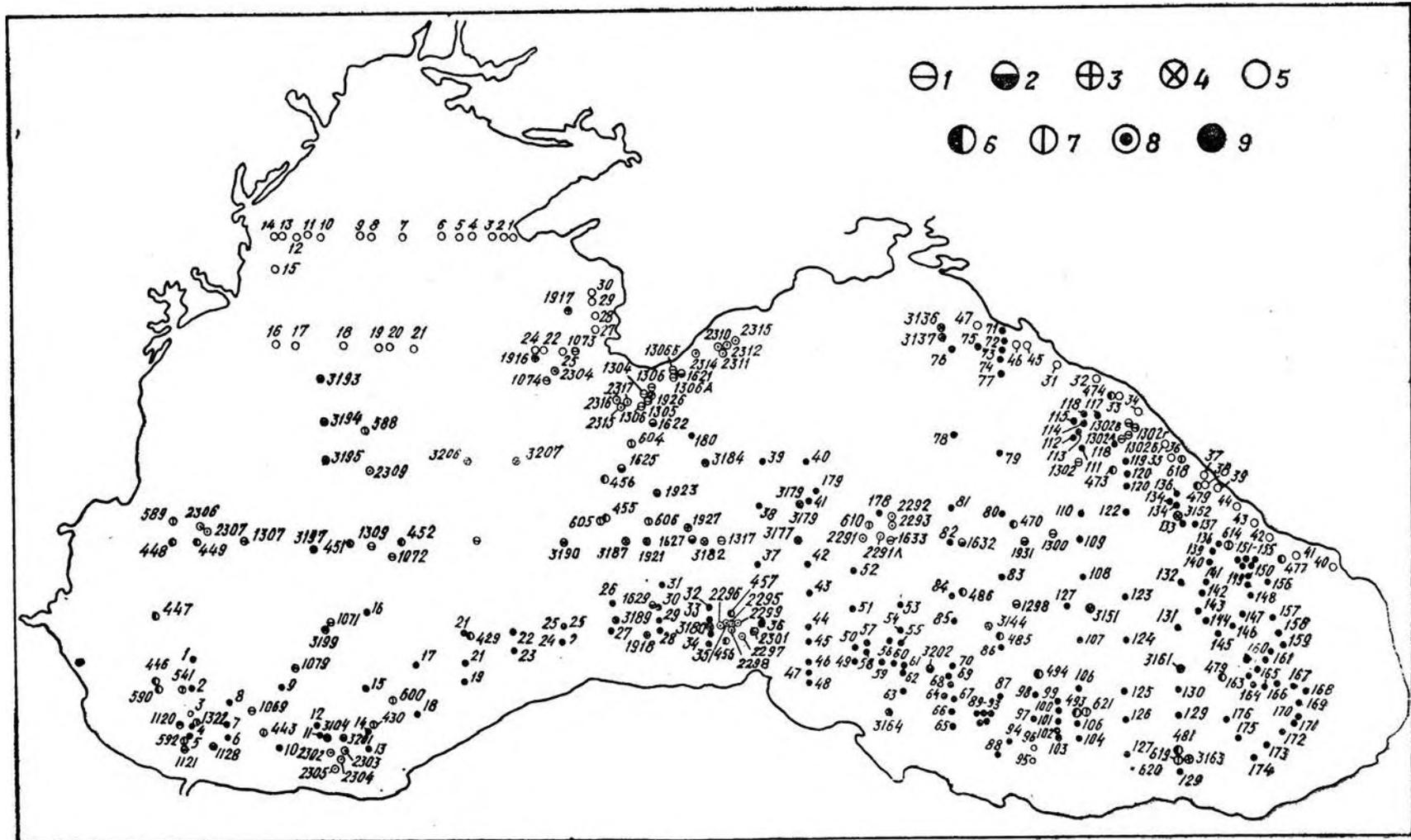


Рис. 1. Схема расположения геологических станций в Черном море.

Станции НИС: 1 — 4 — «Михаил Ломоносов»; 5 — «Мурсув»; 6, 7 — «Академик Вернадский»; 8 — «Академик С. Навилов»

Направление геохимии океана начало формироваться в 60-х годах. Основные положения этого направления были сформулированы акад. А. П. Виноградовым в первом капитальном труде по геохимии океана «Введение в геохимию океана» [63]. Затем появились крупные обобщающие работы Н. М. Страхова, А. П. Лисицына, Е. М. Емельянова, Е. А. Романевича, И. И. Волкова [224, 157 и др.].

В 1979 г. вышла обобщающая монографическая сводка, характеризующая основные черты геохимии Средиземного моря [122]. Это была первая попытка создания монографии по геохимии моря.

Два основных момента определяют геохимию каждой области, писал А. Е. Ферсман — ее геологическое прошлое и климатическое настоящее. Анализ геохимического облика моря, на наш взгляд, предполагает рассмотрение того или иного элемента с момента его зарождения до фиксации в осадке на определенном историческом этапе, либо полного геохимического цикла с оценкой баланса микроэлементов в море в времени пребывания их там. Авторами «Геохимия Средиземного моря» были охвачены такие звенья геохимической цепи: вода, взвесь, осадок, порода. Не рассматривалась воздушная среда, и взвешенное вещество не было дифференцировано на воздушную и органическую взвесь, а также взвесь, внесенную реками. Поэтому нельзя было определить главенствующую роль того или иного поставщика взвеси и определенных элементов во взвеси. В работе отсутствовали данные по химическому составу иловых вод, что не позволяло выявить роль иловых вод в формировании геохимического облика осадков и пород. Совершенно не было уделено внимание геохимическим процессам, происходящим в барьерных зонах и на границе раздела фаз воздух — вода, вода — осадок, твердая и жидкая фаза в осадке, отсутствовал баланс элементов в море. Эти недостатки были вызваны сложностью получения материалов по исследуемому объекту. Авторы настоящей монографии поставили перед собой цель на всесторонне доступном объекте исследования, каковым является Черное море, попытаться учесть все недостатки предыдущей работы.

Исследованию различных вопросов геохимии Черного моря посвящены сотни публикаций советских ученых, в числе которых необходимо назвать Н. М. Страхова, И. И. Волкова, Э. А. Остроумова, М. Ф. Пилипчука, Е. М. Емельянова, Э. С. Тримоныса, К. М. Шимкуса, М. А. Глаголеву, О. В. Шаткину, Б. А. Скопичева, С. В. Бруевича, Г. Н. Батурина и многих др. Ученые АН УССР внесли значительный вклад в изучение геологии Черного моря в целом и в геохимические исследо-

вания в частности. Это А. Е. Бабинец, Е. Ф. Шнюков, А. Ю. Митропольский, В. И. Мельник, В. П. Усенко, С. П. Олыштынский, А. А. Безбородов, Е. И. Овсяный, В. А. Жоров и др. В настоящей работе обобщен огромный оригинальный фактический материал, собранный при непосредственном участии авторов за период с 1988 по 1980 г. (сняты 500 геологических станций) (рис. 1), экспедициями на научно-исследовательских судах: АН УССР — «Михаил Ломоносов» (1964, 1968, 1970, 1978), «Академик Вернадский» (1972, 1973), «Мунсур» (1972); АН СССР — «Академик С. Вавилов» (1975) и др., а также вся доступная авторам литература по геохимии различных элементов в Черном море. Детальные геохимические исследования биосистемы взвеси и осаждающихся на ней микроэлементов были поставлены на специальном полигоне в Севастопольской бухте совместно с отделом биологии обрастания ИНБЮМ АН УССР (зав. отделом — доктор биол. наук Ю. А. Горбенко). Для оценки вклада атмосферной составляющей в поставку вещества в бассейн Черного моря выполнены совместно с лабораторией озерадения Гидрохимического института Госкомгидромета (зав. лаб. — канд. хим. наук А. А. Матвеев) 7-летние стационарные наблюдения за химическим составом атмосферных выпадений в пунктах Капиевели (Крым) и Геленджик. В ИГН АН УССР с 1974 по 1978 г. в творческом содружестве с МГИ АН УССР выполнялась тема «Исследование гидрогеохимических условий миграции микроэлементов в донных отложениях, придонных и иловых водах глубоководных зон Черного моря», результаты которой также нашли отражение в нашей работе. В 10 экспедициях собрано свыше 600 пог. м иерва, отжато свыше 300 проб иловых вод, собрано около 1000 проб взвеси, весь материал проанализирован в лабораториях ИГН и МГИ АН УССР. Объем выполненных авторами аналитических работ, охватывающих целый ряд морских объектов исследования (морские и океанические воды, взвешенные вещества, атмосферные выпадения в прибрежных районах, речные воды, донные осадки и иловые воды), а также лабораторные эксперименты по исследованию процессов сорбции элементов составляют более 2000 проб. Всего выполнено более 26 000 элементопределений. В сборе и обработке геологического и геохимического материала кроме авторов участвовали сотрудники ИГН АН УССР — сектора гидрогеологии (А. А. Сухорезный, Е. Ф. Милько), отдела геотектоники и геологии антропогена (П. Ф. Гожики), отдела литологии (В. И. Мельник), МГИ АН УССР (В. П. Баранчик, А. Г. Кобылянская, В. А. Жоров и др.). Авторы весьма благодарны Л. Л. Де-

миной и Г. Д. Супаташвили за предоставление первичного фактического материала по содержанию микроэлементов в реках, который был использован при расчете речного стока растворенных и взвешенных элементов в Черноморский бассейн.

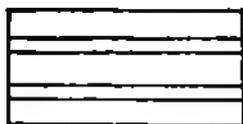
Большую помощь в окончательном оформлении рукописи и графического материала оказали М. В. Никитина, И. А. Соловых, С. Н. Давыш, А. Д. Ермаков. Всем нашим коллегам и помощникам, принимавшим участие в сборе и обработке материалов, а также подготовке рукописи к печати, авторы выражают искреннюю признательность. Авторы

глубоко признательны чл.-кор. АН СССР А. П. Лисицыну, чл.-кор. АН УССР А. Е. Бабяцу, акад. АН УССР И. И. Чебаненко, докторам наук Г. Н. Батурину, О. В. Шишкиной, Ю. А. Горбенько, кандидатам наук Л. А. Ковешникову, И. И. Волкову, чьи советы и критические замечания, как в ходе выполнения исследований, так и на завершающем этапе существенно помогли работе. Авторы глубоко благодарны акад. АН УССР Е. Ф. Шнюкову — за редактирование, доктору геол.-мин. наук, проф. Э. В. Соболевичу и канд. геол.-мин. наук В. П. Усенко — за рецензирование работы.

ЧАСТЬ

I

**ОБЩАЯ
ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ
ГИДРОЛОГИЧЕСКАЯ
И
ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ
ХАРАКТЕРИСТИКА**



КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ ВОДОСБОРНОГО БАССЕЙНА

РЕЛЬЕФ И ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ОБРАМЛЕНИЯ ВПАДИНЫ ЧЕРНОГО МОРЯ

Черное море окружено со всех сторон сушей и является средиземным морем котловинного типа. Площадь питания его составляет 1 864 000 км²; отношение площади питания к площади водоема — 3,7; средняя абсолютная скорость осадконакопления за 1000 лет — 48,4 г/см².

Черноморский бассейн, расположенный в основном в пределах альпийского орогена и только в северной части захватывающий южный край Скифской плиты, относится к молодым геосинклинальным образованиям. Геологическое развитие складчатых сооружений Кавказа, Крыма, Повта и Скифской плиты в четвертичное время определяли морфологию, геологическое строение и литодинамику бассейна.

Северо-западная часть водосборной площади приходится на Восточно-Европейскую платформу и характеризуется небольшими превышениями высот над уровнем моря, сглаженным рельефом и неинтенсивными эрозионными процессами.

С запада, юга и востока к Черному морю примыкают молодые горные системы высотой до 3000—4500 м. Рельеф их сильно расчленен, что обуславливает интенсивные денудационные процессы. Здесь много речных потоков с круто падающим руслом, быстрым течением

и большим выносом взвешенных частиц. Отсюда в Черное море поступает значительная часть терригенного обломочного материала.

На севере Черное море срезает осадочные отложения горного сооружения Крыма. Состав пород береговой полосы Южного Крыма весьма разнообразен, поэтому береговая линия здесь наиболее расчленена. Наименее устойчивы среднеюрские флишеидные сланцы, в местах выходов которых образованы бухты или вогнутые дуга берегов с плавным контуром. Выходы изверженных пород и массивы верхнеюрских мраморовидных известняков образуют большинство мысов и выступающих в море полуостровов. В Керченско-Таманской области на берегах развиты малоустойчивые породы: на керченской стороне — м. Чауда, защищенный вавалом плит чаудинских ракушечников, гора Опук из сарматских известняков и сарматские мраморные рифы; на таманской стороне — мраморные рифы мысов Тузла и Панагия. Мыс Железный Рог сложен киммерийскими железорудными пластами. К востоку выходят рыхлые плиоценовые породы, а далее до г. Авапы берег окаймлен песчаным барьером.

С северо-востока бассейн обрамлен линейными складками южного склона Большого Кавказа, сложенного карбонатно-терригенными флишевыми и вулканогенными толщами мезо-кайноэра. Огромный участок побережья от г. Авапы до г. Хосты сложен сильно дислоцированной толщей мела и палеогена. Эта толща разбита рядом сбросов, а местами превращена в тектонические брекчии, в различной степени сцементированные. В Гагри-

ском районе к морю подходят массивные меловые известняки.

С востока к Черному морю примыкает западная зона погружения Грузьянской плиты, выраженная в рельефе Колхидской низменностью. Здесь от г. Батуми почти до г. Сухуми к морю выходят преимущественно четвертичные аллювиальные осадки, слагающие высокие (до 15 м) террасы, размываемые морем. Далее между Эшери и м. Пицунда к морю выходят третичные породы. В этом районе можно отметить миоценовые и гудаутские дельтовые конгломераты, участки развития майкопских и карангатских глин, подверженных оползанию и образующих неустойчивые, быстро абрадируемые берега.

На юге и юго-востоке Черноморская впадина ограничена горными сооружениями Аджаро-Триалетской складчатой системы и Понта, сложившимися преимущественно вулканогенно-осадочными образованиями мезо-кайнозоя, собранными в огибающие береговую линию линейные складки. Они представлены различными туфобрекчиями и явившимися породами типа базальтов Цихисдаири.

Босфорский район в восточной части включает в себя п-ов Коджаали и долину р. Сакарья в ее нижнем течении. Береговая линия тянется от пролива Босфор до м. Баба. Восточная часть района представляет собой низменность, западная — холмистую возвышенность с отметками до 300—500 м. Вытянутая на 100 км вдоль берега приморская низменность сложена наносами р. Сакарья, залегающими на флишоподных и вулканогенных породах мела — эоцена эвгеосинклинальной зоны Западного Понта. Участок берега зал. Акчакоджа, примыкающий к Эргели, сложен палеозойскими породами.

В западной части п-ова Коджаали девонские отложения в результате альпийской тектонической деятельности смещены к северу и надвинуты на верхнемеловые и эоценовые породы. Здесь известны конгломераты, доломиты и известняки триаса, на которых залегают известняковые конгломераты позднего мела.

Местами обнажаются плиоцен-четвертичные континентальные образования. Западная часть Босфорского района простирается вдоль побережья Турции и Болгарии от пролива Босфора до м. Анапас. Рельеф турецкой части побережья определяется хребтом Истранджа (до 1000 м) и возвышенностью п-ова Пашаэли (300 м).

На севере района береговая зона представляет собой переход от возвышенности Лудогорие (200—400 м) к приморской низменности (0—100 м). Южнее долины р. Камчия к берегу подходит окончание хребта Восточная

Стара-Планина с отметками до 300—500 м. К югу от Бургасского залива прослеживаются северо-западные отроги хребта Истранджа, до 400—500 м высотой.

Большая часть побережья расположена в эвгеосинклинальных зонах мегантиклинория Стара-Планина, антиклинория Истранджа и западного окончания синклинория Западного Понта. Обнажаются преимущественно осадочные, метаморфические и вулканогенные комплексы пород палеозоя. Местами вскрыты молодые складчатые осадочные комплексы пород, слагающие мезосинклинальную зону. В районе Бургасского залива развиты древние метаморфические комплексы пород. Южнее, на турецком побережье, обнажены осадочно-метаморфические и кристаллические вулканогенные породы палеозоя. Далее, в сторону Босфора, на поверхность выходят отложения палеогена, неогена и на северо-западном берегу пролива — меловые известняки.

Болгарское побережье, от границы с Турцией до южного берега Бургасского залива, сложено в основном андезитами, андезитовыми туфами, дацитами верхнемелового возраста, отдельные выступающие мысы представляют гранодиоритовые, гранитоидные или габброидные тела более молодого (ларамийского) возраста. В устьях рек развиты четвертичные отложения — галечники, гравий, глинистые пески. Северный берег Бургасского залива сложен сарматскими ракушечниковыми известняками, известняковыми песками и известняковыми глинами. В окрестностях м. Эмиле обнажаются отложения верхнего мела — эоцена. Южный берег Варненского залива, вплоть до устья р. Камчия, слагают породы среднего миоцена, северный берег — сарматские отложения. В устьях рек развиты четвертичные аллювиальные отложения. От м. Анапас до м. Херсонес рельеф преимущественно низменный.

Геологическое строение румынской части побережья Черного моря определяется древним складчатым сооружением Добруджи, покрытым мощным лессовым чехлом. Южная зона Добруджи сложена известняковыми и известняково-песчанистыми отложениями третичного — четвертичного возраста. В понижениях рельефа развиты лессовые образования. Расположенная севернее зона зеленых сланцев представляет собой складчатую структуру с гребнями юрских известняков в эродированных бортах синклинальных складок.

На территории Румынии рельеф обуславливается Нижнедунайской низменностью, расположенной между Южными Карпатами, южным окончанием Восточных Карпат и Черным

морем. Высотные отметки достигают 300—400 м лишь на участке Тулчинских гор. К северу и востоку от дельты Дуная расположена обширная Причерноморская равнина. Лишь на востоке равнинный рельеф сменяется возвышенностями западной оконечности Крымского п-ова.

Дельта Дуная является наиболее пониженной частью прибрежной территории Румынии, за исключением плато Бабадаг, сложенного известняками и глинистыми сланцами триаса и мела. В пределах дельты Дуная широко распространены четвертичные аллювиально-морские песчаные отложения.

На территории украинского побережья Черного моря обнажаются преимущественно осадочные породы неогенового и четвертичного возрастов. Эти разрезы стратиграфически представлены (снизу вверх) глинами неогена, песчано-глинистыми отложениями киммерия, куальника и нерасчлененного средне-верхнего плиоцена в субаквальных фациях или красно-бурыми глинами верхнего плиоцена в субаэральных фациях и песками, глинами, суглинками и лессами четвертичного возраста.

Прибрежная территория Западного Крыма сложена породами неогенового и четвертичного возраста. В состав неогенового комплекса входят сарматские, неотические, понтийские и нерасчлененные средне-верхнеплиоценовые отложения. Сармат представлен в основном известняками-ракушечниками и оолитовыми известняками с прослоями мергелей, глин и песка. Понтийские известняки обнажаются в береговых обрывах севернее г. Евпатории. Нерасчлененные средне-верхнеплиоценовые отложения включают свиту морских глин и свиту континентальных отложений, состоящих из чередующихся слоев красно-бурых глин, песчаников, песков, алевроитов и конгломератов. По берегу между реками Альма, Кача и Бельбек обнажаются булганакские континентальные отложения, представленные галечниками, песчаниками, иногда суглинками с галькой и щебнем. Они слагают отвесные степы, легко поддающиеся абразии. Верхняя часть разреза сложена суглинками с гравием и галькой позднечетвертичного возраста, вплоть до современного.

При исследовании путей миграции основных осадкообразующих компонентов и микроэлементов в ковечный бассейн стока, т. е. Черноморский бассейн, следует отметить ряд источников питания: речной сток, поступление с атмосферными выпадениями, субмаринный сток, абразионный и вулканогенный внос материала. Роль данных источников питания и их изученность весьма заметно различаются.

РЕЧНОЙ СТОК

ВОДОСБОРНОГО БАССЕЙНА

Речной сток является основным источником питания Черного моря осадочным материалом. Поэтому его оценка имеет большое значение при исследовании геохимии элементов в процессах осадкообразования. При выносе реками с материка продуктов выветривания и денудации осуществляется поставка в море в виде взвешенного материала и растворов практически всех химических элементов [219, 63]. Из всех источников питания речной сток изучен наиболее полно.

Формирование твердого стока рек Черноморского бассейна, его объем и характер находятся в зависимости от ряда физико-географических факторов, таких как климат и режим стока воды, рельеф и литологическое строение площади водосбора реки, густота речной сети и ее зарегулированность, составные почвенного и растительного покровов.

В процессе выноса реками с материка продуктов выветривания и денудации химические элементы поступают в море во взвешенном и растворенном состоянии. Общая характеристика водного, взвешенного и ионного стока рек Черноморского бассейна рассмотрена в работах [158, 4, 1].

За последнее двадцатилетие в речном стоке Черноморского бассейна произошли заметные изменения преимущественно в результате зарегулирования рек и безвозвратного изъятия речных вод на народнохозяйственные нужды. Результаты исследования этих изменений получили отражение в ряде работ по водному и взвешенному стоку отдельных рек или областей Черноморского бассейна [185, 264, 267, 240]. Эти результаты представляют большой интерес, особенно для районов, ранее исследованных недостаточно.

Исходя из необходимости оценки речного стока для современных условий, а также возможностей использования нового материала, были выполнены расчеты среднееголетнего стока воды и взвешенных наносов рек Черноморского бассейна (табл. 1). Водный сток и сток наносов с водосборных площадей изученных рек (Европейской территории Советского Союза) рассчитаны по данным измерений расходов в створах, расположенных в наибольшей близости к устью.

Сток наносов р. Днепра определен по данным измерений расходов наносов в период до зарегулирования реки (до 1956 г.). В настоящее время расход наносов не измеряется [196]. Очевидно, что зарегулирование реки привело к существенному изменению количества и режима наносов. Ю. Д. Шуйский [259] опреде-

Таблица 1. Среднегодовой сток воды и взвешенных наносов рек Черноморского бассейна

Река	Площадь водосбора, км ²	Водный сток, км ³ /год	Сток наносов, 10 ⁴ т/год	Мутность, г/м ³	Модуль стока взвешенных наносов, т/км ²
Дунай	817 000	203,41	67,500	330	82,6
Днестр	72 400	4,05	1,455	380	16,0
Юж. Буг	63 700	2,85	0,869	300	13,6
Днепр	500 000	43,05	1,464	34	2,9
Реки Крыма	2370	0,28	0,158	560	66,6
Риони	13 400	12,80	7,843	620	585,2
Чорох	22 400	8,50	10,931	1240	494,6
Ингури	4060	6,08	2,268	370	558,6
Прочие реки Кавказа	18 809	26,20	5,752	220	305,8
Реки Анатолийского побережья	310 070	44,00	37,930	860	122,3
Реки побережья Болгарии	13 621	1,50	1,728	930	126,8
Всего:	1 837 230	352,70	137,62	390	74,9

ляет сток наносов р. Днепра в 0,31 млн. т в год.

Сток воды и наносов рек Восточной Добруджи (Румыния), поступающий непосредственно в Черное море, крайне незначителен [284] и в расчетах суммарного стока не учитывался.

Ориентировочная оценка стока наносов для рек Анатолийского побережья выполнена методом аналогии с использованием данных по рекам соседних регионов — побережья Болгарии и Кавказа. В работах [238, 241] приведены следующие оценки выноса с Анатолийского побережья: водный сток — 46 км³ в год, сток наносов — 35,6 млн. т в год.

По классификации Г. В. Лопаткина [158], реки Черноморского бассейна подразделяются на равнинные (Дунай, Днестр, Юж. Буг, Днепр) и горные (реки Крыма, Черноморского побережья Кавказа, Анатолийского побережья).

Северная часть Восточно-Европейской платформы как водосборная площадь равнинных рек располагается в области влажного климата, тогда как южная часть (степная зона Украины, Крым) — в области засушливого климата. Речи Кавказа, Малой Азии и Балканского п-ова принадлежат к горной увлажненной области. Таким образом, в климатическом отношении Черноморский бассейн находится в переходной зоне — от аридной к гумидной.

Реки Северного Причерноморья в своей средней и нижней части протекают по степной зоне, где повсеместно распространены лессовые породы. Это реки с высокой степенью зарегулирования. Они в силу существующих физико-географических условий характеризуются невысокими модулями стока взвешенных наносов — от 2,9 до 82,6 т/км² (табл. 1). Гранулометрический состав взвешенных наносов отличается преобладанием мелкоалевритовой и тонкопелитовой фракций.

Немногочисленные малые водотоки Западного Крыма имеют резко выраженный сезонный режим и даже наиболее крупные из них (реки Альма, Кача, Бельбек) выносят в море сравнительно небольшое количество терригенного материала. Наибольшее количество взвешенных наносов (до 1/4 годового стока) реки крымского побережья переносят в весенне-зимний период (февраль — апрель). В зависимости от условий формирования наносов модуль их стока заметно колеблется: для наносов рек южного берега, формирующихся из верхнеюрских известняков Главной гряды, модуль стока составляет 60—75 т/км² в год, тогда как для рек юго-западной части, формирующихся из отложений средней юры и таурической серии, модуль стока наносов составляет от 140 т/км² в год (р. Бельбек) до 15 т/км² в год (р. Черная).

Режим стока наносов рек кавказского побережья зависит от многообразия климатических и геолого-геоморфологических условий, что обуславливает большую изменчивость их содержания в водотоках [240]. Горные реки, стекающие со складчатых сооружений Понта и Кавказа, выносят в море преимущественно грубообломочный материал (галка, гравий, песок), тогда как реки, стекающие с Грузинской глыбы, несут более тонкий пелитовый, алевритовый и мелкопесчаный материал. Для рек с преимущественно ледниковым питанием (Вазыбь, Кодори, Ингури, Риони, Чорох) максимальный сток наносов наблюдается в мае — июле (43—71% годового стока). Для рек с паводочным режимом питания (Гастрогай, Дюрсо, Туапсе и др.) наибольшее количество взвешенных наносов приходится на зимний период.

В связи с многообразием факторов, формирующих сток наносов рек кавказского побережья, модули стока значительно колеблются.

Водосборные площади небольших рек юго-восточной части побережья (Супса, Чаквисцкали, Абаносцкали, Кинтриши и др.) сложены известняками, мергелями, глинами и покрыты хорошо развитой растительностью, поэтому вынос твердого материала этими реками незначительный, и модуль стока составляет 89—204 т/км². Модули взвешенных наносов повышаются до 110—250 т/км² и более для рек северо-западной части побережья (Дюрсо, Туапсе, Вулан, Аше и др.), в составе водосборных площадей которых отмечаются кристаллические и метаморфические породы.

Крупные реки побережья, берущие начало в высокогорной зоне Главного Кавказского хребта (Бзыбь, Кодора, Ингури, Риони, Чорх), водосборы которых представлены магматическими и палеозойскими метаморфизованными и карбонатными отложениями и третичными образованиями, характеризуются максимальными модулями стока взвешенных наносов, достигающими 474—585 т/км² в год.

Литология и гисометрические характеристики площадей водосборов, а также удаленность мест разгрузки от областей питания оказывают существенное влияние на гранулометрический состав взвешенных наносов рек Черноморского бассейна. И. И. Волков [75] установил, что уменьшение общей мутности речных вод приводит к резкому уменьшению содержания крупналевитовой фракции и постепенному росту тонкопелитовой фракции от горных рек к равнинным. В этом ряду отмечается также и уменьшение общего содержания алевроитов — от 40% (во взвеси р. Чорх) до 10% (во взвеси рек Дунай и Днепр).

При оценке количества осадочного материала, питающего глубоководные области морского дна, следует учитывать, что не весь речной взвешенный материал, суммарное количе-

ство которого составляет 137,6 млн. т в год, поступает непосредственно в море. В зависимости от геолого-геоморфологических и гидрологических условий в устьевых участках рек Черноморского бассейна осаждается от 30 до 70% взвешенного материала. Н. М. Страхов оценивает суммарные потери взвешенных веществ в устьях в 50—60% [219]. Таким образом, в море фактически поступает около 86,7 млн. т в год взвешенного материала.

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В РЕЧНОМ СТОКЕ

Химический состав речной воды как дисперсной поликомпонентной системы, состоящей из диссоциированных и педиссоциированных молекул воды и минеральных, органических и газообразных соединений, формируется вследствие постоянного взаимодействия с литосферой и атмосферой при участии живого вещества и физико-химических и биогеохимических процессов, протекающих в самих речных водах.

Формирование микроэлементного состава речных вод Черноморского бассейна определяется составом вмещающих пород и физико-географическими условиями региона, в том числе рельефом и климатом. Совокупность литологических и физико-географических условий является основой для зональной характеристики. Отмеченные факторы определяют как формирование состава микроэлементов, так и формы их миграции в речных водах Черноморского бассейна.

Наиболее полно изучен состав микроэлементов в водах рек Европейской территории СССР и Дуная. Содержание микроэлементов в реках Болгарии и Анатолийского побережья не определялось.

Т а б л и ц а 2. Концентрация растворенных микроэлементов в воде рек Черноморского бассейна, мкг/л

Река	Fe	Mn	Ti	Ni	Cu	Zn
Дунай	20,0—187	44—70	1,6—2,9	0,5—5,7	0,09—14	6,9—43,2
Днепр	10—50	8,4—45,5	4,0—4,8	2,4—3,2	3,8—4,4	8,0—80,4
Юж. Буг	19,8—31,4	3,9—10,4	1,0	2,3—4,5	6,1—12,3	15,3—31,4
Днепр	10,0—198	1,0—19,8	1,0—1,6	1,1—6,8	0,8—16,1	6,3—38,3
Риони	10,0—186	31,0—690	—	0,46—9,9	0,46—8,8	4,2—35,0
Чорх	94,0—245	13,4—18	—	0,40—1,3	0,67—12,8	13,5
Прочие реки Кавказа	7,9—971	17,2—26,3	5,1	2,6—7,6	7,4—19,1	10,1—19,1
Реки Крыма	3,4—57,0	2,0—16,8	—	0,72—0,94	0,76—3,6	—
Среднее для рек бассейна	73,9	27,8	2,1	2,6	6,7	20,7
Среднее для рек Мира*	410	10,0	3,0	2,5	7,0	20,0
То же **	40	8,2	10,0	2,2	10,0	30,0

* По Н. В. Гордееву и А. П. Лисицыну [102].

** По Мартину и Мейбену [280].

Большинство определений сделано для изучения содержания в речном стоке Fe, Mn, Cu, Ni, V, меньше — Mo, Co, Zn, Ti, U, а по Cr и As известны лишь единичные измерения. Полнее изучены растворенные формы элементов, чем взвешивные. Нами проанализированы многочисленные публикации по содержанию микроэлементов в растворе в речных водах Черноморских рек [85, 142—145, 139, 160, 124, 111, 26, 226, 228, 180, 274], оценены средние значения концентраций, нормированные по стоку, в 17 крупных и малых реках Черноморского бассейна с использованием материалов, относящихся к устью или нижнему течению рек, полученных за период 1954—1976 гг.

Концентрации растворенных микроэлементов в речной воде в большинстве случаев колеблются в довольно широких пределах (табл. 2). В равнинных реках, дренирующих болотистые и лесные области, концентрации железа и меди в ряде случаев выше, чем в горных, так как значительная часть их мигрирует в ассоциации с растворенным органическим веществом [61, 111]. Содержание в растворе отдельных рек молибдена, титана, свинца и кобальта находится ниже пределов обнаружения физико-химическими методами анализа, тогда как прочие элементы обнаруживаются повсеместно.

Обогащенность вмещающих пород водосборных площадей некоторыми элементами вызывает их повышенные концентрации в речных водах. Так, высокое содержание марганца в р. Риони обусловлено Чиагурским марганцевым месторождением [85, 144], а приуроченность водосборных бассейнов ряда других рек Кавказа к месторождениям полиметаллических руд определяет повышенные концентрации в их водах молибдена и ванадия [145]. Содержа-

ание хрома, мышьяка и серебра в речных водах исследовано недостаточно. А. И. Рябинин, А. С. Романов и Л. Б. Жидкова [200] на основании результатов единичных определений указывают, что содержание мышьяка в водах Северного Причерноморья колеблется в пределах 2,0—4,0 мкг/л. В реках Кавказского побережья мышьяк изучен более полно [226], и содержание его составляет 1,2—5,0 мкг/л. Авторы отмечают, что максимальные концентрации мышьяка в кавказских реках обусловлены дренированием районов мышьяковистых проявлений. Концентрации растворенного ванадия в равнинных реках выше, чем в горных, так как в последних ванадий мигрирует преимущественно в виде взвесей.

Сезонные колебания концентраций растворенных микроэлементов мало изучены. Наиболее подробно исследована количественная зависимость содержания меди и марганца от водного стока реки на примере р. Днепра [234]. Установлено, что между содержанием меди и марганца в воде и водным стоком р. Днепра наблюдается прямая зависимость, которая описывается уравнением:

$$C = nQ + k,$$

где Q — величина водного стока, км³; n и k — константы; C — содержание элемента в воде, мкг/л. Следовательно, скорость выщелачивания элементов из вмещающих пород характеризуется относительным постоянством.

В целом для рек бассейна следует отметить общую закономерность изменения обеих величин: в период половодья концентрация микроэлементов и водный сток достигают максимума, в меженный период они минимальны [144, 142, 138, 140]. В отдельных случаях, когда на гидрохимический режим низовьев рек значительное влияние оказывает грунтовое питание (например, для р. Юж. Бур), преобладаю-

Pb	Co	Cr	V	Mo	U	As	Ag
1,0—2,1	0,6—1,4	2,0—3,5	1,2—4,9	0,6—1,2	0,41—2,2	3,0—4,0	0,3—0,5
1,0—1,8	0,6—0,8	—	1,3—2,5	0,6—2,0	1,0—2,1	—	—
1,0	0,6—3,3	—	2,7—3,0	2,0—3,8	2,0—29	5,0	1,0—1,3
1,0—2,9	0,6—5,9	0,16—2,1	2,0—5,8	0,6—1,6	0,75—1,8	2,0	1—1,6
0,10	0,19—0,9	0,23—1,1	1,1—2,1	0,6—0,48	0,6	2,0—5,0	—
0,09	0,13—0,6	0,27—2,2	0,6—1,3	0,53	0,3	1,6—4,0	—
—	—	0,8—1,3	0,57—7,5	0,3—1,4	0,15—1,15	1,2—5,0	—
—	—	—	0,50—0,68	0,6	—	—	—
1,6	1,1	2,4	2,7	1,1	1,1	3,2	0,6
1,0	0,3	1,0	1,0	1,0	0,5	1,4	0,2
1,0	0,2	1,0	1,0	0,5	0,04	1,7	0,3

щий вынос ряда элементов (Zn, Mn) наблюдается в период межени [142].

Формы нахождения растворенных микроэлементов в речных водах. В зависимости от физико-географических, гидродинамических и геохимических условий элементы мигрируют в различных формах, которые в общем классифицируются как растворенные и взвешенные.

К условно-растворенным формам элементов отнесены все компоненты, проходящие через мембранный фильтр с размерами пор 0,45—0,7 мкм, они включают как истинно-растворенные формы, так и мелкодисперсные агрегаты (коллоиды и псевдоколлоиды размером $\leq 0,45$ мкм). К истинно-растворенной форме элементов относятся простые и комплексные ионы, несущие разноименные заряды, нейтральные молекулы, а также сложные металл-органические комплексы.

Формы химических элементов и их соотношения в речных водах капризны и зависят от конкретной геохимической обстановки в процессе их миграции, прежде всего, от кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий, физико-химических свойств иона-комплексообразователя. Наши сведения о формах нахождения микроэлементов, растворенных в речных водах, недостаточны. Большие трудности в их исследовании обусловлены лабильностью форм и ограниченностью аналитических возможностей.

Воды рек Черноморского бассейна относятся к гидрокарбонатно-кальциевым (по классификации О. А. Алекяна, 1976) и при свободном водообмене характеризуются окислительной обстановкой.

Термодинамические расчеты, выполненные для речных вод такого класса, показали [24], что основные формы элементов следующие (%): марганец — в свободном состоянии в виде простых ионов Mn (69,9—73,5), нейтральных карбонатных $MnCO_3$ (14,3—19,6) и положительных гидрокарбонатных $MnHCO_3^+$ (5,2—12,8) комплексов; никель — нейтральных карбонатных $NiCO_3$ (80—83,3), положительных гидрокарбонатных $NiHCO_3^+$ (7,7—11,5) комплексов и простых двухвалентных катионов Ni^{2+} (7,9—8,6); медь — нейтральных карбонатных $CuCO_3$ (45,6—55,6) и гидроксильных $Cu(OH)_2^0$ (37,7—48,4) комплексов; свинец — положительно заряженных гидроксильных комплексов $PbOH^+$ (95—95,9); титан — в виде TiO_2^+ (99,99). Преобладающая форма урана — комплексная форма $UO_2(OH_2)$ (93,8—97,3%), а железа — $Fe(OH)_3^+$ (99,96%).

Однако теоретические модели форм нахождения металлов, основанные на термодинамических расчетах, недостаточно достоверны, так

как далеко не полностью отражают многообразие природных форм элементов и не учитывают многие физико-химические процессы, наблюдаемые в природных водах. В числе последних наиболее важное место занимают протекающие с участием органических веществ процессы комплексообразования, которые в значительной мере обуславливают миграцию металлов в растворенном виде. Таким образом, расчетные данные далеко не всегда согласуются с немногочисленными аналитическими результатами.

На примере рек Дон и Волга было показано [126], что микроэлементы в речных водах находятся в форме:

1) простых положительно заряженных ионов (в % от общего содержания в растворе): Ni — 21,4—100; Cu — 3,8—41,6; V — 23,1—72,2; Mo — 0—25,0; Fe — 28—51,4; Mn — 61,9—85,4;

2) отрицательно заряженных ионов и комплексных молекул: Ni — 0—28,6; Cu — 31,4—66,2; V — 0—76,9; Mo — 75—100; Fe — 15,4—32,8; Mn — 10,8—28,6;

3) коллоидов и псевдоколлоидов (с размером частиц $< 0,35$ мкм):

Ni — 0—50,0; Cu — 0—30,0; V — 0—27,8; Fe — 33,2—39,2; Mn — 3,8—9,5.

Молибден в коллоидной форме не обнаружен. В среднем течении Дняпра (ниже плотины Киевской ГЭС) Mn_{раств} был обнаружен в истинно-растворенных формах, которые включают свободные катионы (Mn^{2+}) и комплексные его соединения с растворенными органическими веществами (относительная молекулярная масса > 120 —150 тыс., ~ 70 тыс. и 0,5—50 тыс.), составляющие преимущественно анионные формы [154].

Всем изученным формам марганца присущи сезонные изменения: максимальные концентрации всех форм наблюдаются в апреле, августе и октябре. В течение года концентрация Mn_{раств} превышает концентрации Mn_{взв} (за исключением августа), что находится в противоречии с данными о преимущественной форме миграции Mn в виде взвеси [85, 144] и является следствием зарегулирования реки. Одновременные наблюдения в устьевой части р. Десны, показали, что основное количество марганца переносится речными водами во взвешенном состоянии [155]. Преобладание в р. Дняпре растворенной формы марганца осенью, зимой и весной обусловлено изменением химического режима вод (снижение растворенного кислорода и pH) и возникновением восстановительных условий. В сезонной динамике растворенных форм марганца отмечается доминирование комплексных соединений с относительной молекулярной массой 120—150 тыс. в период вегетации водных рас-

тевий и свободных катионных форм зимой и весной.

Содержание растворенных форм Fe, Mn, Zn и Cu исследовалось в водах Азово-Черноморского и Каспийского бассейнов [111]. Идентифицированы следующие формы металлов: неорганическая (ионы, молекулы, неорганические комплексы), органическая (металлы, связанные с липидоподобными веществами) и органические комплексы с гуминовыми и фульвокислотами. Исследования показали, что большая часть растворенного железа в около 50% Mn, Zn и Cu связаны с органическим веществом.

В горных реках наблюдается более тесная связь микроэлементов (Cu, Zn, Fe) с органическими веществами, чем в равнинных (соответственно, около 80 и 50% от общей концентрации в растворе) [111]. Такие результаты трудно объяснить, так как содержание растворенных органических веществ в равнинных реках выше, чем в горных.

Наблюдения за сезонной динамикой некоторых микроэлементов [154, 112] показали, что в равнинных реках в зимний период из донных осадков в толщу воды поступают дополнительные количества растворенных элементов, для полного связывания которых недостает органических комплексообразующих соединений. Более тесная связь марганца с органическим веществом, отмеченная в равнинных реках, свидетельствует в пользу высказанного предположения, так как для горных рек Кавказа, дренирующих марганецсодержащие породы, характерно поступление повышенных концентраций этого элемента.

Таким образом, в речных водах формы растворенных элементов отличаются многообразием и изменчивостью. Помимо ионно-молекулярной формы химические элементы переносятся в виде комплексных неорганических и органических соединений. Роль органических комплексных соединений в переносе металлов в виде растворов весьма значительна, особенно для элементов-гидролизатов (Fe, Mn, V и др.), растворимость которых в обычных для речных вод окислительных условиях крайне низкая. Из рассмотренных данных по рекам Азово-Черноморского бассейна следует, что от 30 до 80% Fe, Mn, Zn, Cu переносятся в виде соединений с растворенными органическими веществами. Для других элементов (Ni, V, Mo, P) также характерна отчетливо выраженная склонность к образованию металлорганических соединений [126]. Многообразие форм нахождения растворенных элементов обуславливается как химическими свойствами элемента, так и физико-химическими и географическими факторами.

Микроэлементы в составе речных взвесей.

Средние концентрации микроэлементов в составе взвесей рек Черноморского бассейна (табл. 3) рассчитаны по среднегодовому стоку взвешенных веществ (см. табл. 1). Для сравнения приведены средние концентрации элементов в реках Мира [102, 280] и кларков для литосферы. Сравнительная оценка этих данных показывает, что средние концентрации элементов в составе рек Черноморского бассейна в целом близки как к результатам, полученным для рек Мира, так и к кларковым содержаниям. Однако концентрации ряда элементов отличаются. Так, речная взвесь исследуемого бассейна заметно обеднена ураном по сравнению с литосферой, что связано с особенностями выщелачивания урана из пород и почв в окислительной обстановке зоны гипергенеза [26]. Одновременно следует указать на заметное обогащение речной взвеси свинцом и цинком, что отмечается как в реках других бассейнов (например, Миссисипи [194]), так и в реках Мира в целом [102]. Причины такого обогащения в настоящее время еще не получили должного объяснения. Однако весьма заметное обогащение свинцом и цинком тонкой пелитовой фракции речной взвеси (<0,001 мм), значительная адсорбция этих элементов на гидроксидах Fe и Mn [160, 111], достигающая 56—70% общего содержания элемента во взвеси, высокая степень концентрирования их планктоном — все это позволяет предполагать, что причина обогащения свинцом и цинком речных взвесей заключается в совокупном действии физико-химических и биогеохимических процессов.

Повышенная концентрация марганца в речной взвеси Черноморского бассейна объясняется составом пород водосборных площадей рек Риони и Днепр, дренирующих соответственно Чхатарское и Никопольское марганцевые месторождения. При исключении данных по этим рекам, содержание марганца в речной взвеси бассейна (0,085%) не превышает средних концентраций для рек Мира.

Привлекает внимание заметное обеднение взвеси молибденом по сравнению со средней концентрацией в реках Мира. Можно предположить, что в условиях исследуемого бассейна в процессе выветривания горных пород, денудации площадей водосбора и при переносе взвешенного материала речными водами происходит более интенсивное выщелачивание молибдена из речных взвесей. Выполненные нами наблюдения [180] показали, что этот процесс активно продолжается в устьевых зонах, на устьевом земле и находится в зависимости от концентрации водородных ионов в лиманных водах и водах смешения.

Систематические сезонные наблюдения за составом речных взвесей не проводились.

Таблица 3. Содержание микроэлементов во взвешенном веществе рек Черноморского бассейна

Река	Fe	Mn	Ti	Ni	Cu	Zn
Дунай	2,8—8,1	0,09—0,274	0,22—0,56	32—110	32—114	112—467
Днестр	3,9—5,2	0,024—0,225	—	20—66	43—79	460—625
Юж. Буг	2,50—2,51	0,09—0,26	0,088—0,224	22—66	108—295	241
Днепр	2,3—3,8	0,079—0,60	0,29—0,3	60—97	53—89	310—1060
Риони	2,1—27,3	0,12—5,90	0,3—0,6	67—200	40—129	190—1610
Чорох	3,7—5,2	0,08—0,12	0,3—0,41	46—68	69—200	115—180
Прочие реки Кавказа	2,5—7,0	0,05—0,12	0,2—0,7	28—56	48—96	116—450
Реки Крыма	0,6—3,1	—	0,06—0,3	—	—	—
Среднее для рек бассейна	5,56	0,254	0,271	73	90	349
Среднее для рек Мира*	5,1	0,11	0,40	84	80	310
То же	4,8	0,105	0,56	90	100	350
Среднее для литосферы**	4,65	0,10	0,45	58	47	83
То же	4,63	0,095	0,57	75	55	70

* По В. В. Гордееву, А. П. Дьячину и Мартыну, Мейбеку [102, 280].

** По А. П. Виноградову (1862) и Тейлору (1864).

Однако имеющиеся немногочисленные данные показывают [144, 138, 140], что максимальная концентрация большинства рассмотренных элементов отмечается во взвесах, собранных во время половодья. Наиболее полно изучена сезонная динамика взвешенного марганца в реках Днепр и Десна [154, 155]. Результаты исследования указывают на изменение концентрации $Mn_{взв}$ в течение года в широких пределах: минимальные значения отмечаются в зимний период, максимальные значения в Десне — в весеннее половодье и летние паводки, а в Днепре — только лишь в половодье, что объясняется зарегулированием реки.

Формы элементов, находящихся в составе речных взвесей, характеризуются значитель-

ным разнообразием. В зоне свободного водообмена перенос металлов в речном потоке осуществляется в виде гидроксидов (Fe, Mn, Al и др.), карбонатов и сорбированных на них и на глинистых минералах элементов, в составе взвешенного органического вещества и обломочного материала, где металлы входят в кристаллическую структуру минерала. Исходя из этого, во взвеси рек обычно анализируются следующие формы элементов: органическая, обменная; металлы, связанные с раскristализованными гидроксидами Fe — Mn; остаточная [111, 85]. В связи с различными приемами выделения указанных форм получаемые результаты определения форм химических элементов в речной взвеси не всегда сопоста-

Таблица 4. Формы нахождения микроэлементов в составе взвесей рек Азово-Черноморского

Река	Мутность, мг/л	Fe						Mn					
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Дунай	296	0,3	15,0	36,7	48,0	3,65	3,70	1,1	77,3	10,2	11,4	0,12	0,12
Юж. Буг	26,5	0,6	8,5	32,2	58,7	2,40	2,00	3,2	89,6	2,9	4,3	0,24	0,26
Дон	30,3	0,6	11,5	29,0	58,9	3,66	3,30	2,4	85,4	4,3	7,9	0,17	0,21
Среднее	117	0,5	11,7	32,6	55,2	3,23	3,00	2,2	84,1	5,8	7,9	0,17	0,20
												<i>Равнинные</i>	
Риони	4710	0,3	6,3	62,8	30,6	6,20	5,90	1,2	84,0	9,9	4,9	0,23	0,21
Иягури	2390	0,7	5,9	44,0	49,4	4,34	4,80	5,3	50,0	18,5	26,2	0,069	0,072
Кодори	1990	0,5	9,6	32,0	57,9	4,22	4,63	2,6	42,2	13,0	42,2	0,077	0,081
Бавьбь	866	0,4	6,7	36,3	56,6	5,69	5,71	2,5	39,4	16,7	41,4	0,092	0,089
Супса	216	0,3	7,2	57,0	34,5	6,04	5,94	0,6	45,1	30,1	24,1	0,13	0,11
Сочи	185	0,5	7,5	50,1	41,9	6,40	6,10	0,9	76,2	12,5	10,3	0,038	0,07
Маямта	912	0,09	7,7	37,5	54,0	5,81	5,64	1,1	80,8	6,9	11,2	0,21	0,19
Среднее	1610	0,5	7,3	45,7	46,4	5,53	5,53	2,0	59,7	15,4	22,9	0,121	0,117
Среднее для всех изученных рек	1162	0,5	8,6	41,7	49,1	4,84	4,77	2,1	67,0	12,5	18,4	0,14	0,14
												<i>Горные</i>	

Примечания: 1 — органическая; 2 — аморфные гидроксиды Fe и Mn, карбонаты и сорбированные на них и 4 — обломочная + стойкое органическое вещество; 5 — суммарное расчетное содержание; 6 — суммарное аналитическое

(Fe — Ti %; Ni — Ag, $\cdot 10^{-4}$ %)

Pb	Co	Cr	V	Mo	U	As	Ag
26—340	10—17	99—108	60—190	0,5—1,8	0,2—3,0	—	12—19
25—102	20—80	—	14—120	40	—	—	—
11—13	45—140	—	53—154	44—131	0,8—1,3	—	—
21—249	10—29	—	71—88	2,3—109	0,8—1,3	—	26—68
16—150	10—20	59—93	21—160	1,3—1,8	1,3—2,5	14	20—40
40—52	15—20	54—66	102—123	1,0—1,2	0,8	—	—
60—110	12—19	40—105	115—240	—	0,8	12—28	—
—	—	—	—	—	—	—	—
127	14	95	102	2,6	1,1	17	18
147	18	130	126	5,8	1,2	—	1,3
150	20	100	170	3,0	3,0	5	—
16	18	83	90	1,1	2,5	1,7	0,07
13	25	100	135	1,5	2,7	1,8	0,07

вими. Полученные М. А. Глаголевой [85] данные по формам нахождения взвешенных Fe и Mn в ряде случаев заметно отличаются от последующих измерений, и эти расхождения можно объяснить как методическими различиями, так и временным интервалом.

Микроэлементы во взвеси рек Азово-Черноморского бассейна находятся в основном в обменной форме (в виде аморфных и раскристаллизованных гидроксидов, карбонатов и в сорбированном на них и на глинистых минералах состоянии) — около 50% Fe и 70—80% Mn, Zn и Cu [111]. На остаточную форму (обломочные материалы и стойкие органические вещества) приходится до 50% Fe и 10—30% Mn, Zn и Co. Со взвешенным органиче-

ским веществом связана лишь незначительная часть металлов (табл. 4). Эти результаты позволяют проследить, как изменяются соотношения форм взвешенных элементов в реках Черноморского бассейна в зависимости от физико-географических условий (климата, геолого-почвенных характеристик водосборов, гидрологического режима рек и др.).

Как в равнинных, так и горных реках около 50% Fe_{взв} переносится в форме обломочного материала и до 50% Fe_{взв} — в обменной форме. Если исходить из средних содержаний, то значимых различий в переносе Fe_{взв} в составе взвешенного органического вещества для равнинных и горных рек не обнаруживается.

Бассейна [111]

	Zn						Cu					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
реки												
3,6	68,0	23,2	5,2	540	370	6,0	71,0	15,0	6,0	173	144	
—	30,1	59,0	10,9	260	241	17,6	62,5	18,2	2,3	124	108	
—	37,0	50,5	12,5	854	870	17,6	49,1	26,3	7,0	195	200	
1,2	45,0	44,2	9,6	541	494	14,4	60,8	19,8	3,1	164	151	
реки												
—	31,2	41,7	27,1	193	210	5,5	22,7	64,8	7,0	132	129	
5,5	50,1	14,7	29,7	138	120	8,9	31,2	46,5	14,4	45	46	
6,3	33,7	16,5	43,0	139	150	8,5	37,8	39,0	14,7	41	44	
4,0	56,9	13,1	26,0	240	195	3,4	43,1	41,4	12,1	58	56	
—	32,8	24,4	42,8	291	244	4,4	36,2	41,6	17,8	172	150	
—	56,0	1,5	42,5	183	220	1,9	84,9	6,7	6,5	49	55	
1,5	56,0	18,1	24,4	303	273	9,5	36,5	42,3	11,7	68	59	
2,5	45,2	18,6	33,6	212	202	6,0	41,8	40,3	12,0	81	77	
2,1	45,2	26,3	26,4	311	289	8,5	47,4	34,2	10,0	106	99	

на глинистых частях металлы; 3 — раскристаллизованные гидроксиды Fe и Mn и сорбированные на них металлы; определение; 1—4 — в % от суммы форм; 5, 6 — в % на сухой вес.

Соотношение взвешенных форм марганца видоизменяется. В отличие от железа, преобладает не обломочная форма, а обменная, причем доля обломочного марганца в равнинных реках меньше, чем в горных (соответственно, 7,9 и 12,2%). В равнинных реках доля $Mn_{\text{взв}}$ в органической форме (2,2%) выше, чем в горных (1,2%).

Различия в соотношении взвешенных форм цинка еще более заметны: во взвеси равнинных рек доля обломочной формы цинка в три раза меньше, чем в горных, а доля обменной формы соответственно возрастает почти до 90%. В то же время содержание органической формы незначительно как в равнинных, так и горных реках.

В равнинных реках доля органической формы меди почти в три раза выше, чем в горных. По-видимому, именно это и определяет общее обогащение взвеси медью в равнинных реках по сравнению с горными. В горных и равнинных реках медь в составе обменной формы составляет примерно равное количество (~80%). Однако в равнинных реках на аморфных гидроксидах сорбировано почти в три раза больше меди, чем в горных. Это связано с тем, что доля аморфных гидроксидов железа и марганца, а также их реакционная способность, выше в равнинных реках. Так, аморфных гидроксидов в равнинных реках в 1,6 раза больше, чем в горных (табл. 4).

Таким образом, несмотря на фрагментарность сведений о формах нахождения взвешенных металлов в речных потоках и различиях в методическом подходе, имеющиеся сведения позволяют представить состояние вопроса и выяснить основные закономерности изменения количественных соотношений форм металлов во взвешенном веществе рек Черноморского бассейна в зависимости от геохимического поведения элементов и физико-географических факторов.

ТРАНСФОРМАЦИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА В ПРОЦЕССЕ СМЕШЕНИЯ РЕЧНОЙ И МОРСКОЙ ВОДЫ

Микроэлементы в составе речных вод, сформировавшихся в конкретных условиях водосборных площадей, переносятся в конечный бассейн стока и поступают в прибрежную зону, где происходит их рассеивание, выведение в осадок и утилизация гидробионтами. При поступлении в морской бассейн речные воды смешиваются с морскими. В зоне их контакта протекают активные процессы трансформации со-

левого состава речных вод. При интенсивном воздействии этих процессов количественные соотношения солиобразующих ионов морской воды, довольно устойчивых во времени и пространстве, нарушаются. Полученные в последнее время результаты показали, что трансформация химического состава, протекающая при смешении морских и речных вод в Черноморском бассейне, характерна не только для главных солиобразующих ионов [4, 206], но и для микроэлементов [111, 180].

Ранее отмечалось, что речной сток является основным поставщиком вещества в моря и океаны. Рассмотрение этого положения, которое имеет в геохимии моря конденсационное значение, требует ответа на вопрос, наследуют ли химические элементы конечного бассейна стока геохимические свойства, присущие им в условиях речного стока. Получить такой ответ можно, исследуя процессы взаимодействия морских и речных вод при их контакте в устьевых районах [100]. Это позволяет качественно и количественно оценить фактическое поступление химических элементов в открытое море с речным стоком.

Сущность химических взаимодействий микроэлементов, протекающих в зоне смешения, состоит в изменении их содержания и форм состояния. Это наступает вследствие изменения физико-химических условий на геохимическом барьере река — море: изменение ионной силы раствора, рН и Eh , количества сорбентов, их реакционной способности и др. Если поведение взвешенных элементов предопределяется изменениями гидродинамических и физико-химических условий в устьевых зонах, приводящих к осаждению основной массы речных взвесей [219, 63], то растворенные микроэлементы испытывают более сложную зависимость.

Выполненные натурные наблюдения в реках Северного Причерноморья показали [180], что происходящие в зоне смешения процессы с участием микроэлементов тяжелых металлов протекают дифференцированно:

1) для целого ряда элементов (Fe, Mn, Cu, Zn и др.) наблюдается удаление в осадок растворенных форм элементов;

2) для других металлов, и в частности молибдена, характерно частичное высвобождение элемента из взвешенного вещества при контакте речных вод с морскими.

Основная роль в процессах аффективного удаления элементов принадлежит железу и марганцу. Эти металлы как элементы-гидролизаторы при смешении речных и морских вод выпадают из раствора в осадок, образуя частицы аморфной структуры (флокулы), состоящие в основном из гидроксидов и гуминовых веществ [285]. Обладая свойствами реак-

двонеспособных сорбентов, они участвуют в удалении из раствора ряда других элементов при их соосаждении или сорбции.

Большое значение в утилизации металлов и их последующем удалении из водной толщи придается биогеохимическим процессам, протекающим в устьевых зонах и на устьевом взморье. Массовое развитие фито- и зоопланктонных организмов при их высокой способности к концентрированию металлов рассматривается как мощный фактор трансформации вещества в системе река — море, как биогеохимический барьер.

Общие закономерности поведения металлов в системе река — море подтверждаются в Северном Причерноморье. Однако при рассмотрении одного из механизмов трансформации — переход металлов из растворенной формы во взвешенную, были отмечены особенности, характерные для устьевых участков рек, отличающихся по морфологии и гидрохимическому режиму [180].

Концентрации железа, марганца, никеля, меди и ванадия, максимальные в р. Днепре, понижаются по мере удаления от устья и осолонения вод (рис. 2). Аналогичные процессы наблюдаются в р. Дунае и Дунайском взморье. Особенности гидрохимического режима и морфометрии устьевых зон этих рек обуславливают наблюдаемые различия в характере изменений абсолютных значений концентраций элементов и их распределении в устьевых участках. Для закрытого устья типа лимана, который действует как естественный отстойник, характерно удаление микроэлементов из раствора уже на ранней стадии перемешивания вод.

В работах [180, 111] показано, что в механизме трансформации солевого состава (форм нахождения и уровня концентрации элемента) химические процессы имеют доминирующее значение, тогда как процессы разбавления речных вод морскими — подчиненное. Наиболее четко это прослеживается при рассмотрении функций $C = f(S)$. Гиперболический вид кривых указывает на отсутствие линейной зависимости изменения концентраций от солености, что могло бы иметь место при механическом разбавлении речных вод морскими (рис. 2).

Увеличение концентрации растворенного молибдена как следствие его частичного высвобождения из взвесей происходит в основном постепенно (рис. 2). И хотя тесной связи между концентрацией этого элемента и pH вод смешения не установлено, кислотно-щелочные свойства лиманных вод (pH 9,9 [4,206]) способствуют росту концентраций растворенного молибдена, миграционная способность которого в щелочной среде увеличивается [184].

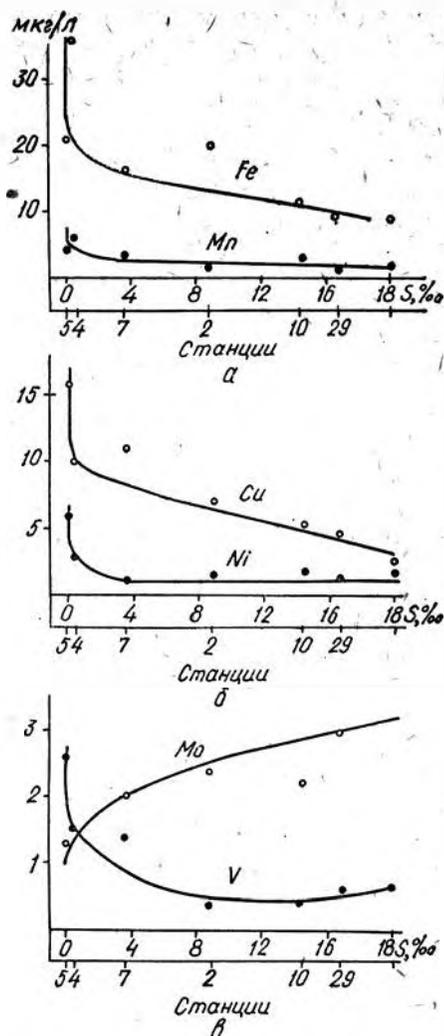


Рис. 2. Зависимость концентрации растворенных железа, марганца, меди, никеля, молибдена и ванадия от солености ($S_{\text{‰}}$) (в зоне смешения речных и морских вод)

Механизм высвобождения молибдена пока что не ясен. Это может быть не только десорбция из речных взвесей, но и гидролитическое разложение молибденсодержащих минералов в щелочной среде, например, ферримолибдита:



Исходя из полученных нами результатов наблюдений в реках Северного Причерноморья, было рассчитано, что на геохимическом барьере река — море из растворенного состояния во взвешенное трансформируется (в % от содержания в речных водах): Ni — 15—65; Cu — 55—60; V — 40—50; Fe — 26—88; Mn — 40—50, а концентрация растворенного молибдена в зоне смешения увеличивается на 58%. Аналогичные результаты получены при пересчете данных работы [111] (%): Fe — 5,3—

39,8; Mn — 46,0—46,4; Cu — 57,6—67,2; Zn — 12,1—43,6. Это дает возможность оценить фактический вклад рек в поступление микроэлементов в глубоководную часть бассейна с учетом процессов, происходящих на геохимическом барьере река — море. Таким образом, в свете представлений о геохимических барьерах в зоне гипергенеза [183] барьер река — море следует отнести к категории комплексных, т. е. совмещение нескольких геохимических барьеров: биогеохимического, абсорбционного, механического, щелочного.

При контакте речных и морских вод в результате изменения гидродинамических условий механический барьер играет важную роль в выведении и накоплении ряда взвешенных элементов (например, урана, железа и др.) в устьевой зоне и на устьевом взморье.

В результате массового развития фито- и зоопланктона в устьевых зонах и на устьевом взморье происходит утилизация и усвоение целого ряда макро- и микроэлементов. Одновременное воздействие свежобразованных гидроксидов (и прежде всего, железа и марганца), гуминовых веществ, алюмосиликатов приводит к резкому изменению содержания и состояния микроэлементов как результату действия биосорбционного барьера.

При значительном повышении pH на участках смешения морских и речных вод, особенно в устьях лиманного типа, где pH возрастает от 6,0 до 9,9, возникает щелочной барьер. Это обуславливает снижение интенсивности миграции большинства металлов и ее повышение для молибдена и урана.

Такое совместное действие нескольких барьеров приводит к коренному изменению форм миграции и соотношения химических элементов, которые выносятся в море речным стоком. На геохимическом барьере река — море значительное количество элементов выбывает из миграционного цикла в результате осаждения органических и неорганических

частей взвеси, а ведущую роль приобретает растворенная форма, которая в море остается доминирующей.

МИГРАЦИЯ И ПОСТУПЛЕНИЕ АБСОЛЮТНЫХ МАСС МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В КОНЕЧНЫЙ БАСЕЙН СТОКА

Изучение миграции химических элементов в современных речных водах открывает широкие возможности для выяснения условий формирования химического состава вод конечного бассейна стока. Исходя из содержания растворенных и взвешенных микроэлементов в речных водах и параметров стока воды и наносов, можно получить количественную характеристику выноса элементов в процессах денудации, рассчитать время пребывания элементов в конечном бассейне стока, оценить изменения качества речной воды. Данные по современной водной миграции химических элементов используются для объяснения процессов формирования довных отложений в конечных водоемах и скоростей осадконакопления.

Количество и состав химических веществ, транспортируемых реками в конечный бассейн стока, отражают совокупные действия основных физико-географических факторов: климата, состава дренируемых пород и рельефа водосборной площади [219].

Годовой сток микроэлементов определяется водным стоком реки (стоком наносов) и содержанием микроэлементов в воде и наносах. При этом ежегодный вынос растворенных и взвешенных элементов обуславливается прежде всего стоком воды и наносов, так как изменчивость последних более существенна, чем содержание химического элемента. О. А. Алекки и Л. В. Бражникова [4], основываясь на воззрениях В. И. Вернадского, рассматривают средний химический состав речной воды как

Т а б л и ц а 5. Вынос реками растворенных микроэлементов с водосбора Черноморского бассейна, т/год

Река	Среднегодовой сток воды, км ³ /год	Fe	Mn	Ti	Ni	Cu
Дунай	203,41	13060,9	3840,0	463,7	510,4	1470,7
Днестр	4,05	114,3	123,6	17,7	10,1	6,4
Юж. Буг	2,85	75,9	32,0	—	9,4	19,1
Днепр	43,05	4757,0	424,0	54,5	158,9	235,7
Рисви	12,62	1135,4	3027,6	64,3	26,5	51,0
Чорох	8,70	1669,1	130,7	44,4	8,6	74,2
Прочие реки Кавказа	15,96	—	—	66,7	—	—
Реки Крыма	0,28	7,5	2,1	—	0,2	0,4
Итого:	290,92	20819,1	7578,3	710,9	724,6	1857,2
Всего по бассейну:	352,71	26698,2	9681,7	880,0	926,7	2372,7

характерную для определенного отрезка времени константу, имеющую важное геохимическое значение. Это обусловлено относительным постоянством скорости выщелачивания химических элементов из дризируемых пород в каждой климатической зоне.

В середине 50-х годов были выполнены первые исследования микроэлементного состава речных вод Черноморского бассейна [144, 85] и рассчитан речной сток растворенных и взвешенных микроэлементов в исследуемый бассейн [145, 75].

Рассматривая среднесуточный химический состав речных вод как важную геохимическую константу для естественного речного стока, следует отметить, что в современный период при все возрастающем антропогенном воздействии на окружающую среду основные параметры, определяющие речной сток веществ, — водный сток и химический состав вод, претерпевают значительные и часто непредсказуемые изменения, которые нарушают постоянство состава вод.

Эти соображения, а также появление целого ряда новых работ по исследованию содержания растворенных и взвешенных микроэлементов в реках Черноморского бассейна привели к необходимости возвратиться к обсуждению этого вопроса с привлечением вновь полученных фактических данных по стоку и химическому составу речных вод Черноморского бассейна. Кроме того, ранее полученные оценки стока характеризуют вынос химических веществ в морской бассейн, не затрагивая процессов, протекающих в устьевых зонах при смешении речных и морских вод. Однако важно определить фактическое поступление микроэлементов в бассейн и тем самым реально оценить значение речного стока в балансе микроэлементов глубоководной части моря. Как было ранее показано, такая оценка возможна лишь при исследовании процессов трансформации веществ, протекающих в устьевых зо-

нах, так как «... в конечном счете эти процессы определяют то количество вещества, какое будет доставлено основной водной массе бассейнов и будет ими освоено и осаждено» (Страхов [216, с. 66]).

На основании полученной оценки материкового стока (водного и наносов) и данных о содержании микроэлементов в водах рек и речных наносах (см. табл. 2,3) можно определить вынос вещества с водосбора Черноморского бассейна. Расчет стока растворенных и взвешенных микроэлементов выполнен по стандартной методике [1].

Сток вычисляли за расчетный период (год, сезон) по отдельным рекам для всего ряда наблюдений, составляющего от 3 до 9 лет. Приведение расчетного среднегодового стока к среднесуточному выполнено по методике, рассмотренной в работе [262]. Результаты вычислений представлены в табл. 5, 6. Из полученных результатов следует, что основная роль в выносе в бассейн растворенных и взвешенных микроэлементов принадлежит р. Дунаю. Затем идут наиболее значительные реки Черноморского побережья Кавказа — Чорох и Риони, причем преимущественное значение последней в выносе растворенного и взвешенного марганца (соответственно 35 и 30% общего вклада рек бассейна) обусловлено дренированием Чяатурского марганцевого месторождения в заболоченной Колхидской низменности [85, 124].

Зарегулирование р. Днепра уменьшает значение речного стока в изменении сезонного распределения и распределения микроэлементов по течению реки. Повышается роль процессов, протекающих внутри водохранилищ, из которых наиболее существенно взаимодействие между водой и донными отложениями. При определенной направленности этих процессов идет накопление микроэлементов в осадках или их поступление в водную фазу. В связи с чем наблюдаемые концентрации микро-

Zn	Co	Cr	V	Mn	Ag	U	As	Pb
4208,9	174,3	579,3	582,4	244,1	83,2	223,8	732,7	308,9
67,6	—	—	14,8	4,6	—	5,3	—	4,8
65,8	9,4	—	9,3	8,5	3,2	6,8	14,3	—
4005,0	99,8	59,1	103,6	41,4	58,8	64,6	86,1	93,8
227,5	7,1	9,9	30,7	6,6	—	8,8	42,0	—
117,5	3,1	9,5	14,7	4,9	—	4,4	19,1	—
218,7	—	14,0	27,5	—	—	2,7	31,4	—
—	—	—	0,2	—	—	—	—	—
5911,0	293,7	671,8	783,0	307,1	145,2	316,4	925,2	407,9
7306,6	382,8	843,7	959,5	392,3	205,4	391,9	1140,6	521,1

Таблица 6. Вынос микроэлементов в речной взвеси с водосбора Черноморского бассейна,

Река	Среднегогоде- вый сток наномо- сов, тмс. т/год	Fe	Mn	Ti	Ni	Cu
Дунай	67500,0	3854,40	115,90	172,96	5,050	5,890
Днепр	1154,7	4,75	1,92	—	0,049	0,064
Юж. Буг	868,7	19,55	1,503	0,97	0,026	0,111
Днепр	1463,8	60,00	4,381	4,07	0,105	0,097
Рioni	7843,5	505,90	101,392	28,35	0,881	0,589
Чорох	10930,3	516,54	11,244	37,00	0,641	1,492
Ингури	2268,0	121,73	2,043	9,30	0,127	0,110
Реки Крыма и прочие реки Кавказа	3133,2	161,67	2,962	1,22	0,101	0,172
<i>Итого:</i>	<i>95162,4</i>	<i>5293,23</i>	<i>241,34</i>	<i>231,74</i>	<i>6,980</i>	<i>8,522</i>
<i>Всего по бассейну;</i>	<i>137620,0</i>	<i>7647,66</i>	<i>349,24</i>	<i>359,42</i>	<i>10,037</i>	<i>12,332</i>

элементов колеблются в течение года в весьма широких пределах, это особенно заметно для Fe и Mn, концентрации которых изменяются от $n \cdot 10^{-2}$ до $n \cdot 10^{-3}$ мкг/л [412]. Этому способствует также изменчивость в течение года физико-химических факторов, определяющих формы существования микроэлементов в речной воде, например, повышение pH из-за интенсификации процессов фотосинтеза, возникновение застойных явлений и т. д. Концентрация элементов уменьшается к устью реки, что является следствием седиментации микроэлементов вниз по каскаду водохранилищ.

Таким образом, изменчивость физико-географических и физико-химических факторов приводит к изменению форм миграции химических элементов на всем протяжении реки. Это характерно не только для равнинных (в частности, Днепра) рек Черноморского бассейна, но и для горных. В качестве примера можно отметить изменение форм растворенного хрома вдоль течения рек Кавказа [227].

Закономерности миграции химических элементов в речном стоке наиболее наглядно проявляются при рассмотрении соотношения растворенной и взвешенной форм элементов. Эти соотношения могут быть рассмотрены как в табулированном виде, так в виде рядов геохимической подвижности. Исходя из данных табл. 7, ряд геохимической подвижности элементов для рек Черноморского бассейна в порядке возрастания роли растворов представляется в следующем виде: Ti — Fe — Mn — Pb — (Cr, V) — Ag — Ni — Zn — Cu — Co — As — Mo — U. Из табл. 7 также видно, что значения растворов в переносе элементов в речном стоке возрастает от $>1\%$ (для Ti, Fe) до $>50\%$ (для Mo, U).

Рассмотрение трансформации химических элементов показало, что поступление в конечный водоем стока переносимого реками материала определяется процессами, протекающими

на геохимическом барьере река — море. Поэтому невозможно составить верное представление о геохимической подвижности и реальном поступлении абсолютных масс элементов, поставляемых реками непосредственно в море, без учета этих процессов.

На основании данных об изменении концентраций растворенных и взвешенных микроэлементов в зонах смешения речных и морских вод [111, 173, 180] рассчитаны абсолютные массы элементов, поступающие в пелагическую область водоема (табл. 7). При расчете поступлений микроэлементов, которые переносятся в составе взвесей, учитывалось, что вновь образованные в зоне смешения взвешенные вещества, представляющие преимущественно коллоидными и тонкодисперсными взвесями, в основной своей массе преодолели барьер река — море. В этом случае поступление взвешенных элементов в море уменьшается на разность между количеством растворенного элемента, выносимого с водосбора и поступающего в море. Результаты вычислений показали, что для многих элементов ежегодное поступление в пелагическую область моря в составе взвешенных веществ на порядок ниже, чем вынос с водосбора.

Режим мышьяка и урана в устьевых зонах рек Черного моря не изучался. Исходя из особенностей поведения этих элементов в зонах смешения речных и морских вод ряда рек мира [291, 268, 281], можно в первом приближении принять, что растворенные уран и мышьяк проявляют и здесь консервативный характер. Также поведение обуславливается формами миграции этих элементов в растворе. Перенос $U_{раств}$ в форме карбонатных комплексов [26], а $As_{раств}$ преимущественно в составе органических комплексов [291] не способствует их соосаждению с гидроксидами металлов в условиях, существующих в устьевых зонах. Очевидно, что не менее 90% урана и мышьяка,

Zn	Co	Cr	V	Mo	Ag	U	As	Pb
21,15	0,845	6,92	6,67	0,100	1,047	0,074	—	10,41
0,63	0,058	—	0,048	0,005	—	0,001	—	0,078
0,21	0,054	—	0,064	0,052	—	0,001	—	0,043
1,05	0,030	—	0,117	0,056	0,081	0,002	—	0,147
7,59	0,101	0,55	0,969	0,040	0,247	0,015	0,110	0,454
1,61	0,113	0,56	1,209	0,012	—	0,009	—	0,503
0,27	0,034	0,15	0,272	—	—	0,002	0,064	0,138
0,67	0,030	0,18	0,220	—	—	—	0,002	0,194
33,18	1,265	8,36	9,565	0,235	1,375	0,104	0,176	11,940
48,10	1,853	12,70	13,841	0,360	2,450	0,156	2,350	17,274

которые выпосятся в устьевые зоны в составе речной взвеси, осаждаются на дно в пределах шельфа. Из этих соображений и была выполнена оценка поступлений данных элементов в Черноморский бассейн (см. табл. 7).

Трансформация элементов протекает дифференцированно, поэтому относительные концентрации отдельных элементов и их межфазовое распределение изменяются. В ходе устьевой трансформации при осаждении ряда элементов (в составе взвешенного вещества) и частичной десорбции других возрастает геохимическая подвижность элементов за счет изменения соотношения растворенной и взвешенной форм. Удельное выщелачивание растворов и миграция элементов заметно повышается как для основной группы осаждаемых элементов, так и для молибдена, для которого в устьевой зоне характерны процессы десорбции. Для

урана и мышьяка заметных изменений растворенных форм не наблюдается, и эти элементы в зоне смешения проявляют, по-видимому, консервативные свойства. Следовательно, в результате гидродинамических факторов, абригенной аккумуляции, которая определяется физико-химическими реакциями, протекающими в зоне смешения речных и морских вод, а также биологической аккумуляции с повышенным избирательным усвоением ряда микроэлементов планктонными организмами и последующим постмортальным удалением их в верхние горизонты донных осадков, ежегодное поступление взвешенных микроэлементов в пелагиаль бассейна на порядок ниже, чем вынос с водосбора.

Указанные особенности миграции элементов в окислительных условиях зоны смешения приводят к выносу элементов, образующих

Таблица 7. Вынос с водосбора и поступление растворенных и взвешенных микроэлементов в Черное море с речным стоком

Элемент	Средняя содержание		Вынос с водосбора				Всего	Поступление в море					
	во взвеси, %	в растворе, мг/л	во взвеси		в растворе*			во взвеси		в растворе		Всего	
			1	2	1	2		1	2				
Fe	5,56	75,7	7647,7	99,65	26,70	0,35	7674,4	783,40	97,6	19,62	2,4	803,02	
Mn	0,254	27,6	349,2	97,3	9,68	2,7	358,9	88,92	94,2	5,48	5,8	94,40	
Ti	0,271	2,5	359,4	99,75	0,88	0,25	360,3	14,95	97,8	0,35	2,2	15,28	
Ni	73 · 10 ⁻⁴	2,6	10,09	94,5	0,93	8,5	10,97	2,36	80,8	0,56	19,2	2,92	
Cu	90 · 10 ⁻⁴	6,7	12,33	83,9	2,37	16,1	14,70	3,15	75,9	1,00	24,1	4,15	
Zn	349 · 10 ⁻⁴	20,7	48,10	86,6	7,31	13,2	55,41	8,42	59,2	5,80	40,8	14,22	
Co	14 · 10 ⁻⁴	1,1	1,85	83,0	0,38	17,0	2,23	0,26	53,1	0,23	46,9	0,49	
Cr	92 · 10 ⁻⁴	2,4	12,70	93,8	0,84	6,2	13,54	—	—	—	—	—	
V	104 · 10 ⁻⁴	2,7	13,84	93,5	0,96	6,5	14,80	1,08	65,9	0,56	34,1	1,64	
Mo	2,6 · 10 ⁻⁴	1,1	0,36	48,0	0,39	52,0	0,75	0,09	12,5	0,63	87,5	0,72	
Ag	18 · 10 ⁻⁴	0,6	2,45	92,1	0,21	7,9	2,66	—	—	—	—	—	
U	1,1 · 10 ⁻⁴	1,1	0,16	29,0	0,39	71,0	0,55	0,02	4,9	0,39	95,1	0,41	
As	17 · 10 ⁻⁴	3,2	2,35	67,3	1,14	32,7	3,49	0,23	16,8	1,14	83,2	1,37	
Pb	127 · 10 ⁻⁴	1,5	17,27	97,1	0,52	2,9	17,79	1,99	88,4	0,26	11,6	2,25	

Примечания: 1 — тис. т/год; 2 — в % от общего выноса (поступления).

АТМОСФЕРНЫЕ ВЫПАДЕНИЯ КАК ИСТОЧНИК ПОСТУПЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

легкорастворимые соединения при высоких степенях окисления — молибдена (в виде MoO_4^-), мышьяка (в виде AsO_4^-), урана (в виде $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{0.2}$), и к накоплению в докных отложениях шельфа таких элементов как железо, марганец, свинец и др.

Биохимические процессы, протекающие в устьевых зонах, не сводятся лишь к биогенной аккумуляции, а имеют более широкое значение. В результате жизнедеятельности планктонных организмов поступление микроэлементов в окружающую среду происходит не только в составе скелетных частиц, но и в виде растворенных металлорганических соединений, поступающих как при отмирании организмов, так и в прижизненных выделениях растворенного органического вещества. Это существенно увеличивает миграционную способность таких элементов-гидролизатов как Fe, Mn, V и др. В период массового развития фитопланктона миграция $\text{Mn}_{\text{раств}}$ в речных водах в виде металлорганических соединений существенно увеличивается (до 70% от общего содержания) [155], а миграционная способность железа повышается в три раза [61]. Все это приводит к тому, что основная масса элементов, вынесенных с водосбора в растворенной форме, проникает в пелагиаль.

Таким образом, в прибрежных частях моря и особенно на устьевых взморьях — в непосредственной близости к источникам поступления взвешенного материала — происходит его основная разгрузка. В результате протекающих здесь процессов трансформации вещества, а также вследствие включения микроэлементов в биохимические процессы в глубоководную часть моря поступают элементы в растворенной и тонкодисперсной взвешенной формах. В конечном итоге, в пелагической области Черного моря доминирующей формой миграции микроэлементов, в том числе элементов-гидролизатов, становится растворенная.

Участие атмосферных выпадений в питании материалом бассейнов конечного стока до последнего времени не оценивалось. При расчетах геохимического баланса и времени пребывания элементов в океане и морях [63, 207] речной сток рассматривался как основной поставщик вещества, а атмосферную составляющую обычно не учитывали. Только недавно при изучении процессов современного океанского осадкообразования было установлено, что поступление вещества из атмосферы имеет существенное значение в структуре терригенного материала в океанах: вклад в пелагическую седиментацию золотого материала сопоставим с вкладом речного.

Такой подход объясняется не только следствием недооценки масштаба золотых выпадений над океаном и морями, представления об атмосферных осадках как природных водах с низкой минерализацией, но и недостаточной изученностью их химического состава. Работы последних лет показали, что содержание ряда элементов, в частности тяжелых металлов, в атмосферных осадках прибрежного района и над океаном часто превышает среднее содержание их в морской воде или соответствует ему [46, 120].

Исследование химического состава атмосферных осадков в некоторых прибрежных районах [165] позволило оценить вклад атмосферной составляющей в поступление вещества в бассейн Черного моря. Несмотря на более низкую по сравнению с речными водами минерализацию атмосферных осадков, достигающую в среднем 25,8—44,4 мг/л, ежегодное поступление солей с атмосферными осадками на акваторию Черного моря составляет около

Таблица 8. Среднее содержание растворенных микроэлементов в атмосферных осадках, морских и речных водах Черноморского бассейна и их ежегодный вынос в Черное море

Элемент	Морская вода, мг/л	Атмосферные выпадения						Речной сток		Доля атмосферного вклада, % от речного стока
		Осадки, мг/л	Поступление из атмосферы кг/см²		Вынос элементов в море, тыс. т/год			Речная вода, мг/л	Вынос в море, тыс. т/г	
			Осадки	Пыль	Осадки	Пыль	Осадки + пыль			
Fe	6,5	30,0	12,84	1,26	6,54	0,53	7,07	73,9	25,95	27
Mn	1,9	14,4	5,76	0,87	3,14	0,37	3,51	27,8	9,76	36
Pb	4,7	56,4	23,96	0,78	12,30	0,32	12,62	1,6	0,53	2380
Cu	2,4	9,1	3,86	0,57	1,98	0,24	2,22	6,7	2,37	94
Ni	1,8	4,9	1,84	0,56	1,07	0,24	1,31	4,0	1,42	92
V	0,95	1,1	0,48	0,12	0,24	0,05	0,29	2,7	0,95	31
Mo	3,2	0,2	0,08	—	0,04	—	0,04	1,1	0,40	10

15 млн. т, что превышает ионный сток р. Днепра (10,5 млн. т/год). Атмосферный вклад солей в Черное море составляет 15% речного стока. Эта доля может увеличиваться при возможном повышении минерализации атмосферных осадков, а также снижении речного стока в бассейне вследствие тенденции роста безвозвратного изъятия речных вод для нужд народного хозяйства.

Поступление главных ионов с атмосферными выпадениями имеет подчиненное значение, но этим источником не следует пренебрегать при расчетах баланса солей в Черном море. Результаты, представленные в табл. 8, показывают, что атмосферная составляющая вносит заметный вклад в поступление растворенных микроэлементов в Черноморский бассейн.

Для большинства исследованных элементов (Fe, Mn, V) доля атмосферного вклада составляет 25—50% от выноса их с речным стоком, а никеля и меди примерно равна поступлению с речным стоком. Поступление молибдена с атмосферными выпадениями минимальное, тогда как для свинца оно превышает другие источники на несколько порядков. Последнее явно указывает на техногенный источник свинца в атмосфере. Это подтверждается тесной корреляционной связью свинца и нитратов в атмосферных осадках ($r = 0,8$), а также особенностями связи между концентрацией свинца, с одной стороны, и количеством осадков и суммарным содержанием тяжелых металлов — с другой (рис. 3). Годовой ход элементов подтверждает ранее сделанный вывод о том, что в гумидных зонах преобладающая часть микроэлементов выводится из атмосферы дождевыми осадками [205, 127]. Следовательно, для Черноморского бассейна, как умеренной гумидной зоны, поставка вещества с атмосферными осадками имеет преимущество перед эоловым выносом.

Роль атмосферного вклада в поступлении вещества в бассейн, очевидно, более существенна, ибо не ограничивается лишь прямым влиянием. Важное значение имеют пути поступления вещества с различными источниками и характер взаимодействия. В противоположность динамическим процессам в гидросфере, протекающим в определенных пространственных рамках, атмосферная циркуляция охватывает значительные пространства Земли, и питание морского бассейна протекает как с окружающих, так и отдаленных, отличающихся по физико-географическим условиям, областей.

Кроме того, если поставка материала из атмосферы осуществляется повсеместно на всю акваторию, то с речным стоком растворенные и взвешенные вещества поступают в море в узлолокализованных устьевых зонах, где, как

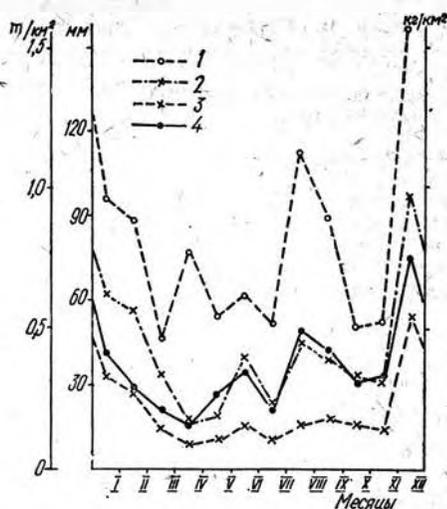


Рис. 3. Годовой ход суммарных выпадений:

1 — главных ионов, т/км²; 2 — микроэлементов тяжелых металлов, кг/км²; 3 — свинца, кг/км²; 4 — количество атмосферных осадков

было показано ранее, до 90% взвешенных элементов и 40—70% растворенных удаляется из водной фазы при контакте речных и морских вод. Это приводит к тому, что значимость атмосферного вклада существенно возрастает и становится преобладающей для всех рассмотренных элементов, за исключением молибдена, для которого поступление с речным стоком в пелагиаль превышает атмосферный вклад.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ АБРАЗИИ НА ПОСТУПЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В МОРЕ

Абразивный вклад относится к числу трудно определяемых и мало исследованных составляющих баланса веществ Черноморского бассейна. Планомерное изучение процессов, протекающих в береговой зоне моря [132, 258], позволило лишь в последнее время получить данные о количественных характеристиках сноса абразивного материала в Черноморский бассейн [259, 260].

Фактические данные о распределении растворенных микроэлементов в Черном море показывают, что в поверхностном слое максимальные концентрации элементов наиболее характерны для прибрежной зоны. В формировании этого прибрежного максимума процессы абразии, в числе других, вносят определенный вклад. В первом приближении можно принять, что на пелагическую область такое влияние не существенно, так как перенос растворенных микроэлементов из прибрежной части не создает заметных локальных повышений концентраций, а тонкодисперсный взвешенный

Таблица 9. Соотношение взвешенных микроэлементов в Черном море, поступающих с речным

Источники поступления микроэлементов	Взвешенное вещество, тыс. т/год	Fe		Mn		Ti		Ni		Cu	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Речной сток	92 980	5,56	517	0,254	235,9	0,271	252	73	6,79	90	8,37
Абразионный снос	82 900	3,2	1887	0,05	31,45	0,3	188,7	50	3,15	29	1,82
Доля абразионного вклада, % от речного стока		—	36,5	—	13,3	—	74,5	—	46,0	—	21,7

Примечания: 1 — содержание по взвеси: Fe—Mn, %; Ni—Cu, и · 10⁻⁴%; 2 — поступление, тыс. т/год.

материал поступает уже в достаточной мере выщелоченным.

Для исследования баланса микроэлементов педагогической части Черного моря реальное значение имеет та доля абразионного материала, которая выносится в глубоководную часть бассейна в виде мелкодисперсной взвеси с размером частиц < 0,1 мм. Более крупные частицы оседают на шельфе и для питания водной толщи пелагиали значения не имеют. Таким образом, при известном объеме мелкодисперсного абразионного материала и его микроэлементном составе можно оценить поступление в открытую часть моря абсолютных масс взвешенных элементов с продуктами абразии.

В настоящее время результативность процесса поступления растворенных микроэлементов по ряду причин не может быть оценена даже ориентировочно. Хотя уже накоплен значительный экспериментальный материал по исследованию взаимодействия пород и минералов с природными водами и модельными растворами [186], для конкретных климатических и литологических условий Черноморского бассейна данных по выщелачиваемости горных пород морской водой нет. Прежде всего, не изучены количественные характеристики (скорость и интенсивность) процесса выщелачивания микроэлементов морской водой из пород различного типа, составляющих абразионный материал (известняки, песчаники, сланцы, базальты, туфы и др.). Кроме того, отсутствуют данные об удельном весе каждой из этих пород в общем объеме абразионных поступлений.

Поступление взвешенных элементов в пелагаль рассчитывали на основании данных по абсолютным массам мелкодисперсного абразионного материала с размером частиц < 0,1 мм [260] и сведений о среднем содержании элементов в продуктах абразионного генезиса. В качестве последних использовали данные о содержании микроэлементов в мелкоаленитовых илах побережья.

Сопоставляя полученные данные с поступлением микроэлементов в пелагаль с речным стоком, можно заметить (табл. 9), что вклад

абразионного сноса в поставку взвешенных микроэлементов меньше, чем речного стока, но все-таки весьма значителен и составляет от 15% (Mn, Ni) до 75% (Ti) от поступлений речного стока. Эти данные подтверждают существующее мнение о ведущей роли рек в питании Черноморского бассейна взвешенными веществами, однако вклад абразионной составляющей весьма значителен, что не позволяет ее игнорировать.

СУБМАРИННАЯ РАЗГРУЗКА ВОД КАК ИСТОЧНИК ПОСТУПЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Подземный сток в море, подобно абразионному вкладу, относится к числу наиболее трудноопределяемых и слабоизученных источников питания Черноморского бассейна. Важное значение исследования подземного стока в Мировой океан и моря при рассмотрении водного и солевого баланса, геохимии ряда элементов и других вопросов подчеркивалось неоднократно [57, 149, 113, 114]. Основная причина заключается в том, что прямое измерение субмаринного стока, как правило, невозможно, а исходные данные для его расчетной оценки зачастую отсутствуют. Кроме того, подземный сток в моря и океаны до недавнего времени рассматривался как величина, которая может быть определена как остаточный член балансового уравнения [114]. Одновременно с прямым учетом стока ограничена также возможность исследования химического состава вод субмаринной разгрузки.

Для расчета стока химических веществ в морской бассейн с водами субмаринной разгрузки необходимо располагать данными об объеме подземного стока и средней концентрации определяемых химических элементов в подаваемых водах. Расчет субмаринного химического стока в морских водоемах проведен в отдельных районах по основным водосносным комплексам в горных горах [90]. Субмаринные

стоком и абразионным сносом

V		Cr		Co	
1	2	1	2	1	2
102 89	9.5 6.23	92 65	8.55 4.09	14 11	1.30 0.69
—	65.7	—	47.8	—	53.1

воды различного генезиса — инфильтрационные, сформировавшиеся на суше за счет атмосферных осадков и поверхностного стока, и седиментационные, образующиеся непосредственно в пределах акватории. — заметно отличаются по своему химическому составу [114].

Сведения о количественном учете подземного стока в Черное море весьма ограничены, хотя многочисленные выходы вод издавна фиксировались [25, 90]. Исследовались только отдельные участки побережья (северо-западная часть моря, Крымское) [93, 257, 195], что не позволяло составить представление о роли подземного стока в водном балансе Черноморского бассейна в целом. Иногда путем экстраполяции этих ограниченных данных на весь бассейн предпринимались мало обоснованные попытки дать оценку подземного стока в Черное море [198]. Н. Ф. Глазовский [89] оценивает подземный сток в Черное море в пределах территории СССР в 0,54—3,2 км³/год. Основные районы разгрузки подземного стока прилегают к Кавказу. К числу других относятся северо-восточная часть, Крым и побережье Румынии [90]. Подземный сток в Черное море оценивается 7,4 км³/год [136]. По-видимому, эта величина, полученная путем расчета, а не как результирующая водного баланса, которая включает все погрешности составляющих, правильно отражает значение процесса.

Н. Ф. Глазовским была предпринята попытка оценить подземный ионный сток в Черное море в пределах территории СССР [89]. По его мнению, подземный ионный сток сопоставим с речным, а для ряда компонентов, возможно, и превышает последний. Автор приходит к выводу, что подземный ионный сток является важнейшей составляющей приходной части как общесолевого баланса моря, так и баланса отдельных химических элементов.

Подземный сток микроэлементов тяжелых металлов в Черное море не оценивался. Однако имеются косвенные данные, свидетель-

ствующие о том, что субмаринный вклад в поставку ряда микроэлементов в Черноморский бассейн может иметь значимые величины.

И. В. Батоян и С. А. Брусилковский показали [25], что вблизи очагов субмаринной разгрузки в дольных отложениях имеет место накопление ряда микроэлементов (Pb, Cr, Co, Ni, V и др.) и эти геохимические аномалии невозможно объяснить процессами, не связанными с разгрузкой подземных вод.

Еще ранее Н. М. Страхов [225], исходя из анализа особенностей пространственного распределения Pb и Zn в поверхностном слое современных черноморских отложений, высказал предположение, что в питании бассейна рядом элементов помимо речного стока существенную роль играет подземный сток. Этим, в частности, и объясняется аномальное распределение цинка и свинца. Таким образом, рассмотренные данные, несмотря на их недостаточность, указывают на возможную значимую роль подземного стока в поставке ряда элементов в Черное море.

Изученность микроэлементов подземных вод приморских районов явно недостаточна. Известные систематические исследования микроэлементов тяжелых металлов в подземных водах Горного Крыма и Керченского п-ова, выполненные в Институте минеральных ресурсов МГ УССР [192], позволяют в первом приближении составить представление о пределах концентрации микроэлементов в водах различных водовосных комплексов. Содержание микроэлементов халькофильного ряда (Cu, Pb, Zn, Ni, Co и др.) в подземных водах колеблется в широких пределах. В мало минерализованных трещинно-карстовых водах их концентрации составляют $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-3}$ мг/л, что на один-два порядка ниже значений, характерных для морской воды. Однако в сильно минерализованных водах и рассолах, поднимающихся по тектоническим разломам из

Таблица 10. Содержание микроэлементов в подземных водах Горного Крыма и Керченского п-ова (по Е. А. Пономареву, 1975), мкг/л

Элемент	Горный Крым		Керченский п-ов	
	1	2	1	2
Ni	0,01—0,1	1—10	0,01—0,1	0,5—2
Cu	0,08—0,6	2—30	0,5—0,6	>2
Zn	7,0—50,0	200—1000	1,0—20,0	100
Pb	0,02—0,5	1—100	0,06—0,2	0,6—2,0
Mo	0,02—0,04	0,1—2,0	0,03—0,04	> 0,1
V	0,05—0,5	5—50	0,02—0,2	> 2,0
Ti	2,0—20,0	60—600	0,3—20,0	> 60
Cr	0,02—0,1	1—10	0,04—0,2	> 0,6
Co	0,3—0,4	0,4—1,0	0,3—0,4	0,4—1,0

Примечание. Содержание: 1 — фоновое; 2 — аномальное.

Таблица 11. Содержание микроэлементов в подземных водах глубоких горизонтов Равнинного

Гидрогеологический район	Возраст водоносных горизонтов	Глубина горизонта, м	Ni	Cu	Zn	Pb
Присивашье	Палеоц. эоцен	1400—1900	0,1—0,6	0,1—1,8	36—93,4	0,05—1,7
Таврийская площадь	Повдний эоцен	493—533	0,1—0,13	0,1	153—466	0,2—0,5
Арабатская стрелка *	Палеоген, палеоцен	1350—2150	—	12—19	—	50—260

* Н. А. Былык [49].

глубин, лежащих ниже уровня моря, концентрация этих элементов на два-три порядка выше, чем в морской воде (например, во впадинах Красного моря) [147].

На южном склоне Крымских гор химический состав подземных вод верхнего структурного яруса как зоны свободного водообмена формируется в основном за счет атмосферных осадков, и их минерализация до глубин 1000 м обычно не превышает 0,5 г/л. Содержание микроэлементов в этих водах невысокое и, как правило, не выше фоновое (табл. 10).

Воды глубоких горизонтов Присивашья по своему генезису являются захороненными седиментационными водами или водами региональных тектонических разломов и содержат повышенные концентрации ряда микроэлементов тяжелых металлов (Zn, Mn, Pb), превы-

шающие фоновые значения на 1—2 порядка (табл. 11) [49, 192].

Используя оценку поступления подземных вод по различным водоносным комплексам и горизонтам Украинского Причерноморья [257] и данные по микроэлементному составу подземных вод Крыма [192], мы пытались оценить субмаринный сток некоторых микроэлементов в пределах шельфа Крымского п-ова (табл. 12). По другим районам Черноморского бассейна мы не располагаем исходными данными для такой оценки.

Хотя полученное для Крымского п-ова соотношение поставок речного стока и субмаринной разгрузки не может рассматриваться как характерное для всего бассейна, эти результаты наводят на мысль, что мало минерализованные воды зоны интенсивного водообмена

Таблица 12. Субмаринный сток микроэлементов в пределах шельфа Крымского п-ова

Район	Береговая полоса (длина на участке разгрузки, км)	Основной водоносный горизонт	Интенсивность субмаринной разгрузки или речного стока, км ³ /год	Cu	Ni	Pb	Zn	V	Mo	Mn
Юго-западная часть Горного Крыма	Симея — Форос (25,0)	Верхнеюрские карбонатные породы	0,014	$\frac{0,49}{0,006}$	$\frac{0,74}{0,010}$	$\frac{0,16}{0,002}$	$\frac{32,5}{0,455}$	$\frac{0,54}{0,007}$	$\frac{0,05}{0,001}$	$\frac{3,16}{0,044}$
Байдарская котловина	Форос — Балаклава (80)	Водосодержащие породы таврической свиты	0,005	$\frac{0,70}{0,004}$	$\frac{0,23}{0,001}$	$\frac{0,21}{0,001}$	$\frac{15,0}{0,075}$	$\frac{0,59}{0,003}$	$\frac{0,05}{0,0002}$	$\frac{9,5}{0,046}$
Альпинский бассейн подземных вод	Балаклава — Евпатория (90)	Неогеновый	0,0042	$\frac{0,54}{0,002}$	$\frac{0,25}{0,001}$	$\frac{0,15}{0,0006}$	$\frac{97,9}{0,411}$	$\frac{0,57}{0,002}$	$\frac{0,05}{0,0002}$	$\frac{28,9}{0,121}$
Северо-Сивашский бассейн подземных вод	Евпатория — Армянск (230,0)	"	0,060	$\frac{0,50}{0,030}$	$\frac{0,23}{0,014}$	$\frac{0,66}{0,040}$	$\frac{88,2}{5,292}$	$\frac{0,77}{0,046}$	$\frac{0,08}{0,005}$	$\frac{30,2}{1,812}$
Всего	Симея — Армянск (425)	—	0,0832	$\frac{0,042}{0,73}$	$\frac{0,026}{0,47}$	$\frac{0,044}{0,26}$	$\frac{6,233}{20,0}$	$\frac{0,058}{0,82}$	$\frac{0,0064}{0,06}$	$\frac{2,023}{15,5}$
Реки Крыма, впадающие в Черное море	—	—	0,28	$\frac{0,204}{0,131}$	$\frac{0,47}{0,072}$	$\frac{0,26}{0,072}$	$\frac{20,0}{5,60}$	$\frac{0,82}{0,228}$	$\frac{0,06}{0,016}$	$\frac{15,5}{4,349}$

Примечание. В числителе содержание микроэлементов, мкг/л; в знаменателе — т/год.

Крыма (по Е. А. Попомареву и др., 1975), мкг/л

Mo	V	Ti	Mn
0,09—1,5	0,5—1,3	1—46,7	3,7—180
0,08—4,1	0,5	1,0	9,6—88
3—4	1—4	32—128	132—280

не вносят существенного вклада в поставку растворенных элементов в бассейн.

В то же время поступление некоторых металлов (Zn, Pb, Mn) с водами седиментационного генезиса из глубинных горизонтов может,

по-видимому, оказывать заметное влияние, если не на бассейн в целом, то хотя бы на формирование локальных аномалий, что может быть рассмотрено в развитие гипотезы Н. М. Страхова [225].

Таким образом, вопрос о роли субмаринного вклада в поставку микроэлементов в бассейн Черного моря продолжает оставаться открытым из-за недостатка фактических данных. Необходимы дополнительные сведения о концентрации и формах нахождения микроэлементов в подземных водах приморских районов и в водах субмаринной разгрузки различного железа, уточнение оценок разгрузки подземных вод в море по разным водоносным горизонтам и комплексам. Это позволит оценить субмаринную разгрузку как источник питания для Черноморского бассейна.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГИДРОЛОГИЧЕСКОГО И ГИДРОХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМОВ ЧЕРНОМОРСКОГО БАССЕЙНА

ГИДРОЛОГИЧЕСКИЙ РЕЖИМ

Гидрологический режим и структура вод Черного моря отличаются значительными особенностями, которые выделяют его среди остальных морей. Это обусловлено слабой связью Черного моря с Мировым океаном.

Водообмен Черного моря с Мраморным происходит через узкий и неглубокий (до 40 м) пролив Босфор, где в верхнем слое течение направлено в сторону Мраморного моря, а в нижнем — в сторону Черного. Нижнее Босфорское течение, образующееся в результате разности плотностей верхних слоев воды в Мраморном и Черном морях, переносит в Черное море соленую мраморноморскую воду. Верхнее — результат избытка в Черном море материкового стока, осадков и поступающей из Мраморного моря воды над испарением — выносит в Мраморное море менее соленую воду. Существенные изменения в распределение потоков и режим скоростей в проливе Босфор вносят ветры, дующие в этом районе. Меняющиеся в течение года ветры ведут к усилению или ослаблению либо верхнего, либо нижнего Босфорского течения, что увеличивает или уменьшает приток мраморноморской воды в Черное море. Такие колебания притока мраморноморской воды оказывают влияние на структуру вод Черного моря.

Вода, заполняющая котловину Черного моря, складывается из поступающей с нижним Босфорским течением мраморноморской воды, материкового стока и атмосферных осадков. Эти источники формируют две водные массы, которые определяют структуру вод Черного мо-

ря, — мраморноморскую и пресную. Мраморноморская водная масса распространяется в глубинных слоях моря, осолоняя их. Температура водной массы колеблется от 9—11° С зимой до 17—19° С летом; соленость зависит от преобладающих ветров и изменяется от 26 до 38‰. Пресная водная масса распространяет верхние слои моря; основу ее составляют материковый сток и осадки. Это обстоятельство приводит к тому, что на глубинах 100—200 м происходит резкое изменение плотности, а именно ее увеличение с глубиной. Образующийся слой скачка плотности (пикноклин) затрудняет вертикальный обмен между верхними и глубинными слоями, что имеет многочисленные гидрологические и гидрохимические следствия.

Однако в чистом виде мраморноморская и пресная водные массы, как правило, не встречаются. Взаимодействие этих водных масс в результате протекающих в Черном море гидрофизических процессов дает начало новым водным массам, в которых постепенно нарастает преобладающая роль одной из двух основных водных масс. По А. К. Леонову [152], в Черном море выделяется четыре водные массы.

Верхняя черноморская водная масса в прибрежных районах моря занимает толщу вод от поверхности до глубины 200—300 м, а в центральных областях — до глубины 100—150 м. Это связано с усилением динамической активности вод и сползанием вниз по склонам охлаждающихся зимой на мелководье вод прибрежных районов. Обычно нижняя граница этой водной массы совпадает с поверхностью

минимальных температур в холодном промежуточном слое, который является характерной чертой вертикального распределения температуры морской воды.

Существование холодного промежуточного слоя в Черном море, выше и ниже которого температура повышается, связано с тем, что охлаждающиеся зимой на поверхности моря воды опускаются в разные годы на различные глубины. Кроме того, этот слой поддерживается выносом холодных вод из мелководной северо-западной части моря течениями, существующими на глубинах 50—100 м. Температура этой водной массы в центральных областях моря в течение года на поверхности колеблется от 5—6° С зимой до 24—26° С летом, а у нижней границы составляет 6,5—7,5° С круглый год. Соленость слоя в течение года изменяется от 17,5 до 18,6‰, содержание кислорода — от 2,5 до 8,9 мл/л. Это слой сезонного конвективного перемешивания.

Промежуточная черноморская водная масса распространяется в слое 150—1000 м. Она располагается под силой взаимодействия кислородных и сероводородных вод. В зоне взаимодействия этих водных масс над малыми глубинами содержание кислорода может достигать до 55—95%, сероводород чаще всего отсутствует; над большими глубинами содержание кислорода уменьшается до 0,2—5%; сероводород появляется на глубинах 125—150 м (0,25—0,66 мл/л). В промежуточной черноморской водной массе кислород отсутствует, а количество сероводорода возрастает с увеличением глубины, достигая 8,6 мл/л на глубине 1000 м. Наличие сероводородного заражения на больших глубинах — еще одна особенность структуры вод Черного моря, связанная с его изоляцией от Мирового океана и чашеобразным строением котловины.

Глубинная черноморская водная масса располагается под промежуточной и занимает слой от 1000 м до дна моря. Температура этой водной массы составляет 8,9—9,1° С. С увеличением глубины температура медленно возрастает, что объясняется геотермическим потоком тепла. В связи с этим развивается мощный слой придонной конвекции, обуславливающий относительное выравнивание гидрологических и гидрхимических характеристик в глубинных слоях Черного моря. Соленость составляет 22,2—22,3‰. В глубинной водной массе отсутствует кислород, а количество сероводорода колеблется от 4 до 11,5 мл/л.

Прибрежная черноморская водная масса обнаруживается в отдельных районах моря с большим материковым стоком и является результатом локального опреснения верхней черноморской водной массы. Самый крупный район формирования этой водной массы — северо-

западная часть моря, в которую впадает наибольшее количество рек и среди них наиболее мощные реки Черноморского бассейна — Дунай, Днепр. Температура водной массы зимой ниже 5° С (на севере северо-западной части на поверхности моря отмечается появление льда), летом 24—28° С; соленость ниже 15‰, наблюдается значительное количество кислорода. Нужно отметить, что в прибрежной водной массе максимально содержание пресной воды. Ее роль уменьшается при переходе к верхней, промежуточной и глубинной водным массам, в которых увеличивается роль мореморской воды, максимальная в глубинной водной массе.

Все водные массы связаны в единую динамическую систему, поскольку толща вод Черного моря охвачена горизонтальной циркуляцией и вертикальное перемешивание происходит на всех глубинах. Средняя скорость вертикального обмена составляет примерно 10^{-4} см/с. При этой скорости время перемещения вод между глубинными и верхними слоями — менее 200 лет. Установлено, что направление и скорость вертикальных течений в различных районах моря меняются в зависимости от сезона года. Основную роль в вертикальных движениях под Черного моря играют конвективное перемешивание (в верхних слоях — зимняя вертикальная циркуляция, в глубинных — придонная геотермическая конвекция) и вертикальная составляющая скорости течений. В прибрежных районах сильный штормовой ветер за 3—4 дня может вызвать значительные стоковые явления, обуславливающие подъем вод в слое от поверхности до 100—300 м. В этих районах вертикальная составляющая скорости течения может достигать 10^{-2} см/с. Следовательно, несмотря на особенности гидрологической структуры вод, затрудняющие вертикальный обмен, в Черном море существует довольно интенсивное вертикальное перемешивание, которое охватывает всю толщу вод от поверхности до дна.

Течения, развивающиеся в Черном море, оказывают существенное влияние на все процессы. Основными факторами, формирующими систему квазистационарных течений, являются господствующие над морем ветры и динамика речного стока. Установлено существование единой циклонической системы течений, охватывающей все море и распространяющейся от поверхности его до глубины 1000 м и более.

В поверхностном слое выделены три зоны с различными характеристиками течений: а) прибрежных круговоротов; б) основного течения; в) слабых течений. В первой зоне, ширина которой составляет 3,5—9 км, скорости не превышают 20—30 см/с. Направление

течений может быть самым различным и определяется существующими ветрами и конфигурацией берегов. Во второй зоне, шириной 55—93 км, развивается устойчивый поток основного течения Черного моря, идущий вдоль всего моря против часовой стрелки. В этом потоке зарегистрированы максимальные скорости течения (30—50 см/с), отмеченные над материковым склоном. Третья зона занимает центральную часть моря и характеризуется слабыми неустойчивыми течениями. Скорости здесь не более 5—15 см/с, а направление течений зависит от ветра, формирующего эти течения.

Исследования, выполненные МГИ АН УССР и другими научными организациями нашей страны в последние годы [50, 51], позволили уточнить и детализировать схему квазистационарных течений Черного моря. Инструментальными наблюдениями на 175 автономных буйковых станциях с самописцами течений подтверждено наличие основного течения вблизи берегов и в пределах материкового склона, направленного против часовой стрелки. Общая схема течений при полях ветров, близких к среднегодовому — это единая для всего моря система замкнутых преимущественно циклонических потоков. Основное течение, охватывающее глубоководную часть моря, включает Анатолийское, Кавказское, Крымское и Румелийское течения. От основного потока из-за особенностей режима ветров, конфигурации берегов и рельефа дна отделяются две ветви, также квазистационарные. Одна из них пересекает восточную половину моря от м. Чам до м. Пицунда, где вновь сливается с основным потоком. Вторая проходит вдоль берегов северо-западной части моря от м. Сарыч до м. Калиакра, вовлекая в движение воды р. Дуная. Связь основного течения с ветрами, дующими над морем, подтверждается следующими фактами. Отмечено, что если направление сильных ветров совпадает с направлением основного течения, то скорость течения достигает 1 м/с, при сильных и положительных встречных ветрах регистрировались случаи уменьшения направления течения на обратное и уменьшение его скорости до 10—20 см/с.

Внутри акватории, охваченной основным течением, располагаются обширные круговороты устойчивой циклонической циркуляции. В различные сезоны и отдельные годы в западной половине моря таких круговоротов наблюдается один или два, а в восточной — три. Один из круговоротов, располагающийся в юго-восточной части моря, имеет антициклоническое вращение, хотя в зимнее время возможны восточные ситуации, когда он ослабевает и может смениться на циклонический. Наиболее устойчивы четыре круговорота.

Один из них прослеживается в западной части моря. Второй циклонический круговорот располагается в средней части моря на участке от меридиана м. Айтодор до линии Новороссийск — м. Бафра. Здесь в верхнем слое на периферии отмечены скорости до 25 см/с, а в центральной части — до 10 см/с. Третий круговорот находится на участке между линиями Сочи — Самсун и м. Пицунда — м. Ерос. Четвертый круговорот занимает юго-восточную часть моря.

В слое 150—500 м циркуляция вод соответствует схеме течений поверхностного слоя. На глубине 150 м максимальная среднесуточная скорость достигает 40 см/с. Высокие среднесуточные скорости отмечаются в районе Сухуми, на траверзе м. Сарыч и в Прибосфорском районе, а также на восточной периферии центрального круговорота. В слое 750—1600 м векторы средней скорости согласуются со схемой течений вышележащих горизонтов, за исключением тех районов (глубины ≤ 1600 м), где придонные течения согласуются с рельефом дна. Скорости придонных течений не превышают 6—7 см/с.

Данные инструментальных наблюдений показали, что течения Черного моря проникают на большую глубину и не подтвердили гипотезу о том, что ниже 150—300 м в Черном море существуют потоки, направление которых противоположно направлению потоков в верхнем слое. Следствием динамической активности водных масс на больших глубинах является горизонтальная однородность полей температуры и солености в слоях придонных и придонных вод.

Особенности схемы поверхностных течений в северо-западной части Черного моря обуславливаются доминирующим влиянием ветра и стока рек. Кроме того, в этом мелководном районе поле течений значительно быстрее реагирует на изменения поля ветра, чем поле течений в глубоководной части моря. В поле течений северо-западной части Черного моря наблюдается довольно четкая сезонная изменчивость, связанная с сезонной изменчивостью ветра. Зимой, осенью и весной преобладает циклонический перенос, вызванный северо-восточными и восточными ветрами. Зимой и осенью скорости течения достигают 20—30 см/с, весной они уменьшаются до 10—20 см/с, так как ослабевают ветры. Летом под действием преобладающих западных ветров формируется антициклоническое поле течений со скоростями 10 см/с. На схему квазистационарных течений северо-западной части Черного моря стабилизирующее действие оказывает речной сток.

В западной половине Черного моря расположены водотоки, в значительной мере опре-

деляющие гидрологический режим бассейна в целом, — это пролив Босфор и крупнейшие реки, впадающие в Черное море (Дунай, Днестр, Юж. Буг и Днепр). Через пролив Босфор осуществляется водообмен с Мировым океаном, а реки поставляют основной объем пресных вод, стекающих в море. Соотношение объемов воды, переносимых Босфорским течением и речным стоком, является естественным регулятором подсолевого режима Черного моря.

Течения западной половины бассейна преимущественно направлены параллельно береговой линии и против часовой стрелки в соответствии с общей схемой квазистационарных течений Черного моря.

Кроме того, в отдельных районах моря образуются локальные круговороты второго порядка в результате действия местных ветров. Структура и расположение таких круговоротов определяются конфигурацией береговой линии и рельефом дна (например, круговороты на акваториях больших заливов, таких как Каркинитский и Бургасский).

Большое значение для перемешивания стратифицированной водной толщи Черного моря имеют стовно-нагонные, сейшеобразные и приливные деформационные колебания уровня. В результате этих процессов значительно возрастает вертикальная составляющая скорости течения. В Черном море стовно-нагонные явления действуют ограниченно на отдельных участках акватории моря, прилегающих к берегам в районах, где существуют благоприятные для таких явлений условия.

Несмотря на довольно эффективное перемешивание, соленость морской воды существенно понижена на участках, расположенных вблизи устьев больших рек, особенно в северной части западной половины моря. Влияние нижнего Босфорского течения прослеживается по увеличению солености придонной воды на значительных расстояниях от пролива.

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ БАСЕЙНА СЕДИМЕНТАЦИИ

Черное море по своим гидрохимическим свойствам значительно отличается от других подобных ему водоемов. Еще во время проведения первой черноморской экспедиции в 1890—1891 гг. было обнаружено, что глубинные слои моря (глубже 200 м) заражены сероводородом и не содержат кислорода. Новейшие исследования объясняют «аномальность» Черного моря изолированностью его от Мирового океана и довольно большим стоком речных вод.

В верхних слоях моря газовый режим такой, как во всех крупных нормально аэрируе-

мых бассейнах. Содержание кислорода колеблется от сезона к сезону и от места к месту. Максимальное содержание его зарегистрировано на глубинах 10—25 м (6,5—8,4 мл/л); слой кислородного максимума наблюдается главным образом в теплое время года и меняет свое положение по вертикали от сезона к сезону. Весной он занимает место в слое 10—15 м, летом заглубляется до 20—25 м, осенью опускается еще ниже — до 25—30 м. Зимой слой кислородного максимума исчезает и наблюдается однородное распределение кислорода в верхнем слое моря. Глубже этого слоя на глубинах 70—80 м содержание кислорода резко снижается, а затем убывает до нуля. Во все сезоны степень насыщения кислородом в слое максимума выше 100%. Возникновение слоя максимума кислорода в теплое время года связано с процессами фотосинтеза. Повышенное содержание кислорода отмечается также в районах локальных антициклонических круговоротов. Мощность кислородной зоны колеблется примерно от 125 м в центральных районах моря, до 225 м — в прибрежных. Таким образом, поверхность нижней границы кислородной зоны Черного моря имеет куполообразное строение с выпуклостью в центрах обеих халистатических областей и пониженным на периферии моря.

Вертикальное распределение кислорода ниже зоны фотосинтеза хорошо согласуется с распределением солености. Установлена зависимость распределения кислорода от динамики вод; под влиянием динамических факторов изменяются глубина залегания отдельных изоксиген и их конфигурация в разные сезоны и годы. По положению изоксиген, которые подвергаются значительным перемещениям, можно выявить зоны с интенсивными вертикальными движениями. На границе со слоем сосуществования кислорода и сероводорода наблюдается значительный вертикальный обмен, влияющий на распределение кислорода.

Пространственное распределение кислорода в Черном море главным образом зависит от системы течений. Летом на поверхности моря максимальные концентрации кислорода отмечены в западной (5,60 мл/л) и северо-восточной (5,60 мл/л) частях моря, минимальные — в юго-восточной (5,25 мл/л).

На глубине 50 м в тот же сезон распределение кислорода отличалось мозаичностью. Среднее содержание кислорода в западной части моря меньше, чем в восточной (западнее 34° в. д. — 4,95 мл/л, восточнее 34° в. д. — 6,07 мл/л). В юго-восточной части моря, где наблюдалось опускание вод, вызванное антициклонической системой их циркуляции, зарегистрировано максимальное содержание кислорода (>6,5 мл/л). Минимальные концент-

рации кислорода отмечены в центрах циклонических круговоротов, что характерно для всех сезонов года. В большинстве районов моря по мере приближения к берегам концентрации кислорода возрастают, хотя имеются прибрежные участки, в которых его содержание уменьшается. На горизонте 100 м пространственное распределение кислорода в общих чертах повторяет распределение на горизонте 50 м. Следовательно, в верхнем 100-метровом слое горизонтальное поле кислорода формирует система течений, развивающихся в этом слое.

Глубинные слои Черного моря (>200 м) ниже слоя распространения кислорода заражены сероводородом. С глубиной содержание сероводорода возрастает примерно до 1500 м, затем оно почти стабилизируется. В среднем содержание сероводорода увеличивается от 1,6 мл/л на глубине 300 м до 6,5 мл/л на глубине 2000 м.

При изучении пространственного распределения сероводорода зоны с минимальным и максимальным его содержанием обнаружены на различных глубинах. Области с максимальным содержанием сероводорода расположены в западной, центральной и восточной частях моря. Области с минимальным содержанием сероводорода или расположенны между областями с максимальным содержанием сероводорода, или представлены узкими зонами, конфигурация которых иногда совпадает с береговой линией, что можно объяснить существующим у берегов опусканием вод.

Основные особенности поля сероводорода, так же как и других гидрохимических характеристик, можно объяснить главным образом динамикой вод. Установлено, что на одинаковых глубинах области подъема вод характеризуются более высоким содержанием сероводорода, чем области опускания. Отмечены короткопериодные изменения положения изосольфид (линий равного содержания сероводорода), что также можно объяснить изменчивостью динамики вод.

Однако в ряде случаев области максимального и минимального содержания сероводорода определяются биологическими факторами. В поверхностном 50-метровом слое черноморских вод рН изменяется от 8,30 до 8,44, в сероводородной зоне — от 7,70 до 7,85. Наименьшие значения рН наблюдаются в самом придонном слое воды, где они достигают 7,60. Таким образом, рН верхних горизонтов вод Черного моря несколько выше, чем в других морях и океанах, что объясняется повышенной щелочностью. Глубинные воды наоборот характеризуются меньшими значениями рН по сравнению с океаном вследствие высокого содержания в них CO_2 . Вызывает интерес рас-

пределение значений окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) в водах Черного моря. Если в верхнем 50-метровом слое воды значения ОВП такие же, как и в океане (приблизительно $+400$ мВ), то на глубинах 150—300 м происходит резкое их снижение от -20 до -170 мВ, что коррелирует с сплывным уменьшением содержания кислорода или полным его исчезновением. Минимальные значения ОВП наблюдаются в нижних слоях воды сероводородной зоны, где они колеблются в пределах от -180 до -210 мВ.

Соотношение между компонентами основного солевого состава в воде Черного моря примерно такое же, как в океане, хотя общая соленость воды ниже ($18-22\text{‰}$). Средняя хлорность глубоководной зоны Черного моря изменяется по вертикали от 10‰ на поверхности до $12,4\text{‰}$ на глубине 200 м. Вертикальное распределение щелочных металлов и магния соответствует распределению хлорности. Отношения Na/Cl , K/Cl , Mg/Cl постоянны во всей толще вод и равны в среднем 0,550; 0,020 и 0,068 соответственно. Ниже 100 м распределение сульфатов кальция и щелочности не подчиняется этой закономерности вследствие протекающих в море специфических биохимических и химических процессов. Отношения Ca/Cl и SO_4/Cl с глубиной уменьшаются, а отношение Alk/Cl возрастает.

По данным С. В. Бруевича [53], содержание органического углерода в поверхностных водах открытой части Черного моря составляет в среднем 2,5 мг/л, т. е., приблизительно такое, как и в других внутриконтинентальных водоемах. Верхний слой обогащен биогенными элементами (Si, P, N), содержание их значительно изменяется во времени (по сезонам) и в пространстве (особенно по вертикали). Содержание кремния увеличивается с глубиной от 100 мг/м³ на поверхности до 5000 мг/м³ в придонных слоях; фосфатный фосфор на поверхности составляет 13—14 мг/м³, а на глубине 2000 м, по данным ряда авторов, его количество колеблется от 110 до 260 мг/м³ в различные годы и месяцы [207]. Гидрохимический режим изучаемого бассейна способствует тому, что в поставке биогенного материала главную роль играет планктон. В свою очередь биологический режим жизни планктона ощутимо влияет на гидрохимическую обстановку в бассейне.

На распределение всех компонентов химического состава в водах Черного моря определяющее влияние оказывают циркуляция вод, вертикальные составляющие горизонтальных течений и турбулентный обмен. Более подробно распределение некоторых химических характеристик в черноморской воде будет рассмотрено далее.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ЧЕРНОМОРСКОЙ ВПАДИНЫ

РЕЛЬЕФ, ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ЧЕРНОМОРСКОЙ ВПАДИНЫ

В батиметрическом плане акватория Черного моря четко подразделяется на три части: шельф (до глубины 200 м), занимающий 28% площади, континентальный склон (200—2000 м) — 30 и глубоководная впадина (2000—2200 м) — 42%.

Шельфовая зона распределена неравномерно. И. М. Буачидзе [58] по геоструктурно-морфологическому принципу подразделяет шельф Черного моря на одиннадцать районов, отличающихся протяженностью, палином и тектоническим строением. Внешний край шельфа, как правило, ограничен изобатой 100—130 м, иногда продвигаясь до 170 м [59, 263].

Горно-Крымский район охватывает юго-восточное побережье Крыма, имеющее сравнительно широкий шельф в южной части (до 50 км) и заметно суживающийся вдоль юго-восточного берега Крыма (до 5—15 км). Здесь преобладают процессы абразии берегов. Азовско-Керченский район расположен между мысами Анапа и Меганом, это мелководный шельф с малыми уклонами, образование которого обусловлено тектоническим развитием Ивдоло-Кубанского прогиба. Сочинско-Новороссийский район между р. Мзымты и м. Анапа имеет протяженность 300 км, характеризуется небольшой (до 6 км) шириной и приурочен к Новороссийскому синклипорию, сложенному меловыми и палеогеновыми фли-

шевыми образованиями. Гагрский район занимает территорию между Пицундским заливом и устьем р. Мзымты, имеет длину 60 км и сложен выносами рек Мзымты, Псоу и Бзыби, которые образуют вдольбереговую поток наносов, распространяющийся с северо-запада на юго-восток. Гудаутский район между р. Гумиста и м. Пицунда представлен банкой, площадью 2000 км². В геологическом плане шельф приурочен к Гудаутской флекуре, которая испытывает неотектоническое поднятие, о чем свидетельствует высокий уровень чаудинской, древнеэвксипской и караватской террас, останцы которых фиксируются на Мюссерских холмах. Образование широкого шельфа Гудаутской банки объясняется с одной стороны интенсивным неотектоническим поднятием Гудаутской флексуры, а с другой стороны тем, что в меотисе — пойте здесь находилась дельта реки Палео-Бзыби, которая выносила огромное количество валуново-галечного материала и отлагала его в прибрежной части моря в виде конгломератов в доколе шельфа. Далее выделяется Колхидский район, охватывающий участок шельфа между м. Цихисдазири и устьем р. Ингури. Этот район в свою очередь по морфологии шельфа подразделяется на три подрайона: Потийский, Очамчирский и Сухумский. Трабзонско-Батумский район — от Ташхана до Цихисдазири характеризуется самым узким на Черном море шельфом (2,5 км) и самой большой крутизной (0,075). Синопско-Самсунский район занимает центральную часть южного побережья Черного моря (460 км) между Кермле и Ташхана. В геологическом

плане он приурочен к зоне сопряжения синклинорий Западного и Восточного Понта, сложенных флишевыми и вулканогенными образованиями палеоген — мела и неогеновыми песчано-глинистыми и конгломератовыми образованиями. Зонгульдакский район занимает площадь около 1800 км² при средней ширине 7 км и приурочен к эвгеосинклинальной зоне синклинория Западного Понта, сложенной преимущественно флишевыми и вулканогенными образованиями мела — эоцена. Босфорский район расположен в эвгеосинклинальных зонах мегантиклинория Стара-Планина, антиклинория Истранджа и синклинория Западного Понта, характеризуется значительным количеством подводных долин и каньонов, а береговая зона отличается преобладанием абразионных процессов над аккумулятивными. Болгарский шельф, по данным Д. Пръличева и Хр. Маркова, имеет среднюю глубину внешней границы 137 м. Установлено наличие вытянутых вдоль береговой линии и параллельно ей депрессии и вала с амплитудой отметок глубин от 1 до 19 м. Доказано аккумулятивное происхождение этих форм рельефа. Днепровско-Дунайский район характеризуется самым широким на Черном море шельфом. Средняя ширина его 150 км при незначительном уклоне (0,001). В геоструктурном отношении шельф приурочен к южному краю Скифской плиты и к Мизийской плите. В пределах Мизийской плиты на современном дне Черного моря вскрыт полный разрез четвертичных отложений.

Значительную роль в интенсивном развитии современных процессов седиментации на шельфе играют крупные реки: Дунай, Днепр, Днестр, Юж. Буг, транспортирующие в море десятки миллионов кубометров песчано-глинистых наносов. Большая часть их в виде пересыпей и кос отлагается в береговой зоне и часто отделяет от моря лиманы. Аккумулятивные формы рельефа вытянуты параллельно береговой линии. На одесском участке и в Западном Крыму развиты оползневые и абразионные берега, поставляющие в море терригенный материал. В целом шельф западной половины Черного моря более развит по сравнению с восточной.

Существенное влияние на динамику берегов, миграцию наносов и развитие шельфа оказывают подводные каньоны. На подводном склоне кавказского побережья Черного моря О. К. Леонтьев и Г. А. Сафьянов [153] отмечают несколько десятков каньонов. Основные из них — Адлерский, Бзыбский, Акула, Келасурия, Кодорский, Варго, Бакурия, Искуррия, Ингурский, Хоби, Супса, Потийский, Батумский и Чорохский. Как правило, их вершины расположены против устьев рек. Для

верховьев каньонов характерны галечные, гравийные и песчаные отложения, а склоны обычно слагаются уплотненными глинисто-алеюритовыми грунтами. В литературе нет данных о потреблении береговых наносов и твердого стока рек конкретно каждым каньоном, однако даже отдельные сведения могут дать приблизительно картину потери береговых наносов. Так, каньоны Кодорской системы потребляют до 0,5 млн. т наносов в год, Ингурский каньон — 1,5 млн. м³/год, Потийский — 331 000 м³/год, а наносы реки Чорох почти полностью уходят в каньон (до 10 млн. т/год). Таким образом, из 30 млн. т наносов, выносимых реками кавказского побережья ежегодно, около 15 млн. т уходит в каньоны, создавая тем самым дефицит береговых наносов и причиняя ущерб народному хозяйству. Подводные каньоны берут начало в шельфовой зоне и продолжаются на континентальном склоне. Вершины их в некоторых случаях располагаются на расстоянии первых десятков метров от береговой линии, а устьевые части растворяются на континентальном склоне или достигают его подошвы.

Континентальный или материковый склон простирается от изобаты 100—200 до изобаты 2000 м. Крутизна склона в восточной части возрастает от 0,5—1,0 до 5—15°, а около Новороссийска даже до 50°. Далее углы наклона два весьма малы. Здесь простирается почти глубоководная равнина. Крутизна континентального склона западной половины Черного моря меньше; рельеф его изучен менее детально, чем рельеф шельфа. Следует отметить сравнительно большую расчлененность рельефа континентального склона в южной и западной частях района по сравнению с северной.

Дно глубоководной впадины Черного моря имеет характер абиссальной аккумулятивной равнины. Амплитуды глубин в этой зоне акватории не выходят за пределы 100 м.

Тектоническое районирование Черноморской впадины проводили И. А. Гаркалево и др. [81], Т. С. Лебедев [150, 151] и ряд других исследователей. Эти исследователи основную роль отводят системе глубинных разломов, определяющих блоковое строение территории.

В пределах Черноморско-Азовской тектонической провинции различают три основных неотектонических элемента: докембрийский Украинский щит и его южные склоны, область эпигерцианских Скифской и Мизийской плит и область альпийской складчатости. Выделяются также субмеридиональные и субширотные системы зон важнейших глубинных разломов: Одесско-Анкарская и Криворожско-Самсунская — субмеридиональные, Крымско-Кавказская, Черноморско-Азовская и южная Черно-

морская — субширотные. Криворожско-Самсунская зона разломов пересекается южнее побережья Крыма с Крымско-Кавказской. Здесь наблюдается интенсивная сейсмическая деятельность. Зоны глубинных разломов выражены аномалиями силы тяжести, особенностями геосейсмических разрывов, аномалиями магнитного поля и сейсмической активностью. Такова в самых общих чертах тектоника впадины Черного моря.

Строение осадочной толщи ложа впадины, континентального склона и пелъфа северной части Черного моря изучалось методом отраженных волн. Результаты этих работ свидетельствуют о сильной вертикальной расчлененности осадочного слоя (до глубины 3—4 км). Границы раздела в осадках глубоководной части проходят почти горизонтально. Более сложное строение осадочной толщи наблюдается на участках перехода от ложа котловины к континентальному склону южнее Крыма. По данным Я. П. Маловицкого и Ю. П. Непрочнова [163], в верхней части осадочного чехла здесь есть два несогласно залегающих структурных этажа. Верхний этаж (до 500—700 м) характеризуется моноклипальным залеганием отражающих гравий. В основании его располагается опорный отражающий горизонт, почти полностью соответствующий рельефу дна. Толща отложений между дном и этой гравийцей отличается слабой сейсмической слоистостью. Нижний структурный этаж несравненно более дислоцирован. В нем наблюдаются складки с амплитудой до 1000 м и зоны дватювктивных нарушений. Интересно, что самые южные из этих погребенных складок и нарушений располагаются уже в пределах глубоководной котловины с выровненным дном.

Глубоководная впадина Черного моря в общих чертах обозначилась в среднемiocевоое время. В начале плиоцена опускание суши вызвало трансгрессию, в результате которой были затоплены степи, прилежавшие к Черному морю с севера. Наметившееся разделение этого бассейна барьером в области Ставропольского плато на черноморский и каспийский окончательно оформилось в позднеплиоценовое время. По-видимому, южная часть Понтического моря была мелководной, а северная — глубоководной. К началу киммерийского времени северная часть Понтического моря приподнимается, и его сообщение с Каспийским морем прерывается. Возможно, что в позднепонтическое и киммерийское время в северо-западной части море отступило, а затем в куялтыцкое вновь трансгрессировало. В конце плейстоцена Черное море приобрело почти современное очертание. В четвертичный период его размеры изменились лишь незначительно.

В конце древнеэвксинского времени возобновилась связь Черного моря со Средиземным. С поступлением средиземноморской воды через проливы Дарданеллы началось осоловление его вод, в результате средиземноморская фауна распространилась даже в Азовское море. В карангатское время соленость воды Червого моря продолжала возрастать, что привело к существенному изменению гидрологического режима и фауны, которая заметно отличалась от современной. По ископаемым остаткам карангатской фауны можно предполагать, что соленость на поверхности моря в то время превышала 20‰. Затем, в послекарангатское время, гидрологический режим и соленость моря еще раз довольно резко изменились: на месте карангатского моря возник сильно опресненный новоэвксинский бассейн. Это подтверждается изменением состава фауны, приобретающей в новоэвксинских отложениях каспийский и даже лиманый характер.

Переходные этапы в истории формирования новоэвксинского бассейна неясны, но стационарная и последние фазы оставили вполне определенные следы. К ним относятся: сохранение и широкое распространение карангатских террас на побережье; наличие новоэвксинских отложений только на дне Черного моря; распространение болотных и речных осадков в северо-западной части под верхними горизонтами новоэвксинских пород, что подтверждает вероятность поднятия дна по всей периферии моря в конце карангатского времени и, как следствие, прерывание нижнего Босфорского течения, влияющего на соленость вод Черного моря ретакющим образом. Существует мнение, что нижнее Босфорское течение могло прекратиться и при повышении уровня моря приблизительно на 0,5 м. Это могло произойти только вследствие значительного увеличения поверхностного притока, т. е. существенного изменения климата, что в конце карангатского времени маловероятно. Поднятие суши в конце карангата не вызывает сомнений, и если оно распространялось на Босфор и Дарданеллы, значительно сокращая их глубины, то нижнее Босфорское течение должно было прекратиться, а само карангатское море должно было стать пресным озером, причем опреснение могло захватить и глубокие слои вод.

После новоэвксинского времени наступила древнечерноморская фаза (стадия), в течение которой окончательно оформились макроструктурные особенности рельефа Черного моря. Начало ее определилось проликовением в Черное море средиземноморских форм — *Cardium edule*, *Mytilaster*, *Lindesmya ovata* и других, указывающих на осоловление воды. Очертания древнечерноморского бассейна поч-

ти совпадают с современными. Осолонение воды началось вследствие увеличения глубины проливов и притока солевых вод из Средиземного моря. Вначале древнечерноморские воды были еще довольно пресными, но постепенно их соленость повысилась до современной. По результатам подсчета годичных слоев микрослоистых глубоководных осадков Н. М. Страхов [216] полагает, что это последнее осолонение началось всего около 5000 лет назад.

Однако четвертичная история Черного моря не сводится только к смене одного гидрологического режима другим. Одновременно протекали и более глубокие процессы. На основании наблюдений над лиманами известно, что в настоящее время море медленно наступает на юг Восточно-Европейской платформы. Параллельно с этим расширяется центральная глубоководная часть Черноморской впадины в результате сбрасывания или опускания участков континентального плато (склона). Это подтверждается следующими особенностями донных осадков: 1) вдали от берега мелководные новозаксинские пески находятся сейчас на глубине 100—200 м и более; 2) галечники, еще более мелководная фация того же времени, также встречены на глубине в несколько сотен метров; 3) в нижней части континентального склона встречаются глыбы коренных пород и прослой дресвы.

По мере того, как море завоевывает все новые участки суши на севере, уже затопленные районы разбиваются сложной системой трещин, по которым и опускаются отдельные глыбы. Эти тектонические процессы являются причиной землетрясений, время от времени происходящих в Крыму и достигающих иногда большой силы.

ДОННЫЕ ОСАДКИ ЧЕРНОГО МОРЯ

Донные осадки Черного моря даже в его глубоководной области отличаются большой неоднородностью по вертикальному профилю. На вертикальную неоднородность накладывается разнообразие состава донных осадков в зависимости от удаленности от берегов, что является естественным следствием дифференциации осаждающихся на ложе моря взвешенных частиц, движения мутьевых потоков, действия глубинных течений и т. д.

Стратиграфическое расчленение глубоководных голоценовых осадков Черного моря производится по маркирующим литологическим горизонтам, впервые выделенным А. Д. Архангельским и Н. М. Страховым [13]. Более дробное расчленение с выделением ярусов и зон проводилось К. М. Шимкусом с соавто-

рам [246] по данным спорово-пыльцевого и перидиниевого анализов. К. М. Шимкус и Е. М. Емельянов [244], используя литологический, палеонтологический и палеоботанический критерии с привлечением данных абсолютного возраста (^{14}C), разработали детальную стратиграфическую схему верхнечетвертичных осадков Черного моря. В геохимических построениях мы придерживались расчленения черноморских осадков по А. Д. Архангельскому и Н. М. Страхову. Верхняя (0—10 м) толща донных осадков Черного моря стратиграфически подразделяется на современные, древнечерноморские и новозаксинские отложения.

СОВРЕМЕННЫЕ ЧЕРНОМОРСКИЕ ОТЛОЖЕНИЯ

Современные черноморские отложения представлены слабоизвестково-глинистым, глинисто-известковым и известково-глинистым илами. В центральных частях глубоководной зоны преобладает известково-глинистый ил, серый, тонкослоистый, со значительным содержанием карбонатов, полужидкий; в периферической части — глинисто-известковый и слабоизвестково-глинистый илы, причем последний ближе к берегам.

П. М. Страхов выделяет три разновидности слабоизвестково-глинистых илов: неслоистую, α -слоистую и β -слоистую. Неслоистая разновидность, или серая глубоководная глина — темно-серая, иногда с зеленоватым оттенком, редко бывает черной вследствие обогащения гидротроилитом, сравнительно малокарбонатная. Разность α — зеленоватый или оливково-серый вязкий ил с заметным количеством песка и резко выраженной слоистостью, изредка встречается вдоль кавказского побережья. Разность β , представляющая собой серый с зеленоватым оттенком микрослоистый ил, широко распространена. Глинисто-известковые илы сходны с разностью β , но содержат много карбонатного материала.

По гранулометрическому составу отложения подразделяются на пелитовые, алевропелитовые, пелито-алевроитовые и алевроитовые илы. В основу разделения положена классификация П. Л. Безрукова и А. П. Лисицына [41].

В подавляющем большинстве случаев осадки представлены тонкопелитовыми илами, в которых содержание фракции $< 0,005$ мм колеблется в среднем от 62 до 76%, а медианный диаметр зерен — от 0,003 до 0,001 мм. Для изучения толщ установлена обратная зависимость между содержанием фракции $< 0,005$ мм и Md . Распределение Md современных глубоководных отложений подчиняет-

ся закону, близкому к логнормальному. Среднее значение Md составляет 0,003 мм. Содержание фракций $<0,005$ мм колеблется около 60—70%, в среднем составляя 66,4%. Сортированность современных осадков средняя ($S = 3,5$). Распределение показателей сортированности и содержания частиц $<0,005$ мм в слое современных осадков подчиняется закону, близкому к нормальному, как и $C_{орг}$.

Максимальное количество $C_{орг}$ в современных глубоководных осадках достигает 5—7% при среднем содержании около 2,1%. Примерно 70% поверхности дна занято осадками, содержащими 1—3% $C_{орг}$. Содержание органического вещества в черноморских глубоководных осадках связано с их гранулометрическим и вещественным составом и возрастает с увеличением дисперсности осадка.

ДРЕВНЕЧЕРНОМОРСКИЕ ОТЛОЖЕНИЯ

Древнечерноморские отложения представляются чередующимися слоями глинистых илов, серого однородного и зеленовато-серого тонкослоистого. Тонкая слоистость обусловлена чередованием глинистого и сапропелевого илов. А. Д. Архангельский и Н. М. Страхов [13] выделяют две разновидности тонкослоистого ила: серая микрослоистая глина и черный ил. Глина эта сложена тончайшими слоями черного сапропелевого и глинистого вещества, последнее преобладает. Число слоев составляет 15—50 на 10 мм. Черный ил приурочен к центру глубоководной области дна, представляет собой черную вязкую желеобразную массу. Структура его слоистая, причем глинистые и сапропелевые прослои примерно одинаковой толщины. Черный ил обогащен карбонатами. Серый однородный ил слоистости не имеет, лишь иногда в нем можно заметить песчаные пятна. В толще древнечерноморских отложений иногда встречаются прослои песка.

По содержанию органического вещества К. М. Шимкусом с соавторами [245] в древнечерноморских отложениях выделены следующие типы биогенных образований: сапропелевидные (5—10% органического вещества или 2,75—5,5% $C_{орг}$); слабосапропелевые (10—30% органического вещества или 5,5—16,5% $C_{орг}$) и сапропелевые ($>16,5\%$ $C_{орг}$) илы. Сапропелевые илы сложены преимущественно планктоногенной органикой. Основная доля приходится на остатки биологических мембран, часто представляющих собой клеточные оболочки растительного происхождения [270].

В древнечерноморских отложениях карбонатность колеблется от 7 до 74%, в среднем со-

ставляя 28%. Распределение значений карбонатности и $C_{орг}$ в нерасчлененных древнечерноморских и новозавксинских отложениях близко логнормальному закону.

НОВОЗВКСИНСКИЕ ОТЛОЖЕНИЯ

Новозавксинские отложения отличаются от покрывающих их древнечерноморских в большинстве случаев очень четко. Представлены они светло-серыми однородными глинисто-известковыми и известково-глинистыми илами, иногда с примазками гидрогрозилита. В верхней части местами встречается прослой черного ила; в толще однородного неслоистого ила — прослой песка.

ВЕЩЕСТВЕННО-ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ ОСАДКОВ

Толща отложений, покрывающих в настоящее время дно Черного моря, К. М. Шимкусом, Е. М. Емельяновым и Э. С. Тримонисом [245] расчленена на одиннадцать вещественно-генетических типов (рис. 4). Шесть типов мелководных осадков и пять глубоководных. Между всеми типами допных осадков существуют непрерывные переходы, обусловленные постепенным изменением их гранулометрического и вещественного состава.

Анализируя разрез черноморских отло-

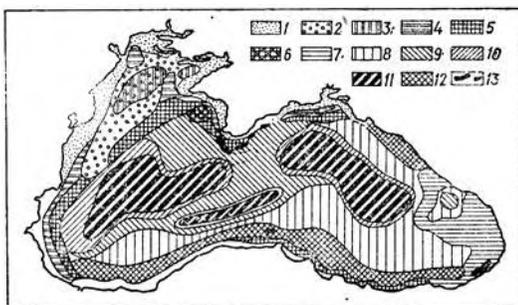


Рис. 4. Вещественно-генетические типы верхнего слоя (0—5 см) донных осадков Черного моря, по К. М. Шимкусу, Э. С. Тримонису [245].

Мелководные осадки: 1 — биогенно-терригенные известковые (гравий, песок) (30—50% $CaCO_3$); 2 — биогенные сильноизвестковые ($>50\%$ $CaCO_3$); 3 — терригенные и биогенные, покрытые зарослями филлофоры; 4 — терригенные и биогенно-терригенные слабоизвестковые и известковые (мидиевые илы) (10—50% $CaCO_3$); 5 — терригенные и биогенно-терригенные слабоизвестковые и известковые (фацелиновые илы) (10—50% $CaCO_3$); 6 — терригенные, обогащенные железомарганцевыми конкрециями. Глубоководные осадки: 7 — терригенные ($<10\%$ $CaCO_3$); 8 — терригенные слабоизвестковые (алеярито-пелитовые илы) (10—30% $CaCO_3$); 9 — терригенные слабоизвестковые (пелитовые илы) (10—30% $CaCO_3$); 10 — биогенно-терригенные известковые (пелитовые илы) (30—50% $CaCO_3$); 11 — биогенные (кокколитовые) сильноизвестковые (пелитовые илы) ($>50\%$ $CaCO_3$), обогащенные органическим веществом; 12 — зона высокой фациальной изменчивости с преобладанием терригенных слабоизвестковых алеяритов; 13 — зоны отсутствия современных отложений.

жений, можно констатировать, что в изученной толще преобладают терригенные слабоизвестковые алевроито-пелитовые и пелитовые илы, на втором месте — терригенные осадки, третье место занимают биогенно-терригенные пелитовые илы. Примерно одинаково распространены биогенные слабоизвестковые и сапропелевые илы, с некоторым преобладанием последних. В самых молодых осадках отмечается снижение роли терригенных компонентов, при одновременном росте влияния биогенных составляющих.

В заключение необходимо отметить ряд общих закономерностей, присущих образованию глубоководных осадков Черного моря в голоцене. Основная роль в формировании качества осадков принадлежит терригенной седиментации, причем значение ее неодинаково для различных частей бассейна (меньше в западной, больше в восточной). В областях западной и восточной халистаз современного бассейна становится определяющим биогенный фактор, роль которого в осадконакоплении возрастает с позднечетвертичного времени, изменяя соотношение терригенного и биогенного материала в осадках.

Проведенный статистический и вероятностный анализ ряда параметров вещественного состава современных черноморских осадков позволил выявить количественную зависимость между биогенными составляющими (содержание C_{org} и $CaCO_3$) и содержанием частиц $<0,005$ мм. В более древних отложениях такой четкой зависимости не обнаружено. Это свидетельствует о том, что условия осадконакопления в древнечерноморское и новоэвксинское время отличались от современных. На состав ранее отложившихся осадков влияют постседиментационные процессы. Так, некоторое увеличение медианного диаметра осадков, образование аутигенных минералов, минерализация органического вещества, частичное окраменение известковистых остатков организов и другие процессы приводят к изменению соотношения различных составляющих осадка, к изменению его структуры. Соотношение между биогенными и терригенными факторами определило основные различия процессов седиментогенеза в глубоководной части Черного моря на разных этапах его голоценовой истории. Взаимодействие всех процессов и определило качество исследуемых осадков.

ЧАСТЬ



ГЕО- ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА



ГЕОХИМИЯ ОСНОВНЫХ ОСАДКООБРАЗУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ (CaCO_3 , $\text{SiO}_{2\text{аморф}}$, $\text{C}_{\text{орг}}$, S, P, Fe, Ti, Mn) В ВОДЕ, ВЗВЕСИ И ВЕРХНЕМ СЛОЕ ОСАДКОВ ЧЕРНОГО МОРЯ

КАРБОНАТЫ Ca

КАРБОНАТЫ Ca В МОРСКОЙ ВОДЕ

Стратификация вод Черного моря по глубине, разделение на кислородную, промежуточную и сероводородную зоны обуславливают специфическое распределение элементов карбонатной системы по вертикали. Содержание суммы CO_2 в воде Черного моря значительно выше (в 1,5 раз), чем в Атлантическом океане, где оно во всей толще составляет $\approx 2,2 \times 10^{-3}$ моль/л [28]. Концентрация CO_2 , а также гидрокарбонатов и свободной CO_2 непрерывно возрастает от поверхности моря до дна. Особенно сильно в глубинных водах возрастает концентрация углекислого газа, что поддерживает низкие значения pH в воде сероводородной зоны (7,6—7,8). Это объясняется процессами сульфатредукции и образованием большого количества органического вещества в анаэробных условиях.

Содержание карбонатного иона, максимальное в верхних слоях черноморских вод, с глубиной убывает. Распределение различных компонентов карбонатной системы в воде Черного моря показано в табл. 13. Соотношения между элементами карбонатной системы в принципе такое же, как в океане. Однако следует отметить, что действительно свободных CO_3^{2-} и HCO_3^- в воде Черного моря значительно меньше, чем это указано в таблице, так как 77% карбонатного иона и 14% гидрокарбонатного связано в комплексы с натрием, кальцием и

магнием [17]. В водах океана и Средиземного моря концентрация свободного карбонатного иона более чем вдвое выше.

По данным О. А. Алекина и Н. П. Морицовой [2], в слое 0—10 м на станции, расположенной в 90 км от Южного берега Крыма, степень насыщенности воды карбонатом кальция составляла 300—400%, а на глубине 1500 м — 125%. При учете влияния гидростатического давления на вторую константу диссоциации угольной кислоты степень насыщенности воды CaCO_3 составляла 104%. В дальнейшем эти данные были обработаны другим методом [3]. Были введены поправки, учитывающие влияние гидростатического давления на полное произведение ионы, вторую кажущуюся константу диссоциации H_2CO_3 и $\text{PP}_{\text{CaCO}_3}$. Новый расчет степени насыщенности черноморской воды карбонатом кальция в слое 0—10 м составил 500—600%, на глубине 1500 м — 133%.

Б. А. Скопичев рассчитал насыщенность черноморской воды карбонатом кальция в трех вариантах применительно к температуре и хлорности воды in situ с введением поправки на гидростатическое давление. В глубинных водах Черного моря может происходить частичное растворение карбонатов, как падающих сверху остатков раковин, так и обломков карбонатных пород, которые поступают в море в значительном количестве с речным стоком и при размыве береговых отложений, содержащих карбонаты. Это растворение должно приводить к образованию гидрокарбонатов кальция и повышению значения отношения щелочности к хлорности. Следовательно, по-

вышение этого отношения в глубинных водах Черного моря можно объяснить не только сульфатредукцией, но и растворением карбонатов.

Данные Б. А. Скопинцева были пересчитаны с учетом новых сведений по константам диссоциации угольной кислоты и растворимости карбоната кальция [130]. Установлено, что пересыщение черноморской воды карбонатом кальция наблюдается только в самых верхних слоях — до 100 м. Глубже этого горизонта вода недонасыщена кальцитом. Хотя растворимость кальцита в работе принята явно завышенной, из-за преувеличенной роли магния в этом процессе, это не могло повлиять на результаты, полученные для глубинных слоев относительно недонасыщенности CaCO_3 . Таким образом, растворение карбоната кальция с глубиной в Черном море не вызывает сомнений.

КАРБОНАТЫ Ca ВО ВЗВЕСИ

Карбонаты взвеси Черного моря, а также рек, впадающих в него, на протяжении пяти лет (1967—1972 гг.) изучал Д. М. Витюк [66]. Проведенные им исследования позволяют констатировать два важных момента. Во-первых, карбонаты неизменно входят в состав взвешенного вещества как морской, так и речной воды. Во-вторых, они являются подвижной частью водной взвеси. Концентрации карбо-

Таблица 14. Карбонаты во взвешенном веществе рек бассейна Черного и Азовского морей [66]

Место отбора проб, время	Содержание карбонатов, мкг/л	Средние содержания карбонатов в составе взвешенного вещества	
		от минеральной части взвеси, %	от суммарной взвеси, %
Дунай, 8. 1969	940	3,23	2,92
Днестровский лиман 8. 1969	740	3,96	3,04
Юж. Буг, 8. 1969	800	4,05	3,02
Днепр, 8. 1969	300	11,71	6,81
Кубань, 4. 1974	4988,90	3,73	3,36
Пшадя, 4. 1971	120,34	7,08	6,54
Шапсухо, 4. 1971	165,29	10,72	8,52
Шахе, 4. 1971	174,72	5,96	5,77
Бзыбь, 4. 1971	1001,65	5,51	4,56
Келасури, 4. 1971	99,90	0,80	0,74
Кодори, 4. 1971	362,23	1,04	1,28
Ингури, 4. 1971	328,78	4,84	4,06
Риони, 4. 1971	2004,57	3,12	2,74
Чорох, 4. 1971	19287,69	13,13	12,28
Галидзга, 4. 1971	896,38	1,46	1,01

Примечание. По Э. С. Тримонису (%): р. Бзыбь — 12,6 (4. 1965); р. Кодори — 1,8 (4. 1965); р. Ингури — 3,1 (4. 1965); по А. Ф. Мандыч, р. Риони — 24% (1965). Ежегодная постанка в море взвешенного карбонатного материала [233] (млн. т): Днестровский лиман — 2,5; р. Ингури — 5,3; реки Турции — 3,0; суммарная — 10,8.

Таблица 13. Компоненты карбонатной системы в воде Черного моря (по Б. А. Скопинцеву, 1975)

Глубина, м	Содержание						
	$\mu\text{-}10^{-3}$ моль/л				% от ΣCO_2		
	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$	HCO_3^-	CO_3^{2-}	ΣCO_2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$	HCO_3^-	CO_3^{2-}
0	1,7	262	32,7	296	0,6	88,4	11
5	1,7	259	35,4	296	0,6	87,4	12
10	1,7	262	32,7	296	0,6	88,4	11
25	1,7	279	24,6	305	0,6	91,4	8
50	2,4	291	19,4	313	0,7	93,2	6,1
61	3,2	299	16,1	318	1,0	93,9	5,1
76	4,6	306	13,2	324	1,4	94,5	4,1
101	5,8	313	9,4	328	1,8	95,4	2,8
151	5,9	308	9,9	324	1,8	95,2	3,0
202	6,2	323	20,6	340	1,8	95,1	3,1
304	7,0	332	9,5	349	2,0	95,3	2,7
507	6,8	360	12,2	379	1,8	94,9	3,3
761	8,5	383	10,1	402	2,1	95,4	2,5
1014	7,8	390	12,2	410	1,9	95,1	3,0
1523	10,2	401	10,6	422	2,4	95,1	2,5
1777	10,5	407	10,5	428	2,5	95,0	2,5
2030	12,9	407	8,6	428	3,0	95,0	2,0

натов и содержание их во взвешенном веществе колеблется в широких пределах в зависимости от места и времени взятия пробы. В центральной части Черного моря среднее содержание карбонатов (среднее из 25 проб) равнялось 51,61 мкг/л при граничных пределах 15,68—100 мкг/л. Доля карбонатов в составе взвешенного вещества составляет 33,44%, а от суммарной взвеси — 12,33%. Аналогичные измерения в Черном море у устья Дуная и в Севастопольской бухте показали, что среднее содержание карбонатов в воде (среднее из 15 и 51 проб соответственно) равно 40,13 и 129,80 мкг/л, при пределах колебания 1,92—130 и 10,00—370 мкг/л (от минеральной части взвеси — 10,97 и 18,46%, а от суммарной взвеси — 5,44 и 8,30%).

Интересно сопоставить эти данные с аналогичными данными по устьям рек, впадающих в Черное и Азовское моря (табл. 14). Доля карбонатов в составе минеральной части взвешенного вещества черноморской воды (10,97—33,44%) значительно выше, чем в составе минеральной части взвеси, собранной в устьях рек, впадающих в Черное и Азовское моря (1,46—13,13%).

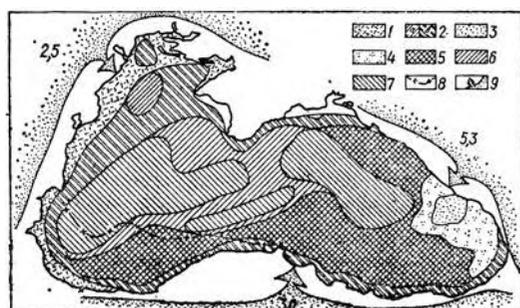
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТОВ В ОСАДКАХ

Карбонатонакопление — один из основных процессов седиментации в Черном море. Карбонаты в осадках, их морфологические, минералогические и генетические особенности достаточно полно изучены [11, 214, 215, 220, 23, 60 и др.]. Первоначально предполагалось, что карбонаты в осадках Черного моря бактериального происхождения, затем — химического и, наконец, было установлено, что основную роль в карбонатной седиментации играют кокколиты. Карбонатный материал широко представлен по всей площади дна Черного моря в современных черноморских, древнечерноморских и новоэвксинских осадках.

Минеральные и генетические типы карбонатов в современных черноморских осадках детально изучены Э. С. Тримоновым [233] (рис. 5). В современных черноморских осадках минеральные типы карбонатного материала представлены двумя основными формами CaCO_3 — низкомагнезиальным кальцитом и арагонитом. В глубоководной области низкомагнезиальный кальцит является основным карбонатным минералом, на шельфе он уступает первенство арагониту. Арагонит господствует только в прибрежной части шельфа, с увеличением глубины моря его содержание уменьшается. Генетически карбонатный материал можно считать полигенным. В осадках

Рис. 5. Распределение минеральных и генетических типов карбонатов в современных осадках Черного моря [233].

Области: 1 — преобладания биогенного арагонита с значительной примесью биогенного кальцита и терригенных карбонатов; 2 — преобладания биогенного кальцита; а — с заметным присутствием только биогенного арагонита, б — с заметным присутствием биогенного арагонита и терригенных карбонатов; 3 — преобладания биогенного кальцита с заметной примесью терригенных карбонатов; 4 — преобладания терригенного кальцита с присутствием биогенного; 5 — преобладания биогенного (кокколитового) кальцита с повышенной примесью терригенного; 6 — преобладания биогенного (кокколитового) кальцита с повышенной примесью терригенного; 7 — биогенного (кокколитового) кальцита; 8 — северная граница распространения доломита; 9 — речной вынос CaCO_3 во время водоборной площади, млн. т/год



преобладают биогенные карбонаты: в шельфовой зоне — ракушечные, в глубоководной — кокколитовые. Второе место занимают терригенные карбонаты, играющие также весьма значительную роль в общем процессе карбонатонакопления. Химогенные карбонаты существенного значения не имеют.

В мелководье максимальное содержание карбонатов в современных осадках отмечено в области распространения ракушечных полей (центральный район северо-западной части моря, Прикерченский район), в глубоководной зоне наиболее обогащены карбонатом тонкодисперсные осадки. В самой прибрежной полосе (до глубины 27—28 м), где, по данным С. А. Зернова [133], выделяются биоцепозы скал, камней, песка и илстых побережий и наиболее массово развиты моллюски *Venus gallina*, *Cardium*, *Mytilaster lineatus* и др., преобладающим карбонатным материалом является биогенный арагонит. Сразу за прибрежной полосой, на площадях развития илцевого и фазеолинового илов, среди карбонатов главную роль играет биогенный кальцит. В юго-восточной части моря, где карбонатность современных осадков низкая (до 10% CaCO_3), терригенный кальцит преобладает над биогенным. В остальной части бассейна в карбонатном материале доминирует низкомагнезиальный кальцит кокколитового происхождения [270]. Г. Ю. Бутузова [60], изучавшая карбонаты в древнечерноморских и новоэвксинских отложениях, отмечает, что древнечерноморский горизонт кислородной зоны отличается обилием ракушечных прослоев, среди которых господствующая форма — ракушечника, чрезвычайно характерная — *Sundestruva ovata* (*Abra ovata*). В древнечерноморских отложениях глубоководной зоны, по сравнению с современными, заметно сокращается содержание известковых прослоев. Малочисленные кокколитовые прослои развиты лишь в верхних горизонтах древнечерноморских отложений, преимущественно в наиболее удаленных от берега осадках. Формы нахождения и минеральный состав древнечерноморских отложений аналогичны современным. Глинистое вещество древнечерноморского горизонта, особенно в крайних частях глубоководных зон, содержит значительно больше амбиональных ракушек пелеципод по сравнению с современными осадками. Ракушки частично растворены. Для древнечерноморских осадков характерна самая интересная форма карбонатного материала — послонные скопления удлиненных эллипсоидальных, сигарообразных кристалликов, одиночных и в виде крестообразных сростков, мелких друз и радиально-лучистых звездчатых сростаний.

Кроме диагенетических кристаллов кальцита и доломита и кокколитовых прослоев древнечерноморские осадки в подчиненном количестве содержат неправильной формы кластические зерна карбонатов и кристаллы хемогенного кальцита, о чем свидетельствует их кристаллографическая форма. Частицы эти диффузно распределены в основной глинисто-сапропелевой массе.

Господствующей формой карбонатов в новозавксинских глубоководных илах, по Г. Ю. Бутузовой, являются мелкие (0,01—0,001 мм), реже более крупные частицы, диффузно рассеянные в основной глинистой массе. Морфологически — это неправильной формы зерна с неровными краями, широко развиты также овальные или округлые лепешкообразные частицы. Под микроскопом микроскопом видно, что многие частицы имеют четкие кристаллографические очертания с характерным для кальцита обликом кристаллов. Отмечены многочисленные створки кокколитофорид, комплексы которых принадлежат верхнемеловым и эоценовым видам. В 1969 г. во время работы американского экспедиционного судна «Атлантик II» в Черном море, а затем в 1975 г. в рейсе э/с «Академик С. Вавилов» были обнаружены верхнемеловые формы — *Arkhangelsiella symbiformis*, *Eiffelithus grandis*, *Cyclococcolithus formosus*, *Retriculofonestra umbilica* [270, 261]. Возраст кокколитов из новозавксинских осадков свидетельствует о том, что они переотложены и попали в бассейн в составе речной взвеси. Как показал рентгеноструктурный анализ, хемогенный карбонатный материал новозавксинских слоев представлен очень низкомagneзиальным кальцитом с содержанием $MgCO_3$ от долей до 2%. Таким образом, анализ картины распределения карбонатов в осадках Черного моря в ходе эволюции седиментации в голоцене позволяет отметить, что генетические, морфологические и минералогические формы карбонатного материала существенно менялись.

Обломочный и химический тип карбонатонакопления, преобладавший в позавксинские, на более поздних этапах сменялся биогенной формой. Биогенный источник дал начало двум широко развитым в Черном море типам карбонатов — раковинному материалу на мелководье и водорослевому кокколитовому илам в глубоководной зоне. Кокколитовое карбонатонакопление в глубоководной части Черноморского бассейна резко преобладает с древнечерноморского времени и достигает максимума развития в современную эпоху. В нижних частях древнечерноморского горизонта происходит активное аутигенное карбонатообразование в ходе диагенетической переработки неустойчивых форм карбонатного материала.

КРЕМНЕЗЕМ

КРЕМНЕЗЕМ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Содержание силикатов в воде Черного моря довольно высокое по сравнению с океаном. Наименьшая концентрация их наблюдается в верхнем 30-метровом слое воды, где сосредоточена основная масса диатомовых водорослей. С глубиной концентрация кремния значительно возрастает, достигая 8 мг/л [54]. Среднее содержание силикатов в воде Черного моря на различных горизонтах приведено в табл. 15. Концентрация кремния в водах Мирового океана значительно ниже, на глубине 200 м не превышает 4 мг/л. Высокое содержание кремния в воде Черного моря Б. А. Скопичев объясняет относительно большим участием речного стока в формировании вод этого бассейна по сравнению с океаном.

Сезонные изменения концентраций кремния в поверхностном слое Черного моря незначительны. В прибрежных районах его содержание всегда несколько выше, достигая на поверхности 1,75 мг/л. Содержание кремния во взвеси изучено только в верхнем слое вод Черного моря [121]. Кремнистые иглы радиоларий составляют значительную часть взвеси на всех станциях западной части моря (5—10%). В поверхностном слое остальных станций их значительно меньше или они вообще не обнаружены. Ниже слоя скачка наблюдается уменьшение органических силикатных частиц во взвеси местами до 2%. Минеральный кремний представлен во взвеси частицами кварца и отмечен на всех станциях и всех горизонтах в количестве до 8%.

Таблица 15. Среднее содержание силикатов, фосфатов и серы в воде Черного моря

Глубина, м	Si, мг/л [207]	P, мг/м ³ [207]	H ₂ S, мг/л [207]	S ₂ O ₃ ²⁻ , мг/л [18]
0	1,467	5	Нет	Нет
25	1,433	—	»	»
50	1,691	14	»	»
100	2,282	40	»	»
125	—	—	0,05	—
150	2,862	—	0,19	—
200	3,371	136	0,83	0,49
250	—	—	1,20	0,56
300	4,224	157	2,34	0,81
400	—	—	4,64	1,18
500	5,094	188	5,02	1,24
800	—	222	—	1,49
1000	6,123	217	8,48	0,56
1200	6,900	240	—	0,49
1500	7,100	238	9,56	0,68
1750	7,950	226	—	1,20
2000	8,300	243	9,65	—

Несмотря на высокие концентрации растворенного кремния в Черном море по сравнению с океаном, черноморская вода все-таки остается ненасыщенной SiO_2 , что «запрещает» осаждение кремния из воды химическим путем. Следовательно, весь аморфный кремнезем, находящийся во взвеси, исключительно биогенный. Частицы кремнезема коллоидных размеров состоят из тончайших обломков панцирей кремневых организмов. Набор кремневыводящих организмов невелик — в основном диатомовые водоросли и радиолярии.

Формы нахождения кремния в черноморской воде практически не исследованы. По данным Я. К. Гололобова [92], кремниевая кислота в черноморской воде находится в истинно-растворенном состоянии (70—75%), коллоидном (20—23%) и плактонно-детритной форме (4—5%). Однако дальнейшие исследования поведения кремния в морской воде не подтверждают этих данных и в настоящее время считается общепризнанным, что подавляющая часть (до 90%) кремниевой кислоты находится в истинно-растворенном состоянии. О формах нахождения растворенного кремния в Черном море можно судить по их соотношению в океанской воде, определенному по экспериментально найденной намп концентрационной константе устойчивости кремниевой кислоты [36]. Так, в океанской воде при pH 8 кремний в растворе находится в формах (%) H_4SiO_4 — 94,3, H_3SiO_4^- — 4,5, в ассоциации с Ca и Mg — 1,2; при pH 8,2 соотношение изменяется — 91,4; 6,8 и 1,8 соответственно, а при pH 8,4—87,2; 10,2 и 2,6. Видимо состояние кремния в черноморской воде не должно существенно отличаться от океанской и основная форма нахождения его в растворе — H_4SiO_4 .

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА В ОСАДКАХ

Сведения о содержании кремнезема в осадках Черного моря крайне ограничены. По данным американских исследователей, изучавших распределение кремния по разрезу колонки на 11 станциях [277], содержание кремния мало меняется как по разрезу верхнечетвертичных отложений, так и по площади водоема и составляет в среднем 45—50% SiO_2 в натуральном осадке. Лишь на одной станции, расположенной в северо-западной части бассейна, концентрация SiO_2 выше и достигает 65—70%. Согласно Н. М. Страхову, характерной чертой осадков Черного моря является «...резкая карбонатность при ничтожном содержании SiO_2 или даже полное отсутствие его» (Н. М. Страхов [216, с. 614]).

Рассмотрение составленной Н. М. Страховым [224] карто-схемы распределения обло-

мочного (силикатного) материала, осевшего за современную стадию развития Черного моря, показало, что максимальные абсолютные массы его отмечаются в прибрежных частях, на шельфе и континентальном склоне, частично на самой окраине глубоководной котловины. Полоса повышенного содержания простирается от Крыма до азиатского берега. Минимальные абсолютные массы локализованы в халистазах, на северо-западном шельфе и в Прикерченском районе. Восточная котловина моря отличается более высоким содержанием абсолютных масс по сравнению с западной.

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

ВЗВЕШЕННОЕ И РАСТВОРЕННОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

Органическое вещество (ОВ) в Черном море представлено фитопланктоном, зоопланктоном, органическим детритом и бактериями. Фитопланктон насчитывает 240 видов, из них 52 вида диатомовых водорослей; зоопланктон — 70 видов. Биомасса планктона над глубоководной зоной составляет 100—150 мг/м³. На мелководье сосредоточены огромные скопления водорослей: зостеры и филлофоры. Средняя биомасса зостеры составляет 1,5 кг/м², максимальная — 4 кг/м²; общие запасы ее в Черном море оцениваются в 1 млн. т. Средняя биомасса филлофоры составляет 1,7 кг/м², максимальная — 13 кг/м². Эти водоросли распространены вдоль всего побережья, но основное их скопление (до 95%) известно в северо-западной части моря. В Черном море органическое вещество образуется не только в результате фотосинтеза зеленых организмов, но и хемосинтеза бактерий, окисляющих сероводород. В прибрежной зоне в северо-западной части моря, составляющих около 24% всей площади, продуцируется 60% общей массы фитопланктона, а в центральных областях, составляющих > 50% площади моря, — всего 20%. Годовая продукция биомассы фитопланктона для Черного моря составляет $3,6 \times 10^8$ г/м² или $1,5 \cdot 10^9$ т на сырое вещество ($1,5 \times 10^8$ т в пересчете на сухое вещество). Коэффициент П/Б (отношение продуктивности к биомассе) для Черного моря равен 300.

Основная масса зоопланктона сосредоточена в верхнем стометровом слое. По Б. А. Скопичеву, суммарная годовая продукция зоопланктона в Черном море равна $6,0 \cdot 10^8$ т на сырое вещество.

Согласно расчетам Э. З. Финенко [235], во взвешенном веществе Черного моря (слой 0—200 м) приходится на долю фитопланктона

Таблица 16. Вертикальное распределение $C_{орг}$ в воде и взвеси Черного моря, мг/л

Глубина, м	Растворенный углерод					Углерод во взвеси				
	суммарный [209, 210]			суммарный [108]	выпавший в осадок [108]			суммарный	в коллоидной и взвешенной фракциях	
	Северная часть моря, 1958 г., весна	Центральная часть моря, 1960 г., лето	Среднее		мг	%	[272]		мг/л	%
0				3,30	0,19	6	2,4	3,18	0,70	22
10	3,71	3,61	3,69	3,60	0,24	7		3,42	0,88	26
25	—	—	—	3,64	0,29	8	—	3,47	0,83	24
50	3,63	3,40	3,51	3,60	0,34	9	2,4	3,21	0,72	22
75	—	—	—	3,38	0,22	6	—	3,06	0,68	22
100	3,25	3,39	3,32	3,66	0,51	14	2,3	3,38	0,65	20
200	3,45	3,54	3,50	3,53	0,30	8	2,3	3,39	0,83	25
300	3,05	3,05	3,05	3,61	0,32	9	—	3,48	0,69	20
500	3,85	2,86	2,86	3,49	0,36	10	3,6	3,37	0,68	20
1000	2,62	2,45	2,53	3,34	0,31	9	4,6	3,37	0,48	14
1500	2,43	2,28	2,35	3,26	0,28	8	—	3,27	0,33	10
1750	2,52	—	2,52	3,03	0,18	6	—	—	—	—
2000	2,30	2,21	2,25	3,10	0,27	9	—	3,10	0,27	9

Примечание. На глубине 2140 м — 6,0 мг/л (придонная вода) [272].

0,2—0,8%, зоопланктона — 5—20, бактерий — 0,4 и детрита — 80—90% суммы взвешенного органического углерода. Органическое вещество в воде Черного моря распределено по вертикали довольно равномерно (табл. 16). Среднее содержание его несколько уменьшается с глубиной. Поскольку в Черном море основным источником органического вещества является фитопланктон, а затем уже органическое вещество речного стока, то и наибольшая концентрация углерода отмечается в верхних слоях. Разложение падающих органических остатков в открытой части Черного моря происходит в верхних слоях. Дальнейшее распределение водного гумуса во всей толще вод определяется существующим в нем механизмом вертикального и горизонтального перемещения вод.

Баланс органического вещества в воде Черного моря рассчитан тремя способами. В. Г. Дадко [108], исходя из ежегодной продукции фитопланктона, равной $1 \cdot 10^{12}$ т ОВ в пересчете на сухое вещество, получил следующие соотношения (%): продукция макрофитов составила 2,4, а поступление с водами рек и при водообмене с морями — 9%. Ежегодный расход ОВ на минерализацию составил 86%, на вынос его при водообмене — 3% и на отложение в грунт — около 11% суммарного поступления ОВ в Черное море.

Дьюзер [272] определял годовой баланс ОВ в Черном море из расчета количества $C_{орг}$ на 1 м^2 за последние 2000 лет. Ежегодная продукция фитопланктона принята равной $100 \text{ г/м}^2 \text{ С}$. По сравнению с этой величиной поступление $C_{орг}$ с водами рек и при обмене с морями равно 7% и образование углерода

при хемосинтезе < 15%. Ежегодный расход на минерализацию в аэробной зоне составил 75%, а анаэробной — 9, на водообмен с другими морями — 3, на переход растворимого ОВ в воду — 5 и на захоронение в осадки — 4% общего поступления ОВ в море без учета хемосинтетического углерода.

В годовом балансе органического вещества в Черном море, рассчитанном Б. А. Скопинцевым [207], рассмотрены следующие составляющие: водообмен между морями, терригенное органическое вещество, органическое вещество, образующееся при фотосинтезе, органическое вещество, образующееся при хемосинтезе.

При водообмене поступает ($\text{л} \cdot 10^{12} \text{ г С}$): из Мраморного моря — 0,26; из Азовского — 0,34; с речным стоком — 3,5; в результате окисления сероводорода — 2,5. Продукция фитопланктона составляет $50 \cdot 10^{12} \text{ г С}$. Расход ОВ из Черного моря следующий ($\text{л} \times 10^{12} \text{ г С}$): в Мраморное море уходит — 1,20, в Азовское — 0,11; разлагается и осаждается — 3,5; при фотосинтезе происходит разложение нестойкой части ОВ в фитопланктон: в кислородной зоне — 40; на дне моря в результате сульфатредукции — 2,5; убыль водорастворимого гумуса — 2,5; осаждение на дно — 5,0; разложение нестойкой части органического вещества, образующегося при хемосинтезе — 2,0.

Результаты всех трех расчетов годового баланса органического вещества в Черном море, составленные разными авторами различными способами, довольно близки, следовательно, можно считать полученную картину объективной.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ $C_{орг}$ В ОСАДКАХ

Исследуя поведение и распределение органического углерода в осадках Черного моря, Н. М. Страхов [223] справедливо считал накопление и преобразование $C_{орг}$ одним из основных факторов сероводородного заражения бассейна. В различных литологических типах поверхностных осадков, по данным М. А. Глаголевой [87], содержание $C_{орг}$ (%) в ракушечниках и песках с ракушкой составляет в натуральном осадке — 0,66; в пересчете на бескарбонатное вещество — 3,78, а относительная концентрация — 11,30; в песках — 0,24; 0,29 и 1; в алевролитах и алевропелитах — 1,00; 1,13 и 4,00; в глинистых илах — 1,51; 1,89 и 6,50; в глинисто-известковых илах — 2,80; 4,60 и 16,00; в известково-глинистых — 3,70; 8,64 и 29,80 соответственно (рис. 6, 7).

Распределение $C_{орг}$ по разрезу черноморских осадков, по Н. М. Страхову [221], в сероводородной зоне следующее (%): в современных отложениях серая глина содержит 1,74; переходный ил — 2,52; известковый ил — от 3,68 до 4,54; в древнечерноморских отложениях серая глина содержит 1,80; микрослоистый ил — 2,50—3,50; черный ил — от 8,65 до 20,32. Максимальные концентрации $C_{орг}$ накапливаются в древнечерноморских осадках, особенно в черном иле. Н. М. Страхов [221] называет его субфоссильным горючесланцевым горизонтом. Это характерный осадок, в водонасыщенном состоянии представляющий черную, вязкую, желеобразную массу, по консистенции подобную сапропелю. При потере воды ил становится упругим, резиноподобным, а при полном высыхании превращается в темно-серую или черную, неразмокающую в воде каменистую массу. Объем осадка при высыхании сильно уменьшается. Текстура черного ила микрослоистая, глинистые прослойки чередуются с сапропелевыми и кокколитовыми.

Рис. 6. Распределение $C_{орг}$ в натуральном осадке Черного моря [87], %:
1 — < 1; 2 — 1—2; 3 — 2—3; 4 — > 3

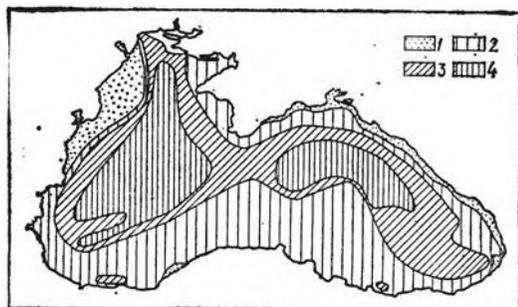
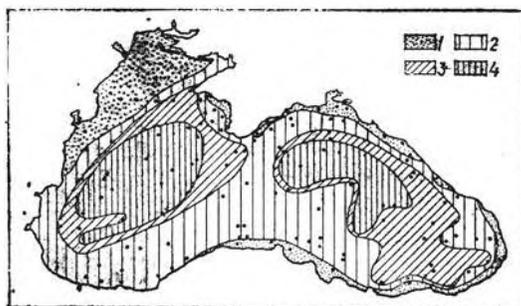


Рис. 7. Распределение $C_{орг}$ в бескарбонатном веществе осадка Черного моря [87], %:
1 — < 1; 2 — 1—2,5; 3 — 2,5—5; 4 — < 5

А. Н. Горская [104], В. Н. Флоровская и Ю. Н. Гурский [236], изучая содержание $C_{орг}$ и компонентный состав экстрагируемой части органического вещества в разрезах колонок четырех глубоководных станций, установили максимальное накопление битумов в древнечерноморских осадках. Больше всего битумоидов оказывается в сапропелевых прослоях, в черном иле и микрослоистой глине. Они установили взаимосвязь между содержанием $C_{орг}$ и суммами гранулометрических фракций 0,01—0,005 и 0,005—0,001 мм; возможно в данном случае поставщиком $C_{орг}$ являются кокколитофориды. Инфракрасные спектры поглощения показали наличие высокомолекулярных соединений типа кислот; спектры люминесценции — высококонденсированные ароматические углеводороды — перилен и 1,12-бензиперилен. Т. В. Дроздова с сотрудниками [117] исследовала компонентный состав $C_{орг}$ современных черноморских осадков и обнаружила, что повышенное содержание аминокислот хорошо совпадает с содержанием $C_{орг}$, углеводов, растительных пигментов и гуминовых кислот. Спектры поглощения ацетоновых экстрактов подтверждают наличие хлорофилла.

Распределение органического вещества в Черном море в голоцене характеризуется ярко выраженной и быстрой изменчивостью во времени. Новозвксипские голубовато-серые малокарбонатные илы, образованные в солончатоводном (опресненном) бассейне, где сероводородного заражения еще не было, содержат очень мало $C_{орг}$. Древнечерноморские отложения, часто сапропелевые, малокарбонатные, отложенные уже в сероводородном бассейне, богаты органическим веществом. Они сменяются современными отложениями, в которых содержание $C_{орг}$ уменьшается, а $CaCO_3$ возрастает. Н. М. Страхов [223], рассматривая геохимическую эволюцию Черного моря в голоцене, обратил внимание на тот факт, что обогащение черноморских отложений органическим веществом хронологически совпало

с моментом прорыва средиземноморских вод в Черноморскую котловину и с возникновением сероводородного заражения. Затем накопление органического вещества резко сократилось, хотя сероводородное заражение продолжало существовать и даже возрастать. Естественно, встали вопросы: 1) Что явилось причиной начала интенсивного накопления $C_{орг}$ одновременно с прорывом средиземноморских вод? 2) Что привело к ослаблению концентрации органического вещества в более позднее время при сохранении H_2S в воде? Анализируя среднее арифметическое содержание $ОВ$ в разных горизонтах голоценовых отложений котловины Черного моря (табл. 17) и принимая содержание $C_{орг}$ в новоэвксинских отложениях за единицу, Н. М. Страхов установил, что в древнечерноморских осадках содержание органического вещества в 8 раз больше, а в современных — в 4 раза.

Совпадение начала интенсивного накопления $C_{орг}$ с прорывом средиземноморских вод Н. М. Страхов объясняет так. Поскольку в новоэвксинском бассейне наблюдалась высокая концентрация питательных солей (N, P, SiO_2) в глубоких горизонтах воды, а тяжелые средиземноморские воды, растекаясь по дну, вытесняли вверх более легкие полупресные, то глубокие горизонты с повышенным количеством питательных веществ все больше входили в зону фотосинтеза. Следовательно, зона фотосинтеза с момента прорыва средиземноморских вод в новоэвксинский бассейн стала получать снизу усиленные дозы питательных веществ,

Таблица 17. Содержание $C_{орг}$ в различных горизонтах голоценовых отложениях котловины Черного моря [223], %

Типы отложений	$C_{орг}$ в натуральном осадке	$C_{орг}$ в пересчете на бескарбонатное вещество
Современный осадок		
Алевритовые илы	1,34	1,60
Глинистые илы	1,48	1,79
Известково-глинистые илы	3,32	5,60
Известковые илы	4,02	9,8
Среднее для горизонта	—	2,82
Древнечерноморский горизонт		
Сапропелевые илы	11,55	12,95
Глинисто-известковые илы	1,95	2,3
Среднее для горизонта	—	6,00
Новоэвксинский горизонт		
Глинисто-известковые илы	0,61	0,74

и на планктонной пленке биоса это отразилось пыльным цветением водорослей и зоопланктона, а на осадках — усиленным накоплением $C_{орг}$ и возникновением сапропелевых илов и микрослоистых богатых органическим веществом темно-серых глин.

Ослабление концентрирования органического вещества в более позднее время Н. М. Страхов связывает с завершением геохимического цикла $C_{орг}$. Так как запас азота, фосфора и кремнезема, явившихся базой для роста планктона, был ограничен, то после исчерпания резервов питательных солей произошло существенное падение продуктивности планктона, и сапропелевые древнечерноморские илы сменились пелитовыми современными, гораздо более бедными $C_{орг}$ отложениями.

Таким образом, анализ геохимической эволюции $C_{орг}$ в голоцене в Черном море позволил Н. М. Страхову [223] сделать вывод о том, что богатство черноморских илов органическим веществом явилось причиной усиленной генерации сероводорода и поступления его в воду.

СЕРА

СЕРА В МОРСКОЙ ВОДЕ

Сера в воде Черного моря находится в основном в двух формах — сульфатной и сульфидной. Содержание серы сульфатной в верхних слоях черноморской воды составляет в среднем 1,42—1,45 г/кг. С глубиной концентрация SO_4 увеличивается, достигая на горизонте 1000 м в среднем 1,69 г/кг, глубже несколько уменьшается. Отношение SO_4/Cl в Черном море убывает от поверхности до дна, что свидетельствует об убыли сульфатов серы с глубиной. Это обусловлено процессом сульфатредукции, который сопровождается образованием сульфидной серы [207].

Наличие сероводорода в воде Черного моря — одна из самых характерных и интересных особенностей этого бассейна. По поводу происхождения сероводорода существует несколько гипотез: вследствие восстановления сульфатов при разложении органического вещества, за счет гниения серосодержащих органических соединений и термокаталитического образования. В настоящее время большинство исследователей отдает предпочтение первой. Расчеты показали [128], что за счет восстановления сульфатов сульфатредуцирующими бактериями образуется 94—96% всего сероводорода; за счет серы органического вещества — 4—6, а вклад термокаталитического процесса очень незначителен — 0,01—0,02%.

Таблица 18. Содержание различных форм сернистых соединений в воде Черного моря [207]

Глубина, м	рН	ΣН ₂ S		Н ₂ S ⁰ своб. п. х × 10 ⁻⁵ моль	HS ⁻		S ²⁻ п. х × 10 ⁻⁸ моль
		мг/л	п. 10 ⁻⁵ моль		п. 10 ⁻⁵ моль	в % от ΣН ₂ S	
151	7,85	0,08	0,23	—	0,2	—	—
202	7,96	0,83	2,4	0,2	2,2	92	0,08
304	7,80	2,39	7,0	1	5,6	86	0,15
507	7,85	4,73	13,9	2	12	86	0,36
761	7,78	7,52	22,1	3	19	86	0,44
1014	7,82	8,16	24,0	3	21	87	0,58
1523	7,74	10,18	30,0	5	25	83	0,57
1777	7,73	10,40	30,6	5	26	83	0,54
2030	7,64	11,66	34,4	6	28	82	0,61

Годовая продукция сероводорода на дне Черного моря составляет $(2-3,6) \cdot 10^6$ т [207]. Интенсивность сульфатредукции в верхней части сероводородной зоны соизмерима с этим значением [213].

Вертикальное распределение Н₂S обусловлено вертикальным перемешиванием вод и турбулентной диффузией. Верхняя граница сероводородной зоны непостоянна и меняется в зависимости от района моря и времени года. В обеих халистатических областях моря верхняя граница расположена примерно на глубине 125 м, а ближе к берегу она поднимается до 300 м. Пространственное распределение сероводорода хорошо согласуется со схемой циркуляции черноморских вод.

В сероводородной зоне Черного моря кроме сероводорода содержится также некоторое количество тиосульфатов. До сих пор однозначно не установлено, являются ли они промежуточным продуктом процесса восстановления сульфатов до сероводорода или наоборот — окисления сероводорода до сульфатов. Данных по распределению тиосульфатов в черноморской воде мало и закономерности этого распределения до конца не установлены. Некоторое представление о содержании тиосульфатов в воде Черного моря дают результаты проведенных нами исследований (см. табл. 15) [18].

При окислении сероводорода в сероводородной зоне Черного моря может образоваться элементарная сера. Однако данных о содержании S⁰ в сероводородной черноморской воде нет.

В результате диссоциации сероводородной кислоты в воде Черного моря образуются ионы HS⁻ и S²⁻. Содержание этих ионов, а также свободного сероводорода на различных глубинах показано в табл. 18.

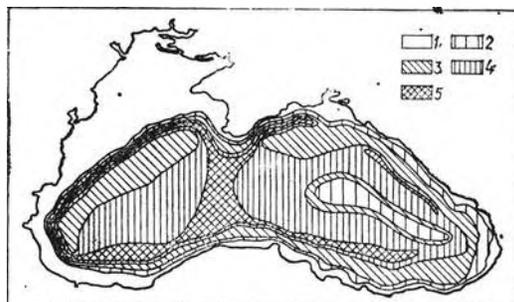
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ В ОСАДКАХ

В морских осадках геохимический цикл серы начинается с процесса восстановления сульфатов. Выделяющийся при этом сероводород определяет дальнейшее распределение целого ряда соединений серы — образуются свободная сера и тиосульфаты, моно- и дисульфиды железа, органические соединения серы [8, 12, 84, 107, 182]. И. И. Волков [67—71], всесторонне изучивший закономерности образования и превращения соединений серы в осадках Черного моря, предложил понятие — «продуктивность свободной серы» [72] — величину, характеризующую все количество свободной серы в осадках независимо от путей ее образования и последующих превращений. Для Черного моря указанная величина изменяется в пределах 0,10—1,07%. Анализ процессов превращения соединений серы в процессе седиментации в диатомеи [72] показал, что в поверхностных горизонтах черноморских осадков свободная сера образуется в результате микробиологических и химических процессов. При взаимодействии Н₂S с подвижными формами железа образуется сернистое железо, после присоединения свободной S сернистое железо (моносουλфид, гидротроилит) переходит в дисульфид железа (пирит, марказит). Реагируя с органическим веществом, свободная сера образует органические производные серы.

Концентрация Н₂S в черноморских осадках изменяется от 0 до 100 мг/л [183], по нашим данным, максимум Н₂S составляет 121,24 мг/л. Площадное распределение свободного сероводорода, истинно свободной серы, сульфидной серы, пиритной серы, органической серы и сульфатной серы в верхнем слое осадков Черного моря, тиосульфатов в плывках водах осадков, а также распределение отношения серы свободной к сере сульфидной и степени пиритизации сульфидов железа, «продуктив-

Рис. 8. Распределение свободного сероводорода в верхнем слое осадков Черного моря [74], мг/л:

1 — 0; 2 — < 3; 3 — 3—8; 4 — 8—12; 5 — > 12



пости» сульфидной и свободной серы, детально исследованные И. И. Волковым, представлены на рис. 8—12 [71, 183].

Сульфидная сера отмечается во всех осадках. В пределах 200 м аэрированной зоны под окисленной пленкой мощностью 1 см песок содержит 0,003% $S_{\text{сульфид}}$; глинистые илы с примесью раковин — 0,004—0,006; серые глинистые илы — 0,04—0,08; черные глинистые и темно-серые с черными прослоями илы — от 0,08 до 15% $S_{\text{сульфид}}$ [183]. Осадки, содержащие 0,1% сульфидной серы, простираются узкой полосой вдоль кавказского и анатолийского побережий, расширяясь на траверзе Босфор — Зонгулдак, а также образуют два пятна южнее м. Тарханкут и в юго-восточной части моря, в центре антициклонического течения. Осадки, содержащие от 0,04 до 0,1% сульфидной серы, охватывают море узким поясом, несколько расширяющимся у анатолийского берега на траверсе Инеболу.

Органическая сера связана с органическим веществом. Осадки, содержащие максимальные концентрации ($>0,1 S_{\text{орг}}$), располагаются в центральных районах западной и восточной частей моря, в виде отдельных пятен южнее м. Тарханкута и на траверзе Геленджика. Осадки с содержанием от 0,05 до 0,10% $S_{\text{орг}}$ занимают большую часть площади дна моря [183]. Зона с содержанием органической серы $<0,05\%$ окружает море сплошным узким кольцом по периферии сероводородной области, на траверзе Босфор — Кефкен она несколько расширяется.

Распределение и взаимное превращение в поверхностном слое осадков Черного моря всех восстановленных форм соединений серы зависит от источника поступления всех этих форм сульфатов. Содержание сульфатной серы в верхнем слое осадков восстановительной зоны Черного моря колеблется очень незначительно. Области иловых вод осадков, содержащих $>0,8\%$ сульфатной серы, находятся в центральных частях западной и восточной половины моря. Кроме того, имеются два небольших пятна — на траверзе Босфора и южнее м. Тарханкута. Зоны с содержанием сульфатной серы от 0,07 до 0,08% окружают области максимального содержания сульфатов, являясь, таким образом, переходными. Область с содержанием сульфатной серы $<0,07\%$ охватывает море кольцом по периметру сероводородной зоны, занимая также среднюю часть моря в направлении от берегов Крыма к берегам Анатолии. Кроме того, область с таким же содержанием сульфатной серы в осадках расположена в центре антициклонического течения в юго-восточной части моря.

Анализируя построенные И. И. Волковым карты распределения различных форм серы в

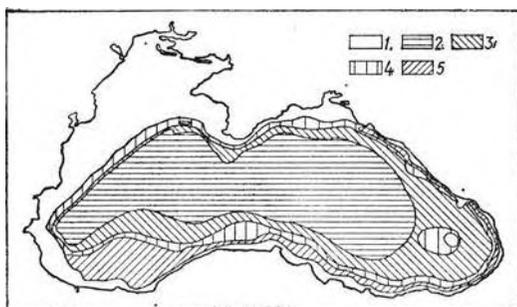


Рис. 9. Распределение сульфидной серы в верхнем слое осадков Черного моря [183], %: 1 — 0; 2 — $<0,02$; 3 — 0,02—0,04; 4 — 0,04—0,1; 5 — $>0,1$

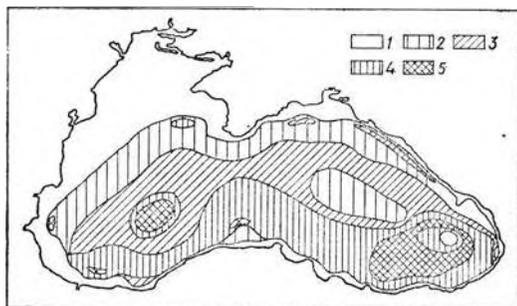


Рис. 10. Распределение истинно-свободной серы в верхнем слое осадков Черного моря [183], %: 1 — 0; 2 — $<0,05$; 3 — 0,05—0,07; 4 — 0,07—0,1; 5 — $>0,1$

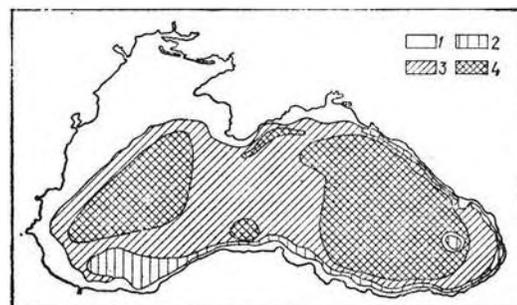


Рис. 11. Распределение пиритной серы в верхнем слое осадков Черного моря [183], %: 1 — 0; 2 — $<0,5$; 3 — 0,5—1,0; 4 — $>1,0$

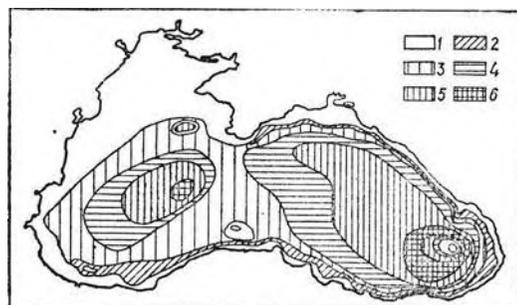
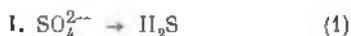


Рис. 12. «Продуктивность» сульфидной серы в верхнем слое осадков Черного моря [183], %: 1 — 0; 2 — $<0,4$; 3 — 0,4—0,6; 4 — 0,6—0,8; 5 — 0,8; 6 — $>0,8$

процессе дитатенеза осадков, Н. М. Страхов [221] предлагает следующую схему их преобразования:



связывание с Fe^{2+} в гидротроилит (2)

окисление в S (3)

остаточный свободный H_2S (иногда не бывает),
пиритизация FeS (4)



образование сероорганических соединений (5)

образование тиосульфатов (6)

остаточная свободная S.

Проведенный им всесторонний анализ показал, «...что из шести перечисленных реакций, создающих разные формы серы в осадках Черного моря, решающими, т. е. непосредственно контролирующими распределение этих форм, являются всего три: редукция SO_4^{2-} в H_2S ; окисление H_2S до серы и пиритизация. Все они зависят от массы органического вещества, присутствующего в осадке, и потому последнее непосредственно определяет черты локализации. Поскольку пиритизация и формирование сероорганических соединений затухают к периферии сероводородной зоны Черного моря, свободный H_2S , гидротроилит, тиосульфаты, а частью и свободная сера, напротив, тяготеют именно к периферии, убывая к центральным частям бассейна» (Н. М. Страхов [220, с. 642]).

Показанные преобразования и распределение различных форм серы в осадках Черного моря раскрывают динамику их в условиях сероводородного водоёма.

ФОСФОР

ФОСФОР В МОРСКОЙ ВОДЕ

Среднее содержание фосфора в водах Черного моря в 3—4 раза выше, чем в водах океанов. Минимальная концентрация фосфора в Черном море наблюдается в верхнем 50-метровом слое. С глубиной она увеличивается, на горизонтах 500—2000 м концентрация фосфора в 20 раз выше, чем в верхнем слое. Среднее содержание фосфатов в Черном море представлено в табл. 15.

В целом распределение фосфора в поверхностных слоях совпадает со схемой течений черноморских вод. Максимальное содержание его наблюдается в центрах областей, замкнутых циклоническими течениями, за счет подъема глубинных вод, обогащенных фосфатами. При антициклонической системе циркуляции, воды вследствие их опускания обедняются фосфатами. По этой же причине минимальные концентрации фосфатов находятся в водах на

периферии моря, в струе основного течения. Распределение фосфатов в верхних слоях юго-восточной части моря полностью совпадает с наличием там двух рядом расположенных круговоротов — циклонического и антициклонического [48]. Содержание фосфатов подвержено значительной межсезонной изменчивости и зависит от метеорологической обстановки. Во время холодных штормовых ветров вертикальный водообмен возрастает и верхний фотический слой обогащается биогенными элементами, в том числе фосфатами.

При сравнении фактического и расчетного содержания в глубинных водах Черного моря минеральных продуктов анаэробного распада органических остатков выясняется, что черноморские глубинные воды обеднены фосфатами [207]. Возможно, происходит выпадение фосфора в осадок при образовании трикальций-фосфата. Оценку степени насыщенности глубинных черноморских вод фосфатом кальция проводил Б. А. Скопичев [207]. Согласно его расчетам, черноморская вода на глубине 1500 м перенасыщена фосфат-ионом; степень насыщения ее близка к 70%. Аналогичные результаты были получены для Тихого океана и Средиземного моря [40]. Таким образом, предположение об обеднении вод Черного моря фосфатами из-за выпадения $Ca(PO_4)_2$ в осадки не подтвердилось. Возможно, в анаэробных условиях происходит восстановление фосфатов до фосфитов и гипофосфитов.

В черноморской воде при pH 7,72 Б. А. Скопичевым рассчитаны следующие формы неорганического фосфора (%): H_3PO_4 — $5 \cdot 10^{-6}$; $H_2PO_4^-$ — 4,2; HPO_4^{2-} — 95; PO_4^{3-} — 0,5 (от суммы фосфора фосфатного).

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В ОСАДКАХ

Распределение фосфора в поверхностном слое осадков Черного моря исследовано М. А. Глаголевой [87]. Содержание фосфора в различных литологических типах осадков представлено в табл. 19. Фосфор в патуральном осадке распределен по площади равномерно. Он не проявляет тяготения к определенным участкам побережья, как источникам питания, а дает довольно ровный фон среднего содержания по всей площади моря (от 0,025 до 0,05%) с максимумами ($>0,05\%$) в виде двух пятен в области халистаза. Связь с побережьем сохраняется лишь в виде небольших пятен с повышенным содержанием, разбросанных вблизи Кавказа и Крыма. Минимальные концентрации в осадках ($<0,025\%$) отмечены в северо-западной и юго-восточной частях моря. При анализе картографической схемы распределе-

Таблица 19. Распределение фосфора в современных отложениях Черного моря [87], %

Типы осадков	В натуральном сухом осадке	В бескарбонатном веществе	Относительная концентрация
Ракушечники (и пески с ракушкой)	0,031	0,099	2,00
Пески	0,043	0,050	1
Алевриты (и алевропелиты)	0,052	0,059	1,20
Глинистые илы	0,049	0,060	1,20
Глинисто-известковые илы	0,059	0,093	1,80
Известково-глинистые илы	0,055	0,123	2,60

ния фосфора по площади без влияния карбонатного разбавителя удается более четко выявить пелагические максимумы (рис. 13). Четко выраженные пелагические максимумы в восточной и западной половинах моря и сдвинутость этих максимумов от малоазиатского побережья в северную часть бассейна объясняются формой миграции фосфора в речных водах, растворах и усиленным выносом его в пелагические зоны. Локализация участков накопления в пелагиали все больше теряет связь с источником питания осадочным материалом.

ЖЕЛЕЗО

ЖЕЛЕЗО В МОРСКОЙ ВОДЕ И ВЗВЕСИ

Пространственное распределение растворенного и взвешенного железа в Черном море крайне неравномерно. По нашим данным, в поверхностном слое воды (0—1 м) содержание $Fe_{раств}$ изменяется от 1,0 до 76,0 мкг/д. При этом максимальное содержание его приурочено к устьям рек [180]. Значительная часть массы $Fe_{раств}$, поставляемая реками в море, осажда-

ется в зоне контакта река — море и на устьевом взморье; по мере удаления в открытую часть моря концентрация элемента снижается до значений (1,0—43,8 мкг/д), характерных для данной части акватории, оставаясь в ряде случаев достаточно высокой. Распределение растворенного железа по акватории Черного моря для слоя 0—1 м, полученное с использованием метода объективного анализа данных, представлено на рис. 14. Рис. 14, а иллюстрирует возможность применения метода объективного анализа данных на ЭВМ для построения карт полей элементов. Данные, приведенные на рис. 14, а и б, подтверждают отмеченные выше особенности пространственного распределения $Fe_{раств}$: приуроченность повышенных концентраций к устьевым и прибрежным районам, а также к некоторым участкам открытого моря.

Данные о содержании $Fe_{взв}$ в водах Черного моря более ограничены и разноречивы, чем о $Fe_{раств}$ (табл. 20). Максимальные концентрации приведены в работе [124], тогда как по результатам наших измерений (табл. 20) и американских исследователей эти значения выше [289]. В целом концентрации $Fe_{взв}$ в значительной мере выше $Fe_{раств}$ и в центральной части моря для кислородной зоны составляют 0,23—52,5 мкг/д при среднем значении 9,0 мкг/д.

Наиболее подробно поперхностное распределение железа во взвеси исследовано Е. М. Емельяновым и др. [124] (рис. 15). Во взвеси поверхностного слоя вод при фоновом содержании 0,8—1,5 мкг/д локализация экстремальных значений во многом совпадает с поверхностным распределением $Fe_{раств}$. Минимальные концентрации $Fe_{взв}$ отмечаются по периферии халистатических областей, тогда как максимальные приурочены к прибрежным и, особенно, устьевым участкам, а также к центрам халистатических областей. Более высокие концентрации отмечаются в западной области, что связано с особенностями влияния речного стока.

Рис. 13. Распределение фосфора в верхнем слое осадков Черного моря [87], %.

а — в натуральном осадке:

1 — < 0,025; 2 — 0,025—0,05; 3 — > 0,05; б — в бескарбонатном веществе осадка: 1 — < 0,04; 2 — 0,04—0,07; 3 — 0,07—0,10; 4 — > 0,1

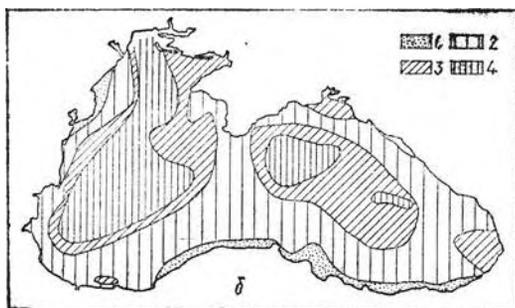
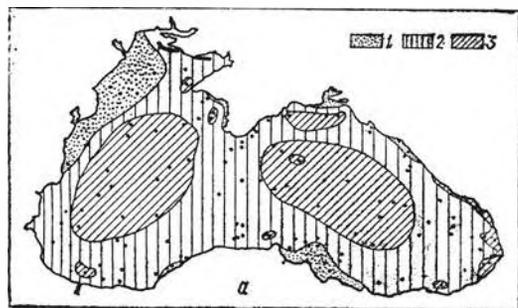




Рис. 14. Распределение растворенного железа на поверхности акватории Черного моря (слои 0 — карта, построенная методом объективного анализа данных на ЭВМ; 6 — изометрическими кривыми железа по вертикали, мг/л: 1 — растворенное, 2 — взвешенное

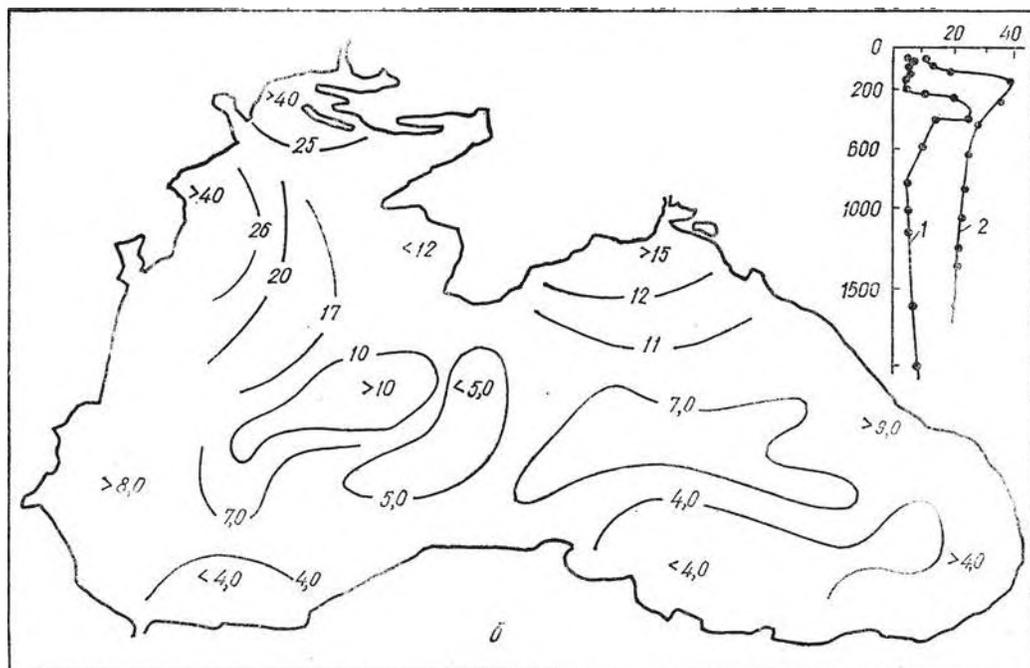
Гидрохимическая структура вод морского бассейна, связанная с наличием как окислительной, так и восстановительной обстановок, определяет особенности вертикального распределения и переноса растворенных и взвешенных элементов, которые отличаются от распределения в океане [269, 125] (рис. 14).

В восстановительных условиях железо переходит в двухвалентное, более подвижное со-

стояние и под влиянием адвекционно-диффузионного процесса мигрирует вверх до контакта с кислородной зоной. Здесь оно окисляется, вновь теряет подвижность и, в форме $Fe(OH)_3$, наряду с марганцем обогащает глубинный слой взвеси [176] выше восстановительной зоны. Железо в составе этой взвеси при погружении под действием гравитационных сил ниже слоя исчезновения кислорода

Таблица 20. Среднее содержание взвешенных железа, марганца и титана в воде Черного

Район, горизонт	Количество проб	Содержание взвеси, мг/л	Fe
Периферийная зона моря (ширина 20—35 км, 0 м)	19	2,2 (0,6—8,2)	55,4 (4,8—603,0)
То же, 1—10 м	4	0,37 (0,26—0,50)	12,32 (7,36—19,34)
То же, 10 м	6	0,44 (0,25—0,60)	1,17 (0,63—1,50)
То же, 40—100 м	22	0,32 (0,07—0,45)	0,70 (0,30—1,03)
Северо-западная часть, 0 м	11	4,3 (1,8—11,2)	1,7 (1,3—8,1)
Восточная часть, 0 м	11	1,8 (0,04—6,0)	7,0 (0,7—21,7)
Центральная часть:			
кислородная зона, 0 м	17	0,60 (Следы — 1,5)	20,6 (3,5—52,5)
То же, 0 м	6	3,4 (0,6—7,3)	0,4 (0,30—0,60)
То же, 0 м	6	0,30 (0,16—0,50)	1,69 (0,8—3,93)
То же, 40—150 м	21	0,12 (0,02—0,46)	2,44 (0,50—6,13)
То же, 40—150 м	12	0,70 (Следы — 1,8)	26,4 (3,2—55,2)
То же, 40—150 м	22	0,19 (0,05—0,36)	1,15 (0,23—2,80)
Сероводородная зона, 200—2100 м	15	1,7 (0,80—3,6)	55,0 (20,7—152,6)
То же, 175—2100 м	37	0,15 (0,04—0,17)	7,86 (1,55—69,4)
Среднее:			
Черное море (центральная часть, кислородная зона, 0—150 м)	84	0,57 (0,02—7,3)	9,0 (0,23—52,2)
Средиземное море	10	0,71 (0,53—1,15)	0,34



(—1 м):

показано распределение растворенного железа в поверхностной толще вод. На разрезе: Распределение

восстанавливается и растворится, образуя максимумы $Fe_{раств}$. Так как концентрация Fe^{2+} в восстановительной зоне водной толщи Черного моря на порядок выше, чем в окислительной, это создает условия для постоянно высокого градиента концентраций. Таким образом, частичная обратимость процессов массопереноса Fe в растворенной и взвешенной формах между окислительной и восстанови-

тельной зонами, а также постоянство высокого градиента концентраций обеспечивают стационарность наблюдаемого вертикального профиля железа.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ОСАДКАХ

Анализ распределения железа по площади Черного моря в поверхностном слое осадка выполнен М. А. Глаголевой [87]. В различных литологических разностях поверхностных осадков по приведенным ею данным отмечаются следующие концентрации Fe (%): в ракушечниках и песках с ракушей в натуральном сухом осадке — 1,18, в пересчете на бескарбонатное вещество — 3,29, относительная концентрация составляет — 0,95; в песках — 2,72; 3,47; 0 соответственно; в алевритах и алевропелютах — 3,25; 3,84 и 1,14; в глинистых илах — 3,68; 4,50 и 1,30; в глинисто-известковых илах — 2,65; 4,40 и 1,27; в известково-глинистых илах — 1,91; 4,42 и 1,27. Построенные М. А. Глаголевой схематические карты распределения железа в натуральном осадке Черного моря (рис. 16) и в бескарбонатном веществе осадка (рис. 17) дают общее представление о распределении элемента, не затрагивая форм его нахождения и происходящих превращений.

Распределение железа в осадках по разрезу исследовано И. М. Страховым [223]. В совре-

моря, мкг/л

Мп	T'	Литературный источник
—	3,3 (0,1—45,0)	[124]
0,25 (0,03—0,57)	—	[289]
1,13 (0,29—1,70)	0,86 (0,29—1,2)	—
0,38 (0,05—0,75)	0,92 (0,25—1,4)	—
0,60 (0,10—2,3)	—	[172]
0,40 (0,10—1,2)	—	[172]
0,37 (0,20—0,50)	0,70 (0,10—3,8)	[124]
0,20 (0,04—0,40)	—	[172]
0,58 (0,22—1,80)	0,79 (0,40—1,10)	—
2,92 (0,01—18,75)	—	[289]
0,60 (Следы — 2,1)	0,55 (0,10—2,1)	[124]
0,62 (0,10—1,83)	0,94 (0,30—1,4)	—
0,60 (0,10—1,30)	2,0 (0,30—4,8)	[124]
5,33 (0,02—57,9)	—	[289]
1,11 (0,01—18,75)	0,77 (0,10—3,8)	—
0,06	—	[172]

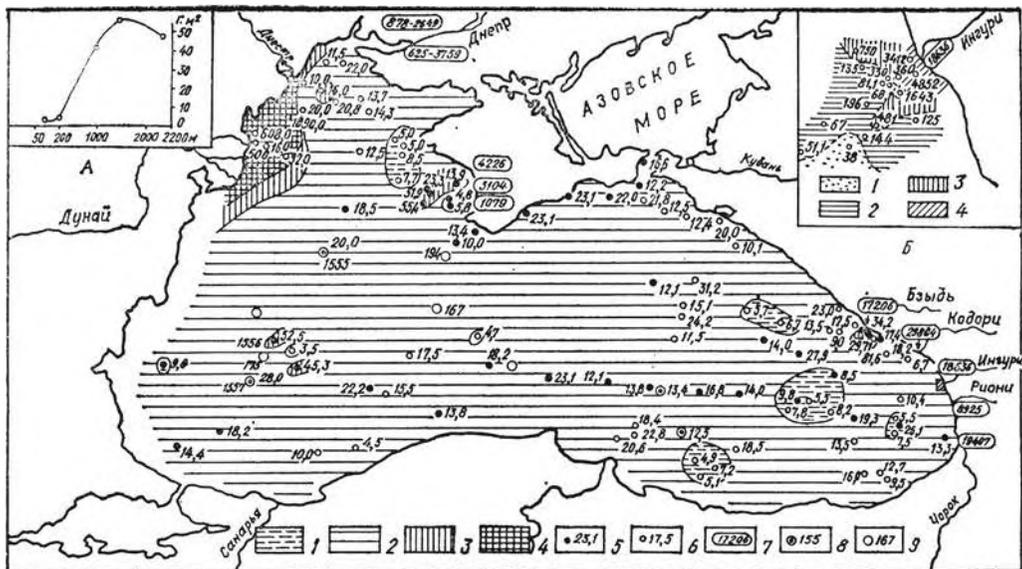


Рис. 15. Концентрация взвешенного Fe в верхнем слое (0—1 м) вод Черного моря [124], мкг/л:

1 — < 10; 2 — 10—30; 3 — 30—50; 4 — > 50; 5 — местоположение проб и фактическая концентрация; пробы собраны в сентябре 1966 г.; 6 — то же; пробы собраны в июне 1971 г.; 7 — фактическая концентрация в устьевых частях рек; 8 — станции с данными о распределении Fe по вертикали; 9 — станции, изученные В. В. Моквельской. На врезках: А — зависимость абсолютных масс Fe (г/м³) от глубины моря. Б — концентрация взвешенного Fe в приустьевом участке р. Ингура (мкг/л): 1 — < 50; 2 — 50—200; 3 — 200—1000; 4 — > 1000

менных черноморских осадках глинисто-известковые илы содержат 4,40% Fe (в пересчете на бескарбонатное вещество), известково-глинистые — 4,42%; среднее арифметическое для современного горизонта составляет 4,4%. В осадках древнечерноморского горизонта глинистые илы ($C_{орг} < 5\%$) содержат 4,55% Fe (в пересчете на бескарбонатное вещество), сапропелевые илы ($C_{орг} > 5\%$) — 3,95%; среднее арифметическое — 4,3%. В новозвксисском горизонте среднее арифметическое для илов составляет 5,53% Fe (в пересчете на бескарбонатное вещество). Как видим, среднее содержание Fe в современном и древнечерноморском горизонтах не изменяется (4,4%) и только в новозвксисском слегка повышается (5,5%). Изучая формы железа в отложениях Черного моря, Н. М. Страхов [218]

выявил последовательное нарастание редуцированности железа по мере увеличения глубины воды. Соотношение роли адсорбционной сероводородной воды и диagenетических процессов в редуцировании железа следующее (%): в кислородной зоне сероводородная зона — 0; диagenез — 100; в верхних 100 м сероводородной зоны соответственно 5 и 95; на глубине 700 м сероводородной зоны — 11 и 89; на глубине 1450 м сероводородной зоны — 20 и 80. Таким образом, часть железа при прохождении через сероводородную зону редуцируется, переходя в закисную форму.

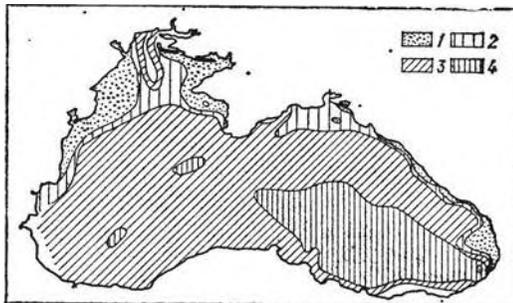
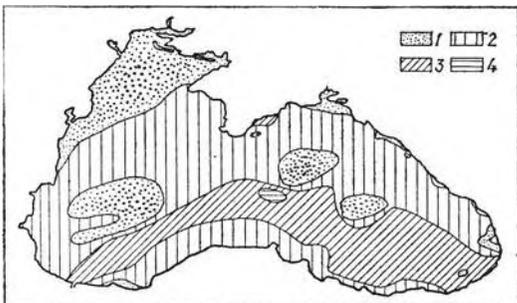
Поведение железа на стадии выпадения в осадок, при седиментогенезе и диagenезе, превращения различных форм железа исследовали многие авторы [119, 231, 12, 243], однако основные работы по этому вопросу провели

Рис. 16. Распределение железа в натуральном осадке Черного моря [87], %:

1 — < 2; 2 — 2—4; 3 — 4—5; 4 — > 5

Рис. 17. Распределение железа в бескарбонатном веществе осадка Черного моря, [87] %:

1 — < 3; 2 — 3—4; 3 — 4—5; 4 — > 5



Н. М. Страхов [217, 218, 221—223] и И. И. Волков [76, 68, 70]. Рассматривая значение сероводородного заражения наддонной воды для аутигенного минералообразования, Н. М. Страхов [221] установил, что в отложениях глубоководной зоны Черного моря присутствует не только сульфидное железо, но и другие его формы — лептохлорит-карбонатное, а иногда даже окисное железо. По его данным, содержание сульфидного железа в илах сероводородной зоны достигает 71% (от реакционно-способного), обычно всего 27—40%. И даже в илах наиболее глубоких частей Черного моря Fe^{2+} никогда не бывает единственной аутигенно-мипералогической формой железа. И. И. Волков [70], анализируя формы в пути взаимопревращения сульфидов железа в осадках Черного моря, указывает, что вследствие реакции H_2S с подвижными формами аккисного железа в осадках образуется коллоидная форма сернистого железа — гидротроилит. В ходе диагенеза при взаимодействии со свободной серой гидротроилит переходит в дисульфид железа (аврит, марказит). В осадках, где свободный H_2S отсутствует и количество свободной серы недостаточно для пиритизации гидротроилита, последний накапливается, приводя к образованию черных илов. В этих условиях при взаимодействии гидротроилита со свободной серой образуется мельниковит-гель, переходящий затем при потере воды в мельниковит. Рассматривая распределение железа в осадках Черного моря, необходимо также упомянуть о современном накоплении железомарганцевых конкреций в акватории Каламитского залива [255].

Таким образом, железо в осадках Черного моря находится в виде пирита (марказита) гидротроилита, мельниковит-геля, мельниковита и лептохлорита. В зависимости от кислородной или сероводородной зоны обитания осадков, от интенсивности процесса восстановления сульфатов и количества свободного сероводорода различны как формы существования железа, так и пути и конечные продукты их превращений в донных осадках Черного моря.

ТИТАН

ТИТАН В МОРСКОЙ ВОДЕ И ВЗВЕСИ

Распределение титана в воде Черного моря изучено недостаточно (табл. 20). По данным Л. И. Беляева [44, 45], концентрация титана в фильтрованной воде поверхностного слоя составляет от 1,3 до 2,6 мкг/л, а на глубине 1500 м — 2 мкг/л. По Г. М. Когану [137] и

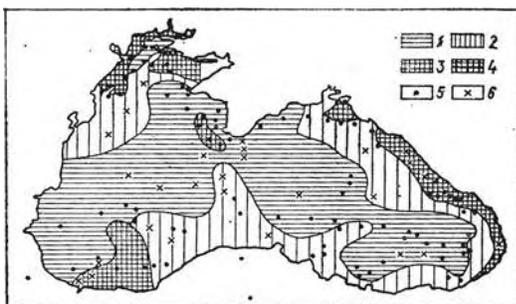
З. А. Випоградовой, Г. М. Когану [65] — 0,2—0,8 мкг/л в поверхностной воде. Л. И. Беляев и Е. И. Овсяный [47] при изучении распределения титана в воде Черного моря разделяли его на взвешенный, растворенный органический и неорганический. Взвешенное вещество отделялось фильтрацией проб морской воды через мембранный фильтр с диаметром пор 0,3 мкм. Растворенное органическое вещество извлекалось из профильтрованной воды экстракцией с хлороформом. Общее содержание титана определялось как сумма его содержаний во взвеси и в фильтрованной воде. В результате были получены следующие данные (мкг/л): общее содержание титана — 1,43, во взвеси — 0,13 (9,1% от общего), растворенного органического — 0,21 (14,7%), растворенного неорганического 1,09 (76,2%). Таким образом, около 90% всего титана в Черном море находится в растворе и 85% этого количества — в неорганической форме. Основная химическая форма титана в растворе, как будет показано в гл. V, — $Ti(OH)_2^0$.

Распределение титана по глубине в Черном море вообще равномерно. При довольно большом разбросе значений средняя концентрация титана во всей толще вод колеблется в пределах 1—2 мкг/л.

Содержание взвешенного титана в водах Черного моря изучали Е. М. Емельянов, Э. С. Тримонис, К. М. Шимкус [123, 124]. В поверхностном слое черноморской воды во взвеси содержится от следов до 1% титана. Максимальное содержание отмечено в прибрежной зоне, минимальное — в водах халистатических областей. Содержание титана во взвеси уменьшается от терригенного типа к органическому. Повышенное содержание титана приурочено к приустьевым участкам и прибрежным водам горных областей водосбора, что свидетельствует о тесной связи его с терригенным обломочным материалом. На рис. 18 представлена карта-схема распределе-

Рис. 18. Концентрация взвешенного титана в поверхностном слое вод Черного моря, мкг/л:

1 — 0,1—0,5; 2 — 0,5—1,0; 3 — 1,0—3,0; 4 — > 3,0; 5 — данные Е. М. Емельянова и др. [124]; 6 — наши данные



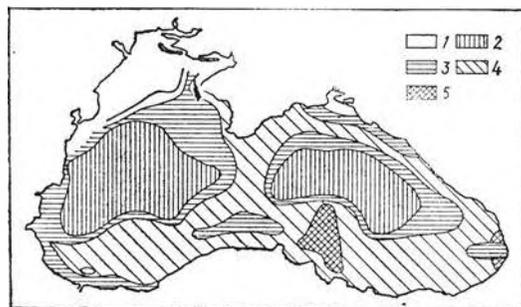
пия абсолютных масс концентраций взвешенного титана в поверхностном слое (0—1 м) вод Черного моря. В основу построения карты легли данные Е. М. Емельянова и других [124] по 81 станции, дополненные вашими данными. Несмотря на различные методы анализа титана, наши результаты хорошо совпадают с результатами Е. М. Емельянова и др., что свидетельствует о достоверности данных по распределению взвешенного титана.

Содержание титана во взвеси толщи вод глубоководной зоны составляет по всей глубине примерно 0,1—15%. Минимальное содержание почти всегда наблюдается в слое 50—100 м, где концентрация титана во взвеси составляет ~0,05%. По данным Е. М. Емельянова [124], в воде Черного моря содержится всего 958,7 тыс. т. взвешенного титана, а средний модуль аккумуляции его на дне составляет 2,28 т/км² в год.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА В ОСАДКАХ

Анализ распределения титана в поверхностном слое дольных осадков Черного моря провел М. Ф. Филиппчук. По его данным концентрация титана в верхнем слое дольных осадков колеблется от 0,08 до 0,96% TiO_2 в расчете на натуральное вещество. Самое высокое содержание отмечается в алевроитовых илах (в среднем 0,77%), в песках и глинистых илах оно уменьшается до 0,67—0,68%, в ракушке с примесью карбоната содержится всего 0,32% TiO_2 , в глинистых илах с повышенным карбонатистости на 20% содержание TiO_2 пропорционально падает в среднем на 0,1—0,2%. Поскольку карбонаты являются разбавителем титана, который геохимически с ними не связан, то при пересчете на бескарбонатное вещество концентрация титана значительно возрастает, составляя в алевроитовых илах в среднем 0,89% TiO_2 .

Рис. 19. Распределение Ti в верхнем слое осадков Черного моря (TiO_2 в пересчете на натуральное вещество) (по М. Ф. Филиппчуку), %: 1 — < 0,20; 2 — 0,20—0,40; 3 — 0,40—0,60; 4 — 0,60—0,80; 5 — > 0,80

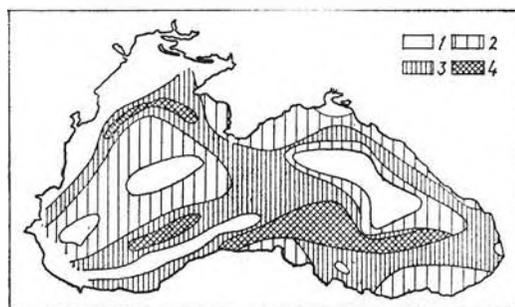


В песках в среднем содержится 0,43% Ti ; в алевроитах — 0,49; в глинистых илах — 0,48; в глинисто-известковых илах ($CaCO_3 = 30—50\%$) — 0,42; в известково-глинистых илах ($CaCO_3 > 50\%$) — 0,45% Ti в расчете на бескарбонатное вещество.

Картина распределения титана по площади моря в натуральном осадке и в пересчете на бескарбонатное вещество представлена на рис. 19, 20. На схеме распределения титана в натуральном веществе выделено пять зон. Зоны с минимальным содержанием (<0,20% TiO_2) протягиваются узкой полосой в районе Керченского пролива и более широкой — в мелководной северо-западной части, где отложения представлены глинистыми илами со значительной примесью карбонатов. В центральных частях моря, где залегают высокодисперсные известково-глинистые илы, находятся зоны низких содержаний TiO_2 (0,20—0,40%). Эти зоны граничат по периферии с переходной областью, концентрация в которой составляет 0,40—0,60%. Зоны высоких содержаний TiO_2 (0,60—0,80%) проходят по периметру Черного моря, растянувшись у Малоазиатского побережья. В юго-восточной части моря находится область максимального содержания титана (>0,80%).

Картина распределения титана в осадках в пересчете на бескарбонатное вещество наглядно демонстрирует связь титана с отдельными участками побережья — активными источниками питания (например, область, притыкающаяся к устьям рек Риони и Чорох) — и ее согласованность со схемой течений. Повышенные концентрации титана располагаются в зонах халистаз, повышенные — по периферии бассейна. Своеобразная картина распределения содержания титана в бескарбонатном веществе осадка определяется его малой геохимической подвижностью, отсутствием растворенной фазы в речном выносе и тяготением к более крупной фракции взвешенного вещества.

Рис. 20. Распределение TiO_2 в осадках Черного моря (в пересчете на бескарбонатное вещество) [224], %: 1 — < 0,7; 2 — 0,7—0,8; 3 — 0,8—0,9; 4 — > 0,9



МАРГАНЕЦ

МАРГАНЕЦ В МОРСКОЙ ВОДЕ И ВЗВЕСИ

В отличие от железа для растворенного марганца в открытых водоемах кислородной зоны отмечается более однородное распределение при характерных низких значениях концентрации (0,5—2,0 мкг/л). Однако, как видно из рис. 21, общие черты распределения на акватории моря сходны с распределением железа: содержание $Mn_{раств}$ уменьшается от периферии к центральной части моря, а максимальные концентрации наблюдаются в приустевых районах [180].

Приуроченность максимальных концентраций марганца к устьевым районам отмечается и для взвешенного марганца (табл. 20). Особенно высокие концентрации $Mn_{взв}$ наблюдаются в устьевых районах тех рек, впасть которых наиболее обогащена этим элементом. Но такие концентрации сохраняются лишь в узколокализованной прибрежной зоне, на расстоянии 5—10 км от устья [124], так как основная масса взвешенного и значительная доля растворенного марганца удаляются из водной толщи при коагуляции и осаждении в зоне контакта речных вод с морскими и не достигают открытого моря. В открытых областях моря отмечаются наиболее низкие концентрации взвешенного марганца и для поверхностных вод (0—1 м) колебания составляют 0,04—1,8 мкг/л (см. табл. 20).

Вертикальное распределение растворенного и взвешенного марганца в водной толще обусловлено, подобно другим элементам, спецификой гидрофизического и гидрохимического режимов бассейна (рис. 21). Наиболее характерными особенностями вертикального распределения является наличие выраженных максимумов содержания в верхней части сероводородной зоны. При этом локализация пиков различна: если максимум взвешенного марганца располагается на 30—50 м выше нулевой изоксигены, то максимум растворенного — в промежуточной зоне вблизи (несколько выше и ниже) слоя кислородного нуля [269]. После промежуточной зоны концентрация $Mn_{раств}$ уменьшается, и ниже горизонта 750 м его содержание колеблется незначительно.

Существование марганца в восстановительной среде в растворенной форме в виде Mn^{2+} [207] приводит к его накоплению в водной толще сероводородной зоны в количествах, превышающих концентрации в кислородной зоне и океанских водах на 2—3 порядка. Из сероводородной зоны растворенный марганец при участии адвекционно-диффузионных процес-

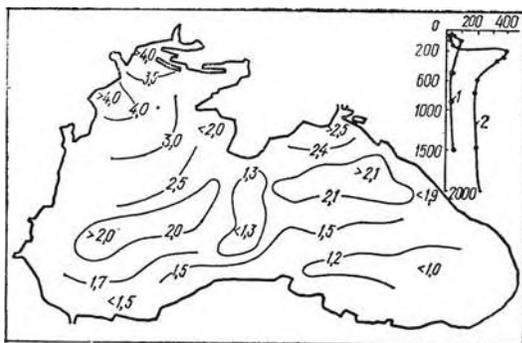


Рис. 21. Распределение растворенного марганца на поверхности акватории Черного моря (для слоя 0—1 м).

На врезке: распределение марганца по вертикали, мкг/л: 1 — растворенный, 2 — взвешенный

сов мигрирует вверх до контакта с кислородной зоной. Здесь марганец, окисляясь, теряет подвижность и формируется в виде глубинного слоя взвеси частиц MnO_2 .

Расчетные данные, выполненные по уравнению окислительно-восстановительной системы для марганца [184, 207]

$$Eh = E_0^1 - 0,029 \lg [Mn^{2+}] + 0,058 \sqrt{\mu} - 0,116pH$$

указывают на возможность существования высоких концентраций Mn^{2+} еще до достижения восстановительной обстановки в промежуточной зоне. Так, при концентрации $Mn^{2+} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л (54,0 мкг/л) и pH 8,0 Eh составляет около +250 мВ.

Следовательно, в системе $Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{4+}$ марганец в растворенном (двухвалентном) состоянии может присутствовать не только в собственно сероводородной зоне, но и в промежуточной, содержащей кислород. Очевидно, что эти факторы среды, наряду с особенностями плотностной структуры вод и адвекционно-диффузионного механизма переноса вещества [125], и определяют то своеобразие экстремальных концентраций взвешенного и растворенного марганца, которое наблюдается в водной толще Черного моря.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА В ОСАДКАХ

Распределение марганца в поверхностном слое донных осадков Черного моря изучала М. А. Глаголева [87]. Проанализированный ею материал (180 дночерпательных проб) вполне представительный. Концентрация марганца в различных литологических разностях составляет (% в натуральном осадке): в ракушечниках (и песках с ракушей) — 0,032; в песках — 0,060; в алевритах (и алевропелитах) — 0,066;

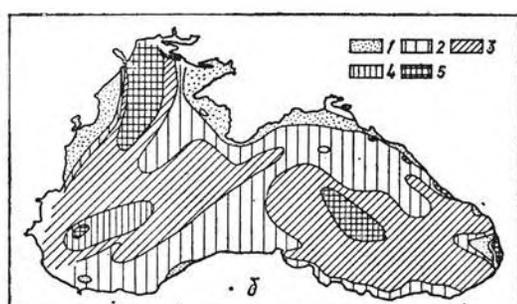
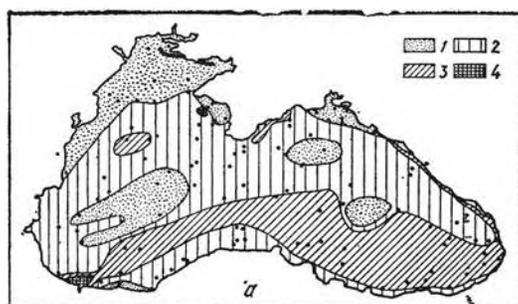


Рис. 22. Распределение марганца в верхнем слое осадков Черного моря [87], %.

а — в натуральном осадке: 1 — $< 0,04$; 2 — $0,04-0,06$; 3 — $0,06-0,10$; 4 — $> 0,10$; б — в бескарбонатном веществе осадки: 1 — $< 0,05$; 2 — $0,05-0,075$; 3 — $0,075-0,09$; 4 — $0,09-0,10$; 5 — $> 0,10$

в глинистых илах — 0,055; в глинисто-известковых илах — 0,045; в известково-глинистых илах — 0,036; при пересчете на бескарбонатное вещество — 0,144; 0,070; 0,070; 0,071; 0,077 и 0,080 соответственно. Относительные концентрации Mn в ракушечниках и песках с ракушей — 2,00; в песках — 1,00; алевроитах — 1,00; глинистых илах — 1,00, глинисто-известковых илах — 1,10 и известково-глинистых илах — 1,13. Картина площадного распределения Mn в осадках показана на рис. 22.

Рассматривая распределение марганца в разрезе черноморских осадков, Н. М. Страхов [223] выяснил такие геохимические изменения произошли с Mn в придонной воде и глубоководных осадках вследствие прорыва средиземноморских вод в новозаксинский бассейн. Среднее содержание Mn в разрезе голоценовых отложений Черного моря распределяется следующим образом (% в пересчете на бескарбонатное вещество): в современных черноморских отложениях в глинисто-известковых и известково-глинистых илах — 0,08; в древнечерноморском горизонте в глинистых илах ($C_{орг} < 5\%$) — 0,04; в сапропелевых ($C_{орг} > 5\%$) — 0,07, среднее арифметическое —

0,06; в новозаксинском горизонте в илах среднее арифметическое — 0,08. Следовательно, для марганца отмечается уменьшение содержания в древнечерноморских отложениях по сравнению с новозаксинскими и современными.

Ранее было показано, что растворенный марганец накапливается в сероводородной зоне Черного моря. По подсчетам Б. А. Скопинцева и Т. П. Поповой, в сероводородной зоне Черного моря содержится около 100 млн. т Mn, что соответствует крупному марганцевому месторождению с запасами порядка 400 млн. т при содержании 25% Mn. Избыток содержания марганца в глубоких горизонтах черноморской воды является результатом длительного накопления его с начала древнечерноморского времени. Марганец, переходивший в относительно растворимый сульфид, накапливался в морской воде в древнечерноморское время и потому несколько убывал в древнечерноморских осадках. Лишь после того, как содержание Mn в воде достигло к концу древнечерноморского времени насыщения, марганец перестал далее накапливаться в придонной воде, а его содержание в современных осадках повысилось до новозаксинских.

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ЧЕРНОМОРСКОЙ ВОДЕ

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ЧЕРНОМОРСКОЙ ВОДЕ

Выяснение механизма дифференциации микроэлементов по площади и глубине водоема в воде и осадках невозможно без знания форм их миграции. Основное внимание уделено растворенным формам нахождения микроэлементов и способности их к образованию твердой фазы в различных условиях, характерных для Черного моря. По нашему мнению, именно химическая форма нахождения элементов в растворе определяет их отношения со взвесью и живыми организмами. Соотношение между взвешенной и растворенной частями микроэлементов, а также некоторые вопросы их взаимодействия с живыми организмами будут рассмотрены в следующих разделах. Однако здесь мы коснемся некоторых проблем сорбции и соосаждения, как процессов, приводящих к образованию твердой фазы микроэлементов. Данные этого раздела будут полезны нам также при обсуждении диагенетических процессов с участием микроэлементов в черноморских отложениях.

При расчетах соотношения форм нахождения микроэлементов в черноморской воде использованы константы устойчивости различных комплексов [286, 174, 61], концентрации основных компонентов черноморской воды [207] и коэффициенты активности по Дебаю одно-, двух-, трех- и четырехзарядных ионов в черноморской воде, равные $10^{-0,18}$, $10^{-0,71}$, $10^{-1,52}$ и $10^{-2,90}$ соответственно [38, 33]. Ко-

эффициенты активности для макрокомпонентов пересчитаны с учетом комплексообразования [17].

Система уравнений выведена на основании баланса для каждого аниона и катиона и уравнений, связывающих концентрацию соединений с их константой устойчивости. Система имеет следующий окончательный вид:

$$1 = x_i \left(1 + \sum_{j>1}^i x_i^{(a-1)} y_j^b [\text{Me}_i]^{a-1} [\bar{A}_j]^b K_{i-j}^1 \right),$$

$$\dots$$

$$1 = y_j \left(1 + \sum_{i=1}^M x_i^a y_j^{b-1} [\text{Me}_i]^a [\bar{A}_j]^{b-1} K_{i-j}^1 \right),$$

где $x_i = \frac{[\text{Me}_i^{a+}]}{[\text{Me}_i]}$, $y_j = \frac{[\bar{A}_j^m-]}{[\bar{A}_j]}$.

Пользуясь этими уравнениями, вычислили, что в черноморской воде Ca, Mg, SO₄, CO₃, HCO₃ находятся в свободном виде на 92, 90, 70, 23, 86% соответственно, а их истинные коэффициенты активности равны $10^{-0,75}$, $10^{-0,76}$, $10^{-0,87}$, $10^{-1,35}$, $10^{-0,25}$. При нахождении концентрационных констант устойчивости комплексов изучаемых микроэлементов с основными анионами использованы эти коэффициенты активности.

Содержание каждого соединения, образуемого в морской воде данным микроэлементом, в растворе можно найти, решая совместно уравнение баланса с уравнениями различных равновесий этого микроэлемента. Подобный расчет проделан нами для многих элементов в работе [33]. Например, для условий кисло-

родной зоны Черного моря уравнение баланса меди будет выглядеть следующим образом:

$$C_{Cu} = [Cu^{2+}] + [CuCO_3^0] + [CuHCO_3^+] + [CuOH^+] + [Cu(OH)_2^0] + [CuSO_4^0] + [CuCl] + [CuCl^0] + [CuCl_2^-],$$

$$C_{Cu} = [Cu^{2+}] \left(1 + [CO_3^{2-}] \frac{1}{K_1} + [HCO_3^-] \frac{1}{K_2} + [OH^-] \frac{1}{K_2} + [OH^-]^2 \times \right.$$

$$\times \frac{1}{K_4} + [SO_4^{2-}] \frac{1}{K_5} + [Cl^-] \frac{1}{K_6} + [Cl^-]^2 \frac{1}{K_7} + [Cl^-]^3 \frac{1}{K_8} \left. \right),$$

где K_1, K_2, \dots, K_8 — констанционные константы нестойкости соединений $CuCO_3^0$, $CuHCO_3^+$ и т. д. соответственно. Отсюда находим концентрацию $[Cu^{2+}]$, а затем концентрации остальных форм и их доли от общей концентрации меди. Аналогично решается уравнение баланса для других микроэлементов. Результаты расчета при $[Cl^-] = 11\%$, $[SO_4^{2-}] = 1,5^{0/00}$, $Alk_{карб} = 3,3$ мг · экв/л представлены в табл. 21. При расчетах учитывались многие комплексы металлов, однако в таблице отражены только преобладающие формы.

При изучении форм нахождения микроэлементов в морской воде значительное место отводится комплексам металлов с органическим веществом [193, 103]. При исследованиях по экстрагированию металлов хлороформом из морской воды установлено, что в общем количестве растворенных микроэлементов значительная доля представлена органо-минеральными формами [287, 110, 47]. Однако результаты термодинамических расчетов, а также опытов по растворению металлов в реальных системах не подтверждают эти выводы [273, 266, 292]. Расчетным путем было установлено, что образование комплексов меди и цинка с аминокислотами в черноморской воде маловероятно [32, 38]. Попробуем оценить возможность образования металлорганических комплексов некоторых элементов в воде кислородной зоны Черного моря. Для этого выберем наиболее часто рассматриваемые элементы — железо, медь, цинк, марганец. В полном состоянии их доля от общей концентрации в черноморской воде составляет 10^{-14} ; 0,008; 0,2 и 0,6 соответственно. Концентрацию растворенного органического вещества при средней относительной молекулярной массе около 1000 примем равной 10^{-6} моль/л. Средние константы устойчивости для выбранных металлов

с различными органическими лигандами можно принять: для железа — 10^{14} , меди — 10^7 , цинка — 10^5 , марганца — 10^5 [286, 161, 232]. Надо заметить, что с учетом коэффициентов активности значения этих констант должны уменьшиться. Используя приведенные данные, рассчитаем долю металла, связанного в органический комплекс:

$$\alpha_{MeL} = \alpha_{Me} \cdot n \cdot [L] \cdot K,$$

где $[L]$ — концентрация органического вещества, K — константа устойчивости. Получаем: $\alpha_{FeL} = 10^{-6}$; $\alpha_{CuL} = 0,08$; $\alpha_{ZnL} = 0,02$; $\alpha_{MnL} = 0,06$.

Таким образом, даже при условии завышения констант устойчивости, доля микроэлементов, связанных в органические комплексы, составит единицы процентов от общей концентрации микроэлементов в растворе. На самом деле константы устойчивости выбранных металлов с растворенным органическим веществом, видимо, значительно меньше: для меди, цинка и марганца равны $10^{3,08}$, $10^{3,37}$ и $10^{2,36}$ соответственно [292, 293]. Следовательно, образование металлорганических комплексов химическим путем в морской воде вряд ли возможно. Однако это не исключает их появления в результате биологических процессов, но даже и в этом случае процессы минерализации в конечном итоге должны преобразовать органические комплексы в неорганические. Поэтому наиболее высокий процент металлов, связанных в органические комплексы, наблюдается в зоне фотосинтеза [103, 110, 99]. Приведенная нами оценка конечно очень груба, но в достаточной степени отражает вероятность образования органических комплексов металлов в море.

Многие исследователи [103, 207] на органические комплексы ссылаются при объяснении более высоких наблюдаемых концентраций микроэлементов, чем это разрешается растворимостью их труднорастворимых соединений. Надо учесть, что расчет содержания металла в морской воде по произведению растворимости показывает возможную концентрацию лишь свободного иона Me^{n+} , которая часто составляет весьма малую часть общей концентрации металла в растворе (табл. 21). Например, концентрация железа, рассчитанная по произведению растворимости $Fe(OH)_3$ в черноморской воде при pH 8,2 равна $5,6 \cdot 10^{-11}$ мкг/л. Так как это значение составляет $10^{-3,2}\%$ от общей концентрации, то в черноморской воде может содержаться примерно 9 мкг/л растворенного железа. Подобные расчеты для алюминия показывают, что его концентрация в черноморской воде может достигать 12 мкг/л. Полученные значения

Таблица 21. Соотношение между растворенными неорганическими формами микроэлементов в воде кислородной зоны Червого моря (в % от общей концентрации)

Форма	pH					
	7,0	7,2	8,0	8,2	8,4	9,0
Fe ³⁺	10 ^{-5,5}	10 ^{-8,5}	10 ^{-8,6}	10 ^{-9,2}	10 ^{-9,8}	10 ^{-11,6}
Fe(OH) ₃ ⁰	100	100	99,8	99,4	99	96
Fe(OH) ₄ ⁻	<0,1	<0,1	0,2	0,6	1,0	4,0
Al ³⁺	0,14	10 ^{-2,6}	10 ^{-3,3}	10 ^{-4,1}	10 ^{-4,8}	10 ^{-7,2}
AlOH ²⁺	3,5	0,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Al(OH) ₂ ⁺	1,8	1,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Al(OH) ₃ ⁰	82	44	35	28	22	15
Al(OH) ₄ ⁻	5,4	54,3	65	72	78	85
AlF _n ³⁻ⁿ	7,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cr ³⁺	0,3	10 ^{-2,5}	—	10 ^{-3,6}	10 ^{-4,2}	10 ^{-6,2}
Cr(OH) ²⁺	31	2,6	—	0,5	0,2	0,1
Cr(OH) ₂ ⁺	49	26,5	—	12,3	7,7	0,7
Cr(OH) ₃ ⁰	19,4	67,5	—	77,4	77	56
Cr(OH) ₄ ⁻	0,1	3,4	—	9,8	15,1	43,4
CrF ²⁺	0,2	<0,1	—	<0,1	<0,1	<0,1
Zr ⁴⁺	10 ^{-21,6}	—	10 ^{-25,6}	—	—	10 ^{-29,6}
Zr(OH) ₄ ⁰	100	100	100	100	100	99,6
Zr(OH) ₅ ⁻	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,4
Ti ⁴⁺	10 ⁻²⁶	10 ^{-29,2}	10 ⁻³⁰	—	—	10 ⁻³⁴
Ti(OH) ₄ ⁰	100	100	100	100	100	100
Cu ²⁺	31	4,1	1,9	0,8	0,4	0,03
CuOH ⁺	1,9	2,3	1,1	0,8	0,6	0,1
Cu(OH) ₂ ⁰	12,3	64,5	78	85	92	98
CuHCO ₃ ⁺	17	2,1	0,7	<0,1	<0,1	<0,1
CuCO ₃ ⁰	32,2	25,6	18	13,3	7,5	1,9
CuSO ₄ ⁰	3,3	0,4	0,2	0,1	<0,1	<0,1
CuCl _n ²⁻ⁿ	2,3	0,3	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Zn ²⁺	77,5	50	34,5	19,5	9,3	1,1
Zn(OH) ₂ ⁰	1,1	28,6	48	68	83	97,5
ZnHCO ₃ ⁺	8,3	5	3,2	1,8	0,8	0,1
ZnCO ₃ ⁰	2,5	9,5	9,8	8,5	5,9	1,2
ZnSO ₄ ⁰	7,5	4,5	3,2	1,9	0,9	0,1
ZnCl _n ²⁻ⁿ	3,1	2,4	1,3	0,7	0,3	<0,1
Ni ²⁺	55,5	33	26,3	20,5	15,2	7,6
NiHCO ₃ ⁺	19	10,5	8	6,1	4,1	1,1
NiCO ₃ ⁰	13,8	49,4	60	68,8	77	89
NiSO ₄ ⁰	11,7	7	5,5	4,2	3,3	1,6
NiOH ⁺	<0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,7
Co ²⁺	68,8	51,3	43,6	35,5	27,5	9,6
CoOH ⁺	<0,1	<0,1	0,2	0,4	0,5	1,0
Co(OH) ₂ ⁰	<0,1	0,9	1,8	4	7,8	42,5
CoHCO ₃ ⁺	14,8	10,2	8,3	6,5	5,1	0,9
CoCO ₃ ⁰	6,3	29,8	39,6	48,2	55	44,6
CoSO ₄ ⁰	10,1	7,8	6,6	5,4	4,1	1,4

Форма	pH					
	7,0	7,8	8,0	8,2	8,4	8,6
Sn^{2+}	10^{-4}	$10^{-5,6}$	10^{-6}	$10^{-6,4}$	$10^{-6,8}$	$10^{-8,1}$
SnOH^+	7,8	0,4	0,2	0,1	0,1	<0,1
$\text{Sn}(\text{OH})_2^0$	91,4	97	95,5	93,5	89	69,2
$\text{Sn}(\text{OH})_3^-$	0,8	2,6	4,3	6,4	10,9	30,8
Be^{2+}	44,5	6,8	3,4	1,6	0,7	0,05
BeOH^+	36,8	36,3	28,8	20,9	14,5	4,1
$\text{Be}(\text{OH})_2^0$	9,0	53,7	66,4	76,7	85,1	95,6
BeHCO_3^+	3,8	1,0	0,4	0,1	<0,1	<0,1
BeCO_3^0	1,1	1,0	0,7	0,5	0,3	0,2
BeSO_4^0	4,8	1,2	0,3	0,2	0,1	<0,1
Pb^{2+}	10,9	4,7	3,5	2,5	1,8	0,8
PbOH^+	0,3	0,9	1,1	1,3	1,4	2,3
$\text{Pb}(\text{OH})_2^0$	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,4
PbHCO_3^+	4,5	1,9	1,4	1,0	0,5	0,2
PbCO_3^0	25	66,4	75	81,5	86,7	91,2
PbCl_n^{2-n}	57	25,2	20,3	13,2	9,2	3,9
PbSO_4^0	2,3	0,9	0,7	0,5	0,4	0,2
Mn^{2+}	66,7	64,8	63,6	—	59,6	50,5
MnHCO_3^+	3,5	3,2	3,0	—	2,6	1,5
MnCO_3^0	0,7	3,6	5,4	—	11,6	24,5
MnSO_4^0	5,2	5,0	5,0	—	4,6	5,9
MnCl_n^{2-n}	23,9	23,5	23	—	20,6	19,5
Cd^{2+}	7,8	7,8	7,7	—	7,5	7,0
CdHCO_3^+	0,6	0,5	0,5	—	1,4	0,1
CdCO_3^0	0,2	1,5	2,1	—	4,7	10,9
CdSO_4^0	0,6	0,6	0,6	—	1,6	0,4
CdCl^+	48,4	49,3	48	—	46,3	43,7
CdCl_2^0	23,7	22,9	22,7	—	22,6	21,2
CdCl_3^-	7,3	7,2	7,2	—	7,0	6,5
CdCl_4^{2-}	11,4	11,2	11,2	—	11,9	10,2
UO_2^{2+}	10^{-3}	$10^{-5,4}$	$10^{-5,9}$	—	$10^{-6,9}$	10^{-7}
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	79,4	15	11	—	5	2
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	17,8	85	89	—	95	98
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)^0$	1,2	0,1	<0,1	—	<0,1	<0,1
MoO_4^{2-}	100	100	100	100	100	100
WO_4^{2-}	100	100	100	100	100	100

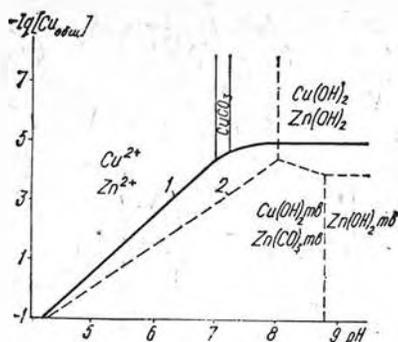


Рис. 23. Диаграмма $\lg [Cu_{общ}]$ — pH полей преобладания соединений меди (1) и цинка (2) в черноморской воде

примерно соответствуют сведениям о реальном содержании этих элементов в воде Червого моря.

Таким образом, как железо, так и алюминий находятся в воде кислородной зоны Червого моря на грани насыщения и могут образовывать собственную твердую фазу. Это относится и к некоторым другим элементам, например, титану и цирконию. Однако большинство микроэлементов находится в черноморской воде в концентрациях, далеких от насыщения. На диаграммах 23, 24 показаны поля преобладания меди и цинка в условиях кислородной зоны Червого моря. Методика построения диаграмм подробно изложена нами в работах [38, 129]. Рисунки наглядно демонстрируют, что медь и цинк способны образовывать собственную твердую фазу в черноморской воде только при концентрациях выше 10^{-5} М и 10^{-4} М соответственно. Значит концентрации меди и цинка в этих условиях могут достигать 640 и 2700 мкг/л соответственно, что значительно больше их реального содержания.

Такие же результаты были получены нами для никеля и кобальта в океанской воде [129] и Б. А. Скопичевым для ряда металлов в черноморской воде [207]. Причем данные расчетов Б. А. Скопичева несколько занижены, так как им не учитывалось образование комплексов металлов. Таким образом, нормально аэрируемая морская вода значительно недонасыщена многими микроэлементами по отношению к их труднорастворимым соединениям. Некоторые металлы, такие как железо, алюминий, титан, цирконий и другие в зависимости от условий могут находиться в морской воде либо на грани насыщения, либо в недонасыщенном состоянии. Поэтому в абиссальных частях морей и океанов наблюдается высокая подвижность, т. е. незначительная доля во взвеси многих микроэлементов, включая элементы гидролизаты [103]. Как мы убедились, для

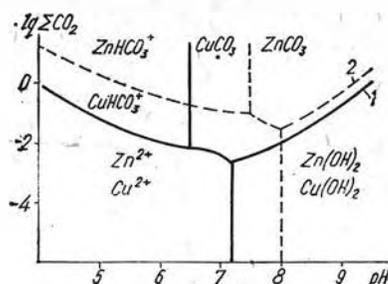


Рис. 24. Диаграмма $\lg \Sigma CO_2$ — pH полей преобладания соединений меди (1) и цинка (2) в черноморской воде

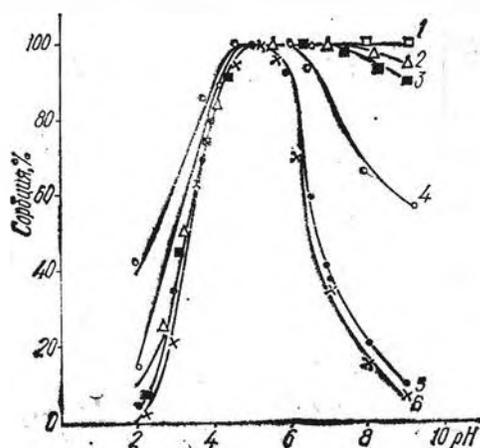
объяснения этого явления вовсе не обязательно привлекать органические комплексы. Значительную растворимость и подвижность металлов вполне достаточно обеспечивают неорганические лиганды. Для элементов гидролизатов таким лигандом в первую очередь является гидроксил-ион.

Общепризнанным в настоящее время фактором, контролирующим концентрацию микроэлементов в морской воде, является их сорбция на частицах взвеси, коллоидах и биоассимиляция. Знание механизма взаимодействия микроэлементов со взвесью необходимо для понимания процессов образования твердой фазы и выяснения подвижности микроэлементов в различных условиях. Кроме того, изучая сорбцию микроэлементов, можно установить формы их нахождения в морской воде [105].

Нами были проведены многочисленные опыты по сорбции и соосаждению микроэлементов из черноморской воды на различных природных сорбентах и их аналогах (рис. 25—28). Результаты этих исследований [34, 134,

Рис. 25. Соосаждение (1—5) и адсорбция (6) урана на TiO_2 из:

1 — дистиллированной; 2 — декарбонизированной морской воды; 3—6 — морской воды. [При условии: 3—4 = $80^\circ C$, 1—3, 5, 6 — 2,2 мг, 4 — 13 мг Ti]



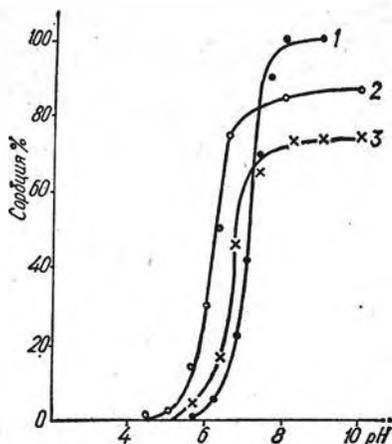


Рис. 26. Адсорбция меди на SiO_2 из:
1 — морской воды; 2 — дистиллята;
3 — раствора NaCl , 0,3 М

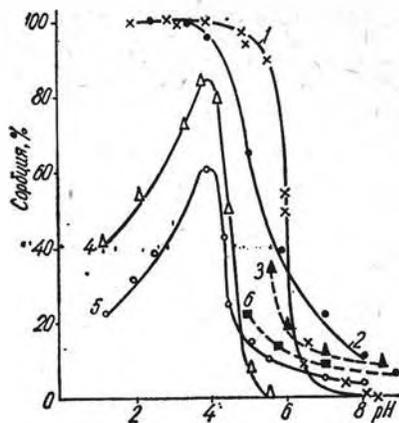


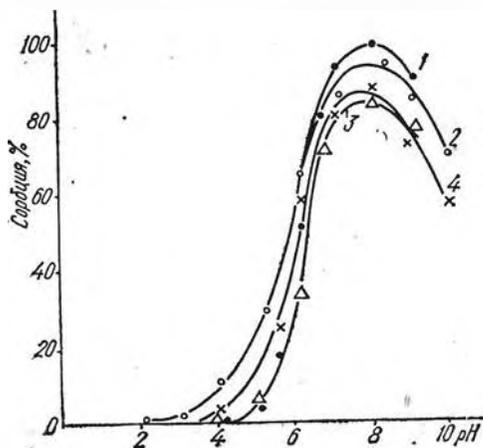
Рис. 28. Соосаждение молибдена с $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (1—3) и адсорбция на SiO_2 (4—6) из:
1, 4 — дистиллята; 2, 3 — морской воды;
5, 6 — раствора CaCl_2 , 0,01 М

35, 31] позволили установить ионообменный механизм сорбции микроэлементов. При ионном обмене на функциональных гидроксильных и аквагруппах взвесей сорбция и соосаждение микроэлементов сопровождаются эквивалентным выделением в раствор ионов H^+ и OH^- . К таким системам применимо соотношение, выведенное на основании закона действующих масс [118]

$$\lg \varepsilon = k + Z \text{pH}, \quad (1)$$

где ε — коэффициент распределения, Z — заряд сорбируемого иона, k — постоянная. Обработывая результаты сорбции в логарифмических координатах $\lg \varepsilon - \text{pH}$, можно вычислить заряд сорбируемого иона. Заряды урана, меди и цинка при сорбции на SiO_2 практически равны 2 [34], что подтверждает предположение об ионном обмене этих элементов. Однако приведенное уравнение опи-

Рис. 27. Соосаждение цинка с $\text{Ti}(\text{OH})_4$ из:
1 — морской воды; 2 — дистиллята; 3 — адсорбция на морской воды; 4 — раствора NaCl , 0,3 М



сывает сорбционный процесс только в чистых растворах и в ограниченной области значений pH. В морской воде процесс сорбции перестает подчиняться этому уравнению из-за комплексобразования и интенсивного гидролиза многих металлов вплоть до образования нейтральных гидроксокомплексов. Именно при тех значениях pH, при которых образуются нейтральные формы элементов, адсорбция достигает максимума и перестает зависеть от pH раствора.

Нетрудно заметить, что максимум соосаждения и адсорбции соответствует не только электронейтральности сорбируемого элемента, но и его наименьшей растворимости (рис. 25—28). Показанные на рисунках элементы при pH, соответствующих максимуму их сорбции, могли бы сами образовать твердую фазу, присутствуя в больших концентрациях, чем в наших опытах.

Необходимо отметить, что наши выводы о соответствии максимума сорбции электронейтральности и минимуму растворимости сорбируемого компонента, основанные на экспериментальных данных, совпадают с теоретическими положениями, выдвинутыми в работе [118]. Уравнение (1) перестает описывать сорбционный процесс при наличии гидролиза сорбата, поскольку в начальных положениях его вывода не учитывается изменение форм нахождения микрокомпонента в растворе при изменении pH. Отсюда часто делаются выводы о неприменимости закона действующих масс к процессу сорбции на гидроксидах легкогидролизующихся микроэлементов в области гидролиза последних. Мы пробовали учесть фактор гидролиза и вообще комплексобразования в подобных системах [31]. Общую концентрацию гидролизующегося микрокомпонента в дистиллированной воде после установления

равновесия можно выразить в таком виде:

$$C_{Me} = [Me^{n+}] + [MeOH^+] + \dots$$

$$\dots + [Me(OH)_m^0] + \dots + [Me(OH)_{n+m}^{-Me}] + RMe,$$

где RMe — металл в сорбированной форме. Для упрощения считали, что активность равна концентрации. Из ионообменного равновесия



$$RMe \frac{K[RH][Me^{n+}]}{[H^+]^n},$$

где K — константа обмена, RH — концентрация сорбента. Тогда:

$$C_{Me} = [Me^{n+}](1 + \beta_1)[OH^-] + \dots$$

$$+ \dots + \beta_n [OH^-]^n + \dots + \beta_{n+m} [OH^-]^{n+m} +$$

$$+ \frac{K[RH]}{[H^+]^n} = [Me^{n+}] \left(B + \frac{K[RH]}{[H^+]^n} \right),$$

где β — константа устойчивости гидроксокомплекса. Доля металла в сорбированной форме от общего его содержания определяется по формуле

$$\alpha = \frac{[RMe]}{C_{Me}} = \frac{K[RH]}{B[H^+]^n + K[RH]}. \quad (2)$$

Для анализа полученного уравнения лучше его представить в виде:

$$\varepsilon = \frac{K[RH]}{B[H^+]^n},$$

где $\varepsilon = \frac{\alpha}{1-\alpha}$ — коэффициент распределения.

Логарифмируя уравнения, получаем

$$\lg \varepsilon = \lg K + \lg [RH] - \lg B + n \text{pH}. \quad (3)$$

Полученное уравнение аналогично широко распространенному уравнению (1), которое описывает сорбционную кривую только в определенных границах pH. Однако член « B » позволяет объяснить многие особенности сорбционной кривой, не поддающиеся объяснению с помощью уравнения (1).

Рассмотрим случай сорбции двухвалентного металла при постоянной концентрации сорбента, т. е. RH вводится в константу. В отсутствие гидролиза уравнение (3) сводится к уравнению

$$\lg \varepsilon = \lg K + 2 \text{pH}, \quad \text{так как } B = 1.$$

В этом случае уравнение полностью совпадает с (1) и тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg \varepsilon - \text{pH}$ естественно равен 2. На первой стадии гидролиза в растворе преобладает форма $MeOH^+$ и

$$B = 1 + \beta_1 [OH^-] = 1 + \beta_1 \frac{K_W}{[H^+]},$$

где K_W — ионное произведение воды. Поскольку

$$\beta_1 \frac{K_W}{[H^+]} \gg 1,$$

то уравнение (3) принимает вид:

$$\lg \varepsilon = \lg K - \lg \beta_1 - \lg K_W + \text{pH}.$$

Три первых члена правой части уравнения постоянны и поэтому

$$\lg \varepsilon = \lg K_1 + \text{pH}.$$

Таким образом, в этом случае тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg \varepsilon - \text{pH}$ равен 1, что часто и наблюдается исследователями. При усилении гидролиза в растворе начинает накапливаться форма $Me(OH)_2^0$, и если она преобладает, то

$$\lg B = \lg \beta_2 + 2 \lg K_W + 2 \text{pH}, \text{ а}$$

$$\lg \varepsilon = \lg K - \lg \beta_2 - 2 \lg K_W,$$

т. е. не зависит от pH и наблюдается максимум сорбции. В дальнейшем за счет появления отрицательных гидролизных форм зависимость от pH становится отрицательной. Следовательно, зависимость $(\lg \varepsilon + \lg B)$ от pH будет выглядеть в виде прямой при любых значениях pH, а tg угла ее наклона будет равен заряду сорбируемого компонента, что подтверждается экспериментально [31].

Таким образом, закон действующих масс соблюдается в разобранных сорбционных системах при любых значениях pH, а процесс адсорбции происходит ионообменно. Уравнение (3) позволяет описать сорбционный процесс не только при наличии гидролиза, но и при любом комплексобразовании в растворе. Для этого необходимо знать константы устойчивости сорбируемого микрокомпонента с анионами, присутствующими в растворе, и коэффициенты активностей компонентов системы. В принципе возможно описать процесс сорбции даже в такой сложной системе, как морская вода.

Данные по адсорбции урана, меди и цинка на SiO_2 из морской воды в интервале pH 6—9 были обработаны по уравнению (3). В параметре « B » учитывались все возможные формы этих микроэлементов в морской воде (см. табл. 24). При этом считалось, что конкуренция посторонних ионов в морской воде при определенном значении pH постоянна, так как постоянна их концентрация. Результаты расчетов представлены на рис. 29. Поскольку сорбция микроэлементов в координатах $(\lg \varepsilon + \lg B) - \text{pH}$ прямолинейна, а tg угла наклона прямой приблизительно равен 2, то сорбционные процессы в морской воде подчиняются закону действующих масс и с успехом могут быть описаны уравнением (3). Механизм этих процессов, как и в дистиллированной воде, заключается в ионном обмене UO_2^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} с ионами H^+ концевых групп сорбента. Конкуренция посторонних ионов и

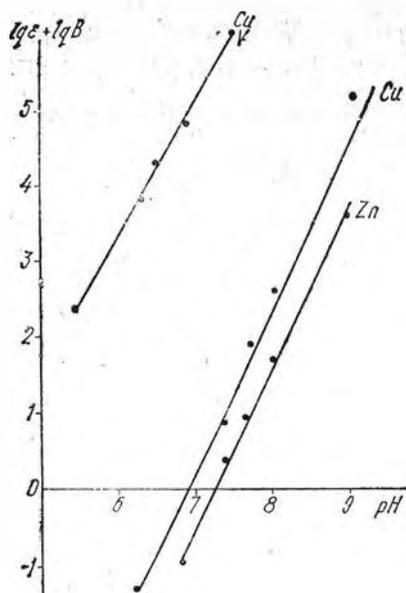


Рис. 29. Адсорбция микроэлементов на SiO_2 из морской воды

комплексобразование только изменяют сорбцию, не затрагивая механизма. Кстати, увеличение сорбции меди и цинка из морской воды по сравнению с дистиллятом (рис. 26, 27) косвенно опровергает их связь с гуминовыми и фульвокислотами, поскольку последние должны были удерживать как медь, так и цинк в растворе и уменьшать их сорбцию [94].

Таким образом, максимальная сорбция и сорбируемость микроэлементов из морской воды происходят в условиях, когда они образуют электронейтральный комплекс, отвечающий наименьшей растворимости микроэлемента в твердой фазе. Следовательно, концентрация микроэлементов в нормально аэрируемой морской воде контролируется в первую очередь растворимостью и ионными взаимодействиями их химических форм нахождения. Следуя этому положению, приведенные в табл. 21 микроэлементы можно расположить в следующий ряд по возрастанию подвижности в черноморской кислородной воде: $\text{Ti} < \text{Zr} < \text{Fe} < \text{Cr} < \text{Al} < \text{Cu} < \text{Be} < \text{Pb} < \text{Zn} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{Cd} < \text{Mn} < \text{Mo} < \text{W} < \text{U}$. При составлении ряда учитывались только формы нахождения растворенных микроэлементов в черноморской воде при $\text{pH} \sim 8,2$. Однако он практически не отличается от аналогичных рядов для океанской воды, составленных на основе соотношения содержания микроэлементов во взвеси в растворе [103, 224]. Это в какой-то мере подтверждает наши рассуждения об определяющем влиянии химических форм микроэлементов на их подвижность.

Все приведенные в ряду элементы можно разделить на 4 группы. Первая группа — от

титана до алюминия, наименее подвижные, присутствуют в воде в основном в виде гидроксокомплексов. Их доля в ионном состоянии крайне мала, а форма $\text{Me}(\text{OH})_n^0$ преобладает. Вторая группа Cu , Be , Pb и Zn — уже более подвижны, в основном за счет увеличения их доли в ионном состоянии. К третьей группе относятся металлы от никеля до марганца, у которых резко возрастает процент ионной формы (от 20 до 60%). Кроме того, появляются различные хлоридные комплексы, а на долю нейтральных молекул остается весьма незначительная часть от общего содержания микроэлемента. И наконец, к четвертой группе относятся металлы, находящиеся в воде в форме отрицательно заряженных ионов Mo и W и комплексов (уран), исключительно слабо сорбирующихся на взвеси. К четвертой группе, видимо, можно отнести также золото, серебро и ртуть, преобладающей растворенной формой которых в морской воде являются отрицательно заряженные хлоридные комплексы [33, 191].

Таким образом, зная форму нахождения микроэлемента в морской воде, можно высчитать его подвижность в процессе осадкообразования. И, наоборот, зная подвижность микроэлемента, можно предположить его форму нахождения в морской воде. Например, хорошо известна значительная подвижность ванадия и мышьяка в черноморской и океанской воде [47, 103]. Значит, наиболее вероятные формы их нахождения — H_2VO_4^- и H_2AsO_4^- .

Все вышеизложенное относится к кислородной зоне Черного моря и, видимо, в большинстве своем к океанской воде. Однако в Черном море существует мощный слой воды с сероводородным заражением, что должно существенно отразиться на состоянии микроэлементов в черноморской воде. В сероводородной зоне черноморской воды наряду с образованием комплексов, указанных в табл. 21, возможно появление гидросульфидных и тиосульфатных соединений микроэлементов. Возможно также образование сульфидов металлов и изменение валентности некоторых микроэлементов. Для выяснения преобладающих соединений микроэлементов в присутствии сероводорода строили диаграммы полей их устойчивости в координатах $\text{SH}_2\text{S} - \text{pH}$ и $C_M - \text{SH}_2\text{S}$, где C_M — общая концентрация металла. Методика построения диаграмм изложена в работе [32]. Коэффициенты активности ионов HS^- и S^{2-} брали по Б. А. Скопичеву [207]. Кроме того, рассчитывали процентное соотношение между различными формами микроэлементов. К сожалению, константы устойчивости гидросульфидных комплексов известны только для некоторых элементов — Fe^{2+} , Cu ,

Zn, Co, Pb и Cd [175]. Расчеты показали, что в условиях сероводородной зоны Черного моря медь, цинк, свинец и кадмий находятся в растворе исключительно в форме гидросульфидных комплексов типа $Me(HS)_2$ и $Me(HS)_3^-$ (рис. 30). Другие комплексы этих микроэлементов в данных условиях не имеют значения, а их концентрации в ионном состоянии на много порядков ниже, чем концентрация гидросульфидных форм. Например, концентрация меди в форме Cu^{2+} при $\Sigma H_2S = 10^{-4}$ М составляет $10^{-15,7}$ части от общей растворенной меди. Соотношение между растворенными неорганическими формами железа и кобальта в черноморской воде при $\Sigma H_2S = 10^{-4}$ М, pH 7,8 (% от общей концентрации) следующее: форма $Co^{2+} - 2$; $CoHS^+ - 88,5$; $Co(HS)_2^0 - 1,4$; $CoCO_3^- - 1,6$; $CoHCO_3^+ - 0,9$; $CoSO_4^0 - 0,9$; железо в форме $Fe^{2+} - 37$; $Fe(HS)_2^0 - 19,5$; $Fe(OH)^+ - 16,7$; $FeCO_3^0 - 16,5$; $FeCl^+ - 6,6$; $FeSO_4^0 - 3,7$.

Если для кобальта преобладающая форма гидросульфидная, то железо находится в растворе в основном в ионном состоянии. Тиосульфатные комплексы всех выбранных микроэлементов в черноморской воде не образуются. Мы оценили приближительно константы устойчивости гидросульфидных комплексов марганца по методу Гаррелса [82]. В результате было установлено, что марганец в воде сероводородной зоны Черного моря в форме гидросульфидных комплексов может находиться в количествах, не превышающих 10% от его общей концентрации. В основном его формы в растворе останутся такими же, как и в воде кислородной зоны (см. табл. 21).

Большой интерес представляет сопоставление найденного содержания микроэлементов в воде сероводородной зоны Черного моря с равновесным их содержанием, определенным расчетным путем. Ранее [207, 288] рассчитывали растворимость сульфидов некоторых эле-

ментов при заданном значении ΣH_2S , но не учитывали возможность образования ими комплексов и в результате получали не общую концентрацию металла, а лишь концентрацию его в свободном состоянии.

Естественно, что в этом случае концентрации, полученные расчетным путем, были на много порядков ниже действительно наблюдаемых концентраций в сероводородной морской воде. Наши расчет растворимости сульфидов микроэлементов проводился для условий сероводородной зоны Черного моря при pH 7,8 в зависимости от концентрации H_2S [38]. При этом учитывались наиболее стойкие комплексы микроэлементов. Общая концентрация меди в этом случае определялась так:

$$Cu_{общ} = [Cu^{2+}] \left(1 + \frac{[HS^-]^3}{K'_{Cu(HS)_3^-}} + \frac{[OH^-]^2}{K'_{Cu(OH)_2^0}} + \frac{[CO_3^{2-}]}{K'_{CuCO_3^0}} \right) = \frac{PP'_{CuS}}{A_1 \Sigma H_2S} \times \left(1 + \frac{B_1^2 \Sigma H_2S^3}{K'_{Cu(HS)_2^0}} + \frac{10^{-12,4}}{K'_{Cu(OH)_2^0}} + \frac{A_1 CO_2}{K'_{CuCO_3^0}} \right)$$

а цинка:

$$Zn_{общ} = \frac{PP'_{ZnS}}{A_1 \Sigma H_2S} \left(1 + \frac{B_1^2 \Sigma H_2S}{K'_{Zn(HS)_2^0}} + \frac{B_1^2 \Sigma H_2S}{K'_{Zn(HS)_2^-}} \right)$$

где $A_1 = \frac{K_1 K_2}{K_1 K_2 + K_1 [H] + [H]^2}$; K_1, K_2 — концент-

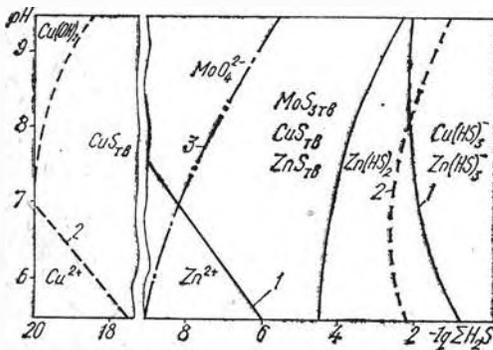
рационные константы диссоциации угольной кислоты, $A_1 = \frac{K_3 K_4}{K_3 K_4 + K_3 [H] + [H]^2}$

$$B_1 = \frac{K_3' [H]}{K_3 K_4 + K_1 [H] + [H]^2}, \quad K_3, K_4 —$$

концентрационные константы диссоциации сероводородной кислоты.

Из приведенных уравнений находим растворимость сульфидов меди и цинка при различных значениях ΣH_2S . Аналогично вычислялась растворимость сульфидов железа, кобальта и свинца; результаты расчетов представлены на рис. 31. Необходимо отметить, что растворимость сульфидов микроэлементов уменьшается при первом появлении серо-

Рис. 30. Диаграмма pH — $lg \Sigma H_2S$ полей преобладания соединений цинка (1), меди (2) и молибдена (3) в сероводородной зоне



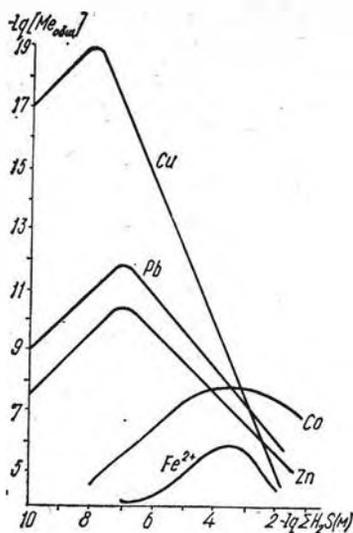


Рис. 31. Растворимость сульфидов микроэлементов в черноморской воде при рН 7,8

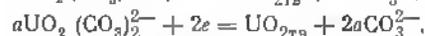
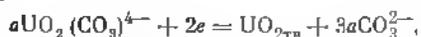
водорода, а при дальнейшем увеличении его концентрации — повышается. Это происходит за счет образования гидросульфидных комплексов металлов, что наглядно демонстрирует рис. 30. При таком методе рассчитанные концентрации микроэлементов при ΣH_2S , характерных для Черного моря, практически совпадают с их концентрациями, наблюдаемыми в действительности. Так, при $\Sigma H_2S = 10^{-2,5}$ М концентрации меди, цинка, свинца, кобальта и железа составят 0,1; 2,0; 2,0; 1,0 и 45 мкг/л соответственно, что и наблюдается в реальных условиях.

Таким образом, можно считать установленным, что концентрации металлов в сероводородной морской воде полностью контролируются растворимостью их сульфидов. Это положение в полной мере относится и ко многим другим микроэлементам, способным образовывать труднорастворимые сульфиды, таким как никель, олово, кадмий, серебро, ртуть, висмут, сурьма. Исключение составляет марганец, поскольку растворимость его карбоната в данных условиях меньше, чем сульфида. Рассчитанная концентрация марганца в равновесии с $MnCO_3$ в три раза больше, чем определенная аналитически в сероводородной зоне Черного моря, что свидетельствует о недонасыщении морской воды марганцем.

Рассмотрим теперь влияние H_2S на анионные формы некоторых микроэлементов, присутствующих в кислородной зоне. Предполагают, что молибден в сероводородной зоне Черного моря образует оксисомолибдаты комплексы [189]. Нами было доказано [16], что образование этих комплексов в данных условиях теоретически маловероятно. Даже при

концентрации сероводорода 14 мл/л доля оксисомолибдатовых комплексов составляет только 6% от общего растворенного молибдена (рис. 32) [16]. Основной формой растворенного молибдена, как и в воде кислородной зоны, является MoO_4^{2-} . При взаимодействии на эту форму сероводорода возможно образование трисульфида молибдена (см. рис. 30) [38, 16].

Рассмотрим поведение урана в присутствии сероводорода, который создает восстановительную обстановку. Ранее считалось, что формы урана не претерпевают изменений при переходе из кислородной зоны в сероводородную [207, 26]. Однако при подробном термодинамическом анализе поведения урана в Черном море [38, 15] установили принципиальную возможность восстановления $U(V)$ до $U(IV)$ в условиях сероводородной зоны. В карбонатной среде устанавливается равновесие между UO_2^{2+} и соответствующими анионами по реакции



где a — активность. Окислительно-восстановительные потенциалы этих реакций будут равны

$$E_{h1} = E_{o1} + 0,03 \lg a UO_2(CO_3)_4^{4-} - 0,09 \lg a CO_3^{2-},$$

$$E_{h2} = E_{o2} + 0,03 \lg a UO_2(CO_3)_2^{2-} - 0,06 \lg a CO_3^{2-}.$$

Значения E_0 для этих систем, приведенные в работе [162], равны: $E_{o1} = -0,32$, $E_{o2} = -0,21$ В; в работе [174] $E_{o1} = -0,39$, $E_{o2} = -0,24$ В. Нами рассчитаны окислительно-восстановительные потенциалы, необходимые для восстановления $U(V)$ до $U(IV)$ в условиях черноморской воды при рН 7,6; 7,8; 8,0 (ниже 200-метровой толщи воды). Концентрация урана принята равной 2 мкг/л или $10^{-8,116}$ моль/л. Полагая, что весь уран находится в виде $UO_2(CO_3)_3^{2-}$ (этот комплекс восстанавливается наиболее трудно), его активность будет равна $10^{-11,1}$ моль/л. Расчет проводился по двум вариантам: 1-й — с использованием значений E_0 из работы [162], 2-й — из работы

Рис. 32. Соотношение форм молибдена в воде сероводородной зоны Черного моря

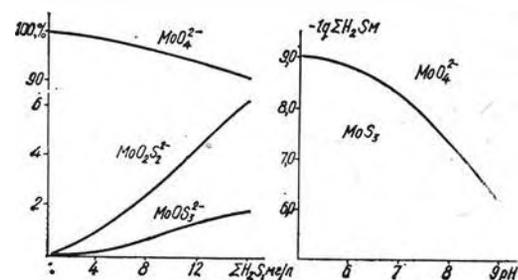


Таблица 22. Значения E_h , необходимые для восстановления U_{VI} до U_{IV} в черноморской воде, мВ

Вариант	рН	Метод расчета CO_3^{2-}	
		По Буку	По Лаймену
Первый	7,6	-0,134	-0,119
	7,8	-0,158	-0,138
	8,0	-0,180	-0,167
Второй	7,6	-0,204	-0,189
	7,8	-0,228	-0,208
	8,0	-0,250	-0,237

[174]. Результаты расчетов приведены в табл. 22, 23.

Результаты расчета по первому варианту показывают, что восстановление урана возможно, начиная с самого верхнего слоя сероводородной зоны. Надо отметить, что значения E_0 , использованные в первом варианте расчета, видимо, наиболее надежны и ранее большинство авторов пользовались именно этими значениями. Если ориентироваться на результаты расчета по второму варианту, то окажется, что восстановление $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ возможно только на глубинах около 2000 м, где рН понижается до 7,6, а E_h — до (-0,216 мВ). Восстановление других форм урана более легко осуществимо, поскольку происходит при более высоких значениях E_h . Так как в морской воде находятся (хоть и незначительная часть) другие формы урана, то возможность процесса восстановления становится еще вероятней.

Приведем некоторые экспериментальные данные по изучению форм микроэлементов в сероводородной морской воде. Исследовались ультрафильтрация и адсорбция на SiO_2 и естественных черноморских осадках урана, меди, цинка и молибдена из морской воды при различных концентрациях сероводорода [32, 38]. В рабочие растворы исследуемых элемен-

тов в морской воде вносили различное количество $NaHS$, выдерживали трое суток в герметически закрытых полиэтиленовых флягах и затем проводили опыты по ультрафильтрации или адсорбции. Концентрацию H_2S в растворе определяли после выдержки раствора. Во время проведения опытов рН морской воды изменялось в пределах, характерных для сероводородной зоны Черного моря (7,6—7,8).

Данные по адсорбции и ультрафильтрации урана из сероводородной морской воды представлены в табл. 24. При отсутствии сероводорода адсорбция урана незначительна, а задерживание его на ультрафильтре вообще не происходит. При появлении сероводорода адсорбция урана увеличивается и некоторая его часть задерживается на ультрафильтре. Дальнейшее увеличение концентрации сероводорода уже не сказывается на сорбции и результатах фильтрации. Такое положение, видимо, обусловлено восстановлением некоторой части урана в присутствии сероводорода.

Четырехвалентный уран образует в растворе гидроксид — $U(OH)_4$ и активно выводится в осадок за счет сорбции. Ультрафильтрация показывает, что четырехвалентный уран находится в морской воде в псевдоколлоидном состоянии. Такое же состояние характерно и для водных растворов при рН 8 [106]. Переход U_{IV} в псевдоколлоидное состояние обусловлен сорбцией $U(OH)_4$ на коллоидных загрязнениях. Адсорбция меди и цинка на SiO_2 и естественном осадке при появлении сероводорода резко увеличивается. Опыты по ультрафильтрации показывают, что медь и цинк при малых концентрациях сероводорода (до $1 \times 10^{-4} - 10^{-3,5}$ М) находятся в морской воде во взвешенном состоянии. При этом, в отличие от урана, медь и цинк переходят во взвесь полностью. При дальнейшем увеличении концентрации сероводорода адсорбция меди и цинка и содержание их во взвешенной фракции уменьшаются.

Таблица 23. Расчет значений E_h черноморской воды и E_h , необходимых для восстановления урана в ней

Горизонт, м	Температура, °С	Концентрация Cl^- , %	рН	Карбонаты, $\mu \times 10^{-5}$ моль	Активность CO_3^{2-} , моль/л	H_2S , мг/л	Активность S^{2-} , моль/л	E_h морской воды, мВ	E_h , необходимый для восстановления	
									I вариант	II вариант
151	3,5	11,6	7,85	328	$10^{-5,53}$	0,08	$10^{-11,45}$	-0,140	-0,150	-0,220
202	8,6	11,8	7,96	344	$10^{-5,51}$	0,83	$10^{-10,72}$	-0,160	-0,155	-0,225
304	8,8	12,0	7,80	351	$10^{-5,56}$	2,39	$10^{-10,05}$	-0,176	-0,147	-0,217
761	8,9	12,3	7,78	403	$10^{-5,62}$	7,52	$10^{-9,56}$	-0,190	-0,140	-0,210
1523	9,0	12,3	7,74	422	$10^{-5,62}$	10,18	$10^{-9,44}$	-0,194	-0,140	-0,210
1777	9,1	12,3	7,73	428	$10^{-5,61}$	10,40	$10^{-9,32}$	-0,200	-0,142	-0,212
2030	9,1	12,3	7,64	424	$10^{-5,71}$	11,66	$10^{-9,22}$	-0,203	-0,129	-0,199

Таблица 24. Адсорбция и ультрафильтрация урана из морской воды в присутствии сероводорода, %

Концентрация ΣH_2S , М	Адсорбция на SiO_2	Адсорбция на черноморском осадке	Взвешенная фракция при фильтрации
0,0	34	22	0,0
$10^{-3,3}$	50	38	24
$10^{-4,8}$	55	40	18
$10^{-4,0}$	54	38	22
$10^{-3,0}$	58	44	29

Экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами расчета меди и цинка в сероводородной морской воде (см. рис. 30, 31). Переход меди и цинка во взвешенное состояние и увеличение их адсорбции объясняются образованием CuS и ZnS при появлении сероводорода. Увеличение концентрации сероводорода приводит к образованию отрицательно заряженных гидросульфидных комплексов меди и цинка, которые не сорбируются на взвеси морской воды, как правило, тоже заряженной отрицательно.

Адсорбция молибдена в присутствии сероводорода увеличивается по сравнению с адсорбцией из нормально-аэрируемой морской воды (табл. 25). Это может служить подтверждением расчетным данным (см. рис. 30), показывающим возможность образования трисульфида в сероводородной морской воде.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные подтверждают результаты физико-химических расчетов поведения меди, цинка, урана и молибдена в черноморской воде. По-видимому, химическое состояние и геохимическое поведение остальных микроэле-

ментов, оцененные расчетным путем, также в значительной степени отвечают действительности.

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МОРЯ

Пространственная изменчивость химических элементов в поверхностных водах Черного моря находится под влиянием основных гидрофизических факторов — материкового стока и циркуляционных процессов. При ее характеристике выделяются типы вод в зависимости от принадлежности к различным участкам моря или районам: воды районов открытого моря и прибрежные воды. К последнему типу относятся как собственно прибрежные, так и воды шельфа. Северо-западная часть моря как периферийная область отличается от других прибрежных частей и глубоководной части моря по морфологическим признакам, гидрологическому и гидрохимическому режимам.

Результаты измерений концентраций растворенных микроэлементов в поверхностных водах (0—1 м) Черного моря (табл. 26) позволили установить их неоднородное распределение при сравнении средних величин в пределах выделенных районов. Более детальная характеристика распределения возможна, если представить данные измерений в виде карт, отнесенных к определенному периоду. Однако для построения таких карт необходимо достаточное количество материалов по всей акватории, полученных при синхронной съемке с нескольких судов, что в отношении микроэлементов представляет значительные трудности. В подобных случаях, как было ранее

Таблица 25. Адсорбция и ультрафильтрация микроэлементов из черноморской воды в присутствии сероводорода

Концентрация ΣH_2S , М	Адсорбция на SiO_2 , %				Адсорбция на черноморском осадке, %				% от взвешенной фракции при фильтрации		
	Cu	Zn	U	Mo	Cu	Zn	U	Mo	Cu	Zn	U
0,0	48	41	34	6,2	83	24	22	Десорбция	20	18	0,0
$10^{-3,3}$	84	72	50	11,6	71	64	38	0,0	98	94	24
$10^{-4,8}$	—	—	55	21,0	—	—	40	17,2	—	—	18
$10^{-4,4}$	—	—	—	28,2	—	—	—	34,0	—	—	—
$10^{-4,0}$	100	100	54	34,0	98	93	38	54,8	96	92	22
$10^{-3,5}$	100	62	—	—	96	58	—	—	88	44	—
$10^{-3,0}$	100	41	58	—	96	34	44	—	85	28	29
$10^{-2,5}$	76	22	—	—	64	17	—	—	55	15	—
$10^{-2,0}$	28	20	—	—	21	17	—	—	16	15	—

Примечание. 0,0 — означает отсутствие адсорбции.

Таблица 26. Содержание растворенных микроэлементов в поверхностных слоях вод Черного моря

Район, горизонт, м	Количество проб	Zn	Cu	Ni	V
Северо-западная часть, 0 м	16	$\frac{5,5}{3,8-7,2}$	$\frac{13,9}{1,7-50,4}$	$\frac{1,8}{1,1-5,0}$	$\frac{0,6}{0,4-1,0}$
То же	12	—	$\frac{8,7}{3,5-23,3}$	$\frac{2,5}{1,1-4,3}$	$\frac{3,0}{0,8-5,6}$
» »	11	$\frac{32,2}{15,0-46,2}$	$\frac{6,1}{1,6-34,4}$	$\frac{3,8}{0,4-23,0}$	—
Прибрежные районы: западная часть, 0 м	11	—	$\frac{2,4}{0,8-6,2}$	$\frac{2,1}{1,3-2,8}$	$\frac{1,1}{0,7-1,7}$
восточная часть, 0 м	27	$\frac{4,8}{4,2-5,4}$ (2)	$\frac{3,9}{0,8-4,7}$	$\frac{1,7}{1,1-2,5}$	$\frac{0,9}{0,3-1,6}$
То же (гидрофронты рек)	3	—	$\frac{6,4}{4,6-7,8}$	$\frac{2,4}{1,9-2,9}$	$\frac{3,8}{1,1-9,0}$
То же	4 *	$\frac{2,9}{2,1-4,0}$	$\frac{2,2}{0,8-4,0}$	$\frac{1,9}{1,5-2,7}$	—
» »	27	$\frac{17,6}{9,0-30,0}$	$\frac{2,5}{1,2-2,8}$	$\frac{3,0}{0,5-7,6}$	—
Районы открытого моря, 0 м					
То же	35	$\frac{1,0-7,1}{3,8}$ **	$\frac{1,9}{0,4-8,0}$	$\frac{1,75}{1,2-2,5}$	$\frac{0,9}{0,3-0,6}$
» »	8 *	$\frac{5,2}{1,4-14,4}$	$\frac{3,5}{0,6-7,9}$	$\frac{1,6}{1,4-1,7}$	—
» »	4	—	$\frac{9,3}{3,0-25,9}$	$\frac{2,9}{1,8-4,8}$	$\frac{0,3}{0,2-0,8}$
Районы открытого моря (центральная часть), 0 м	13	$\frac{22,4}{9,0-56,0}$	$\frac{2,5}{1,1-6,6}$	$\frac{3,2}{0,5-7,6}$	—
Среднее по Черному морю (без северо-западной части), поверхностные воды	111	20	2,7	1,9	1,0
То же, 0—100 м	210	12,8	2,3	1,8	0,9
То же, 125—2000 м	97	—1,1	0,7	2,4	1,35
Азовское море (Керчен- ский пролив)	10	0,5 (?)	2,2	1,7	1,1
Средиземное море	106	5,0	1,4	1,7	1,7
То же, центральный бас- сейн	36	—	1,4	1,7	1,8
Северная Атлантика	121	9,0	1,0	1,6	1,7

* — пробы с горизонта 10 м.

** — пробы с горизонтов 0—150 м.

Примечание. В скобках указано количество проб. Кроме того, на поверхности в единичных пробах (мкг/л):

ной части, достигая Прибосфорского района [180].

В водах открытого моря концентрация микроэлементов понижается до средних значений, которые могут рассматриваться как региональные характеристики (табл. 26). В целом для открытых вод концентрации Fe, Mn и Cu в западной халистатической области выше, чем в восточной (табл. 26). Это объясняется не только более интенсивным выносом вещества с северо-западной части, где вклад речного

стока составляет 75% общего материкового стока в бассейн, но и процессами, протекающими в устьевых зонах, а также особенностями выноса вещества с различных водосборов. Концентрации элементов второй группы (U, Mo, As, Sb) увеличиваются от прибрежных районов к открытому морю, где их распределение довольно однородно. Разница в распределении двух групп микроэлементов обусловлена процессами, происходящими в прибрежных районах при смешении речных и морских

в распределенных бассейнов, мкг/л

Mo	Co		U	Pb	Литературный источник
$\frac{2,6}{1,9-4,1}$	—	—	$\frac{1,4^{**}}{0,8-1,8}$ (66)	—	—
$\frac{1,7}{0,6-5,6}$	$\frac{1,0}{0,6-3,1}$	$\frac{1,2}{0,3-2,5}$ (18)	—	$\frac{1,7}{1,0-3,9}$	[64, 65]
—	—	—	—	2,5	[172]
$\frac{3,0}{2,6-4,0}$	—	$\frac{1,3}{0,1-2,5}$ (39)	—	—	—
$\frac{3,1}{2,8-4,2}$	—	—	$\frac{2,0}{1,6-2,4}$ (16)	—	—
$\frac{1,5}{0,6-2,9}$	0,5	—	—	Не обн.	[64]
—	$\frac{0,6}{0,4-0,8}$	—	—	—	[288]
—	0,2	$\frac{1,1}{0,3-2,0}$ (23)	—	$\frac{1,8}{0,5-3,6}$	[172]
$\frac{3,2}{2,2-5,2}$	—	—	$\frac{2,4}{1,8-3,1}$ (80)	—	—
—	$\frac{0,4}{0,2-0,6}$	—	—	—	[288]
$\frac{0,4}{1,6-5,9}$	$\frac{0,9}{0,5-2,2}$	$\frac{1,35}{0,25-3,3}$ (48)	—	$\frac{2,0}{2,0-5,5}$	[64, 65]
—	—	—	—	$\frac{10,6}{0,5-100}$	[172]
3,2	0,5	1,3	2,2	2,0	—
3,2	0,6	1,3	2,3	—	—
2,1	0,5	2,6	1,5	—	—
3,0	0,3	0,8	3,2	0,3	—
12,1	0,4	3,4	1,4	1,0	—
11,2	—	—	—	—	—
12,0	0,3	3,3	2,9	0,9	—

Cd — 1,5; Ag — 0,2—1,0; Hg — 0,3—0,6; Sb — 2,0—3,0; Li — 100; Rb — 60 [172, 170, 65, 199, 203].

вод. Как было показано в гл. II, значительная часть микроэлементов первой выделяемой группы выводится в осадки в прибрежной зоне, а элементы второй группы, наоборот, выделяются в раствор.

Таким образом, при формировании в поверхностном слое водной толщи полей концентрации микроэлементов наблюдается общая закономерность — максимум в пелагиали для наиболее подвижных, присутствующих в

воде в основном в виде анионов, и минимум в открытом море для малоподвижных элементов. Как мы увидим далее, эта закономерность остается в силе и при распределении микроэлементов в поверхностных слоях осадков.

Данные по содержанию взвешенных микроэлементов в воде Черного моря крайне ограничены (табл. 27) и подробный анализ их пространственного распределения пока не возможен.

Таблица 27. Среднее содержание взвешенных микроэлементов в воде Черного моря, мкг/л

Район, горизонт, м	Количество проб	Содержание взвеси, мг/л	Al	Zn	Cu
Периферийная зона моря (ширина 30 км)					
0	19	2,2 (0,6—8,2)	100,3 (5,6—1210)	—	—
То же, 1—10	4	0,37 (0,26—0,50)	—	0,27 (0,09—0,47)	—
То же, 0	6	0,44 (0,25—0,60)	0,84 (0,27—2,3)	—	0,19 (0,14—0,33)
То же, 10—100	22	0,32 (0,07—0,45)	0,54 (0,15—1,10)	—	0,17 (0,02—0,89)
Северо-западная часть, 0	11	4,3 (1,8—11,2)	—	5,3 (2,2—10,8)	0,60 (0,30—1,4)
Восточная часть, 0	11	1,8 (0,04—6,0)	—	3,5 (1,2—7,2)	0,70 (0,20—3,3)
Центральная часть: кислородная зона, 0	17	0,60 (Следы — 1,5)	17,0 (4,2—37,5)	—	—
То же	6	3,4 (0,60—7,3)	—	3,4 (0,8—7,3)	1,2 (0,10—3,9)
» »	6	0,30 (0,16—0,5)	2,93 (0,8—8,40)	—	0,13 (0,11—0,17)
То же, 10—150	21	0,12 (0,02—0,46)	—	0,19 (0,03—0,73)	—
То же, 10—150	12	0,70 (Следы — 1,8)	17,4 (1,1—51,3)	—	—
То же, 10—150	22	0,19 (0,05—0,36)	0,51 (0,15—1,3)	—	0,20 (0,02—0,81)
Сероводородная зона, 200—2100	15	1,7 (0,80—3,6)	36,2 (12,3—93,8)	—	—
То же, 175—2100	37	0,15 (0,04—0,17)	—	0,59 (0,05—1,74)	—
Среднее по Черному морю (центральная часть), кислородная зона, 0—150	84	0,57 (0,02—7,3)	4,7 (0,051—51,3)	0,90 (0,003—7,3)	0,36 (0,02—0,83)
Средиземное море	10	0,71 (0,53—1,15)	—	0,51	0,05
То же, 0—1	56	0,5—1,5	1,1 (0,31—6,25)	—	—

* В скобках указаны экстремальные значения.

Примечание. Кроме того, в слое 0—150 м (10^3 мкг/л): Fe — 0,36; La — 0,85; Sb — 2,1; в слое 200—2000 м.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВОДНОЙ ТОЛЩЕ

Общие закономерности распределения микроэлементов в водной толще Черного моря обусловлены особенностями гидрологического и гидрохимического режимов бассейна. Характерные профили распределения микроэлементов в глубоководной зоне представлены на рис. 37. В табл. 26, 28 показано распределение микроэлементов как по площади водоема, так и по вертикали в центральной части моря. При построении профилей поведения микроэлементов использовались данные следующих работ: по урану [26, 38, 14]; меди, цинку — [38, 288]; молибдену, ванадию — [177]; кобальту, никелю, свинцу — [288, 44, 45]; сурьме, мышьяку — [200, 199].

Анализ профилей и таблиц позволяет установить основные закономерности в распределении микроэлементов. Во-первых, содержание большинства растворенных микроэлементов убывает в сероводородной зоне по сравнению с кислородной. Наиболее явно это выражено для Mo, U, As, Cu, Zn, Pb. Некоторый

максимум содержания кобальта отмечается только в нижнем слое воды кислородной зоны. Вертикальное распределение ванадия и никеля практически не претерпевает заметных изменений. Содержание растворенного алюминия также примерно одинаково в водах кислородной и сероводородной зон. По остальным микроэлементам данные слишком малочисленны, чтобы выявить какие-либо закономерности в их распределении.

В соответствии с гидрохимической обстановкой в Черном море, рассматриваемые элементы можно разделить на две группы. Первая группа — элементы, на распределении которых резко влияет смена кислородного режима на сероводородный. Они способны к образованию сульфидов (Mo, Cu, Zn, Pb и др.) или к восстановлению до низших валентностей (U и, возможно, Mo) [265], что приводит к образованию их собственной твердой фазы в сероводородной зоне и более эффективному выделению в осадках. Поэтому концентрация их в растворе убывает от верхних слоев воды сероводородной зоны до дна. Эти свойства подтверждаются проведенными выше физико-химическими расчетами и экспериментами. Некоторое увеличение концентрации растворен-

Ni	Co	Литературный источник
—	0,03 (0,002—0,005)	[125] [289]
—	—	—
—	—	—
0,30 (0,05—0,60)	—	[172]
0,80 (0,05—0,28)	—	[172]
—	—	[124]
0,30 (0,05—0,83)	—	[172]
—	—	—
—	0,005 (0,001—0,031)	[289] [124]
—	—	—
—	—	—
—	0,008 (0,001—0,035)	[289]
—	—	—
0,30 (0,05—0,83)	—	—
0,03	—	[172]
—	—	[123]

Sc — 0,18; La — 0,31; Sb — 2,2 [289].

ных микроэлементов в нижних слоях сероводородной зоны, наблюдаемое для Zn, Co, Pb, объясняется образованием гидросульфидных комплексов. Для перехода меди из сульфида

в гидросульфидные комплексы концентрация сероводорода в Черном море недостаточна [32], поэтому содержание меди от поверхности до дна убывает. Для молибдена образование гидросульфидных комплексов вообще не характерно, а процент оксимолибдатных комплексов незначителен по сравнению с его общей концентрацией [16]. В целом концентрация микроэлементов первой группы в воде сероводородной зоны контролируется растворимостью их сульфидов в соотношении между сульфидами и гидросульфидными комплексами. Распределение урана контролируется значениями окислительно-восстановительного потенциала сероводородной зоны. Эти положения наглядно подтверждаются приведенными здесь данными по распределению элементов. Из общей картины выпадает только распределение никеля, содержание которого несколько выше в воде сероводородной зоны, чем в кислородной. К сожалению, физико-химические расчеты и экспериментальные исследования поведения никеля не проводились, но, судя по распределению никеля, NiS, видимо, менее устойчив в данных условиях, чем комплексы Ni (HS)_n. На распределение никеля и кобальта может влиять также их выделение в глубинных слоях воды при минерализации мертвого органического вещества и растворения CaCO₃. Во всяком случае никель, видимо, следует отнести к элементам первой группы, на распределение которых влияет появление в воде сероводорода. К этой же группе относятся железо и марганец, хотя влияние сероводорода на их поведение сказывается несколько по-другому (см. гл. IV).

Таблица 28. Содержание растворенных микроэлементов в водной толще глубоководной части (≥ 200 м) Черного моря

Горизонт, см	Fe		Mn		Cu		Ni		U		Mo	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
0	3,9	0,052	1,4	0,011	1,6	0,021	1,87	0,018	0,69	0,010	3,2	0,031
10	6,5	0,083	0,72	0,014	2,6	0,048	1,75	0,026	1,1	0,013	3,1	0,048
25	4,6	0,106	1,2	0,025	3,8	0,072	1,77	0,047	0,68	0,021	3,3	0,083
50	3,8	0,190	0,80	0,047	1,9	0,085	2,00	0,099	1,0	0,055	3,3	0,163
100	3,7	0,080	1,1	0,705	1,8	0,041	1,97	0,049	1,2	0,034	3,2	0,083
125	2,7	0,124	55,3	3,216	1,5	0,031	2,00	0,051	1,5	0,034	3,4	0,076
150	7,2	0,240	202	4,587	0,98	0,024	2,08	0,052	1,2	0,036	2,7	0,069
175	12,0	0,314	165	5,250	0,97	0,025	2,09	0,054	1,7	0,038	2,8	0,069
200	13,1	0,773	255	14,150	1,0	0,040	2,22	0,115	1,3	—	2,7	—
250	17,8	0,780	311	18,850	0,62	0,031	2,37	0,117	—	0,140	—	0,250
300	13,4	2,320	443	78,800	0,61	0,109	2,31	0,478	1,5	0,280	2,3	0,430
500	9,8	4,175	345	153,750	0,48	0,238	2,47	1,252	1,3	0,675	2,0	0,900
1000	6,9	3,275	270	128,750	0,47	0,238	2,54	1,295	1,4	0,650	1,6	0,775
1500	6,2	2,975	245	125,500	0,48	0,260	2,64	1,286	1,2	0,600	1,5	0,725
2000	5,7	1,013	257	38,475	0,56	0,061	2,51	0,395	1,2	0,180	1,4	0,180
2150	7,8	—	256	—	0,25	—	2,76	—	1,2	—	1,0	—
Всего	—	16,50	—	572,19	—	1,333	—	5,334	—	2,767	—	3,882

Примечания: 1 — в водной толще, мкг/л; 2 — в столбе воды под 1 м², г.

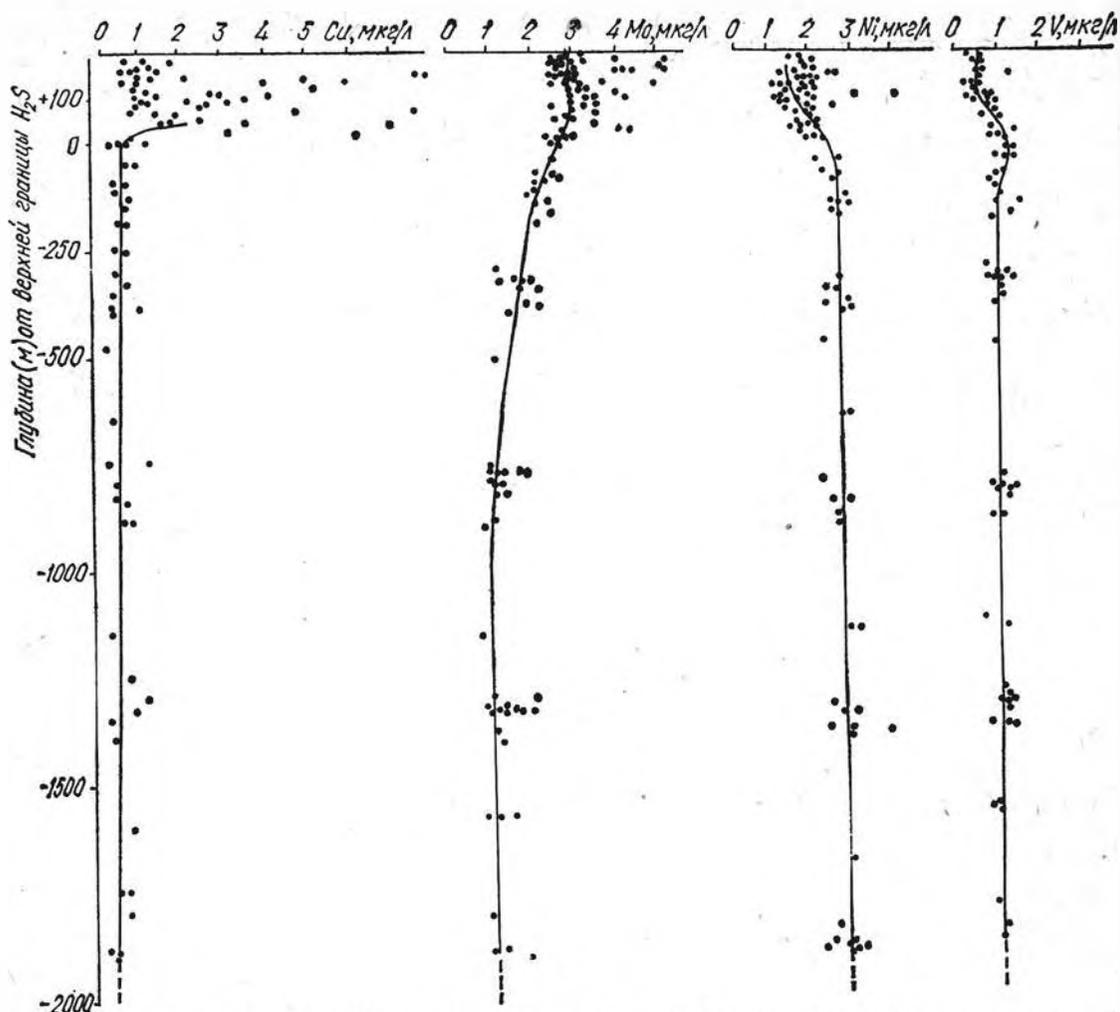


Рис. 37. Вертикальное распределение Cu, Ni, V и Mo в глубоководной части Черного моря

Следует отметить, что, несмотря на образование микроэлементами первой группы собственных сульфидов, сами они, видимо, не выделяются из воды в осадки, а поступают туда благодаря сорбции на взвешенном веществе. Образование коллоидных сульфидов только увеличивает эффективность сорбции, а значит и выделение микроэлементов в осадки. Многие исследователи [189, 290] в качестве сорбента выделяют FeS, появляющийся в воде сероводородной зоны. Однако адсорбция многих микроэлементов на гидроксидах железа, марганца и титана, а также глизах не меньше, чем на сульфиде железа [38, 16, 278]. Кроме того, железо при прохождении столба воды сероводородной зоны восстанавливается только на 20% [224]. Таким образом, вовсе не появление нового сорбента увеличивает эффективность выделения микроэлементов в осадки и уменьшение их содержания в воде сероводородной зоны. На этот процесс в первую очередь влияет изменение форм нахождения микроэлементов

при переходе из кислородной зоны в сероводородную. При этом повышается активность сорбции на всей совокупности компонентов взвеси морской воды.

Вторая группа (Al, V, Ti) микроэлементов характеризуется малым изменением концентрации по вертикали. Очевидно, на их состояние в морской воде наличие сероводорода не оказывает влияния. Аналогично им другие малоподвижные элементы, такие как Zr, Cr, Sc, TR и другие должны вести себя подобным образом, поскольку не взаимодействуют с сероводородом и малочувствительны к понижению Eh.

Необходимо остановиться еще на одной особенности в распределении микроэлементов по вертикали. На профилях содержания как растворенной, так и взвешенной фракции многих микроэлементов наибольшие вариации отмечаются в слоях воды промежуточной зоны между кислородной и сероводородной. Рассмотрим профили наиболее изученных микроэле-

ментов. Отчетливо выраженный максимум содержания растворенных Cu и Zn наблюдается в нижней части кислородной зоны. В то же время их содержание во взвеси максимально в верхних слоях сероводородной зоны. То же самое, но менее отчетливо прослеживается в распределении Co и Ni. Совершенно иначе ведут себя рассмотренные в гл. IV Fe и Mn, а также V. Максимум их содержания в растворе отмечается в верхней части сероводородной зоны, а минимум — над слоем исчезновения кислорода. На линиях, соответствующей нулевой биооксигене, накапливается также максимальное количество взвешенного титана и алюминия. Поведение в этих слоях Fe и Mn было объяснено выше и обусловлено диффузией их растворенных форм из верхних слоев сероводородной зоны в нижние кислородной, где они связываются в твердую фазу благодаря образованию гидроксидов. Появление сероводорода не сказывается на химических формах ванадия, но в результате сорбции на гидроксидах Fe и Mn в нижних слоях кислородной зоны и десорбции в верхних слоях сероводородной он теряет собственную индивидуальность и ведет себя аналогично Fe и Mn. Накопление максимальных количеств взвешенных Al и Ti в промежуточной зоне связано с максимальным количеством в этой зоне взвеси, накапливающейся над слоем сначка плотности. Это положение в равной мере относится также к Fe и Mn.

Поведение в промежуточной зоне Cu, Zn и, видимо, Pb, совершенно иное. Их растворимость в кислородных условиях выше, чем в сероводородных, при малых концентрациях H₂S растворимость сульфидов Cu, Zn и Pb минимальна (см. рис. 31). За счет этого максимальное содержание их во взвеси наблюдается именно в верхнем слое вод сероводородной зоны. Сульфиды Ni и Co менее устойчивы и на поведении этих элементов еще сказывается их связь с гидроксидами железа и марганца, как это было показано на примере ванадия. Однако их вертикальное распределение в промежуточной зоне совпадает с профилями Cu и Zn на большем интервале, чем Fe, Mn и V. Таким образом, резкое различие в физико-химических свойствах воды кислородной и сероводородной зон Черного моря влияет на характер профилей распределения микроэлементов по глубине.

Распределение некоторых микроэлементов в Черном море может быть описано в рамках одномерной адвекционно-диффузионной модели [265, 125]. В общем случае для компонента «С» имеем следующее уравнение:

$$K_z = \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + I = W \frac{\partial C}{\partial z} + \lambda C,$$

где K_z — коэффициент турбулентности диффузии; W — вертикальная составляющая скорости течения; λ и I — члены, описывающие процессы распада и воспроизводства субстанции. Ось z направлена из глубинной зоны к поверхности.

При рассмотрении неконсервативной стабильной субстанции $\lambda = 0$,

$$I = I_0 e^{-\mu z},$$

где $I = I_0$ при $z = 0$, μ — константа, определяющая характер распределения взвешенной фракции и кинетикой соответствующих физико-химических процессов.

Приведенное уравнение решается следующим образом:

$$C - C_0 = (C\mu - C_0) f(z) + \frac{I_0/W}{\mu(1 + \mu z^*)} [(1 - e^{-\mu z}) (1 - e^{-\mu z_m}) f(z)],$$

$$\text{где } z^* = \frac{K_z}{W}, \quad C = C_0 \quad \text{при } z = 0,$$

$$C = C_m \quad \text{при } z = z_m.$$

Последнее уравнение позволяет построить теоретический профиль распределения микроэлементов, который довольно хорошо совпадает с наблюдаемым в действительности [125]. В работе [125] были также определены потоки (Ф) Fe, Mn и V, обусловленные физическим переносом вещества из слоя залегания промежуточного максимума исследуемых характеристик в кислородную зону

$$\Phi = K_z \frac{dc}{dz} + Wc,$$

и суммарная продукция растворенных форм Fe, Mn и V in situ:

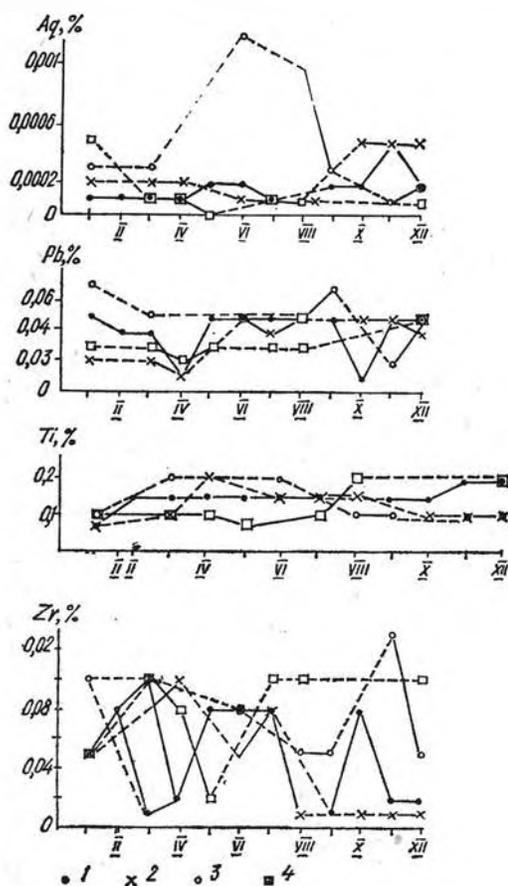
$$\bar{\Phi} = \int_{-1250}^{+575} I_0 e^{-\mu z} dz.$$

Ф для Fe, Mn и V равна 32,3; 551,4; 1,43 мкг/м² · год, соответственно, $\bar{\Phi}$ для этих же элементов 44,7; 720, 9; 1,53 мкг/м² · г. Используя аналогичные уравнения, мы рассчитали скорости выделения урана, молибдена, меди и цинка из воды сероводородной зоны в осадки [29], которые составили 0,2; 0,9; 2,0 и 11,3 мкг/см² соответственно. Используя эти значения и учитывая данные по распределению микроэлементов в осадках, рассчитали скорость современного осадкообразования в халиставах Черного моря, которая составила примерно 6—9 см за 1000 лет. Это хорошо совпадает с другими опубликованными данными, что свидетельствует о возможности применения уравнений адвекционно-диффузионной модели для выяснения различных вопросов геохимии моря.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В БИОСИСТЕМЕ ВЗВЕСИ ЧЕРНОГО МОРЯ

В геохимической истории целого ряда микроэлементов морская взвесь, являясь одной из основных составных частей в процессе осадкообразования, играет роль концентратора (биогенный захват и концентрация организмов в процессе развития фито- и зоопланктона), сорбента (сорбция химических элементов на поверхности тонких глинистых частиц) и транспортера с поверхности в донные отложения. Поэтому знание химического состава взвеси, его трансформации во времени и пространстве необходимо для дальнейших как литологических, так и геохимических построений. Форма существования многих элементов во взвеси — поворотный момент в их истории; именно во взвеси закладываются основные особенности химизма донных осадков [156].

Рис. 38. Концентрационные кривые Ag, Pb, Ti и Zr в биосистеме взвеси Черного моря. Год отбора проб: 1 — 1968, 2 — 1969, 3 — 1970, 4 — 1971; II—X — месяцы



На морской взвеси развивается большое количество разнообразных микроорганизмов и каждая взвешенная в воде частица насыщена ими. Ввиду этого морская взвесь является местом высокой биологической продуктивности микроорганизмов на границе раздела вода — оформленные частицы [197]. Мы рассматриваем в целом эту совокупность (взвесь + микроорганизмы) как биосистему взвеси и в течение ряда лет проводим стационарные наблюдения с целью выяснения динамики накопления микроэлементов в ней.

Одним из основных положений при рассмотрении поведения взвеси А. П. Лисицын считает ее большую инерционность. «Взвесь из глубинных слоев океана по своему составу и количественному распределению отвечает не только процессам сегодняшнего дня, но и процессам, происходившим месяцы, годы и столетия назад. Эти процессы при детальном изучении взвеси по вертикали могут быть прослежены без перерывов... Анализ взвеси позволяет получить очень длительную «развертку во времени». Экспедиционные исследования обычно бывают кратковременными, охватывают один сезон или даже часть сезона; даже повторные наблюдения не позволяют надежно судить о ходе процессов на протяжении длительного времени — года или нескольких лет» [156].

Не оспаривая выдвинутое положение применительно к накоплению собственно взвеси, тем более океанской взвеси, нами произведена проверка положения об «инерционности» взвеси применительно к накоплению в ней микроэлементов.

Благодаря регулярным стационарным наблюдениям и сборам взвеси в Севастопольской бухте получены и проанализированы ежемесячные пробы взвеси на протяжении четырех лет (1968—1971 гг.). Отбор взвеси производился методом седиментационных сосудов, рекомендуемых к применению на небольших глубинах при стационарных исследованиях [156]. Взвесь собиралась в амальгированный сосуд объемом 10 л, помещенный на глубине 2 м от поверхности воды на подводном стенде, расположенном в 500 м от открытого моря. Затем собранная взвесь высушивалась. На спектрографе СТЭ-1 приближенно-количественным спектральным анализом установлено присутствие во взвеси 20 микроэлементов — Be, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Ba, La, Pb, Ga, из которых Ga, Y, V, Ni, Ba, La встречены во взвеси повсеместно во всех пробах и примерно в постоянных для того или иного элемента количествах [95] (%): Ga — 0,001, Y — 0,001—0,003, V — 0,005, Ni — 0,001—0,005, Ba — 0,03—0,09, La — 0,006, Sc — 0,001. Следовательно, для

этих семи элементов положение об «инерционности» вавеси в применении к накоплению и распределению указанных элементов вполне приемлемо. Для остальных элементов картины распределения самые разнообразные [96].

Титан содержится в пробах морской вавеси в среднем в количестве 0,1%, однако каждый год наблюдаются скачки содержания, когда концентрация возрастает в 10 раз. Приходится опи за разные месяцы и пока не находят объяснения. Так, в 1968 г. максимальное содержание титана (0,2%) приходилось на сентябрь — декабрь, в 1969 г. пик зафиксирован в апреле, в 1970 г. — марте — июне, в 1971 г. — в августе — декабре (рис. 38).

Марганец. В 1968, 1970 и 1971 гг. наблюдается колебание содержания от 0,002 до 0,01% с пиками в феврале, марте, мае, июне и ноябре. В 1969 г. отмечается стабильное понижение содержания до 0,003% (рис. 39).

Хром. В 1968 г. в течение 11 месяцев концентрация хрома в пробах постоянна и составляет 0,006%, только в декабре отмечен резкий скачок до 0,02%. В 1969, 1970 и 1971 гг. содержание колеблется в пределах 0,006—0,01% (рис. 39).

Олово. Кривая распределения содержания олова в 1971 г. повторяет кривую 1968 г., когда содержание его колебалось в пределах 0,001—0,002%. Кривая 1970 г. повторяет кривую 1969 г. Концентрационный максимум отмечен (0,1—0,02%) в октябре — ноябре (рис. 39).

Свинец. Кривые содержания свинца в пробах 1968 и 1970, 1969 и 1971 гг. коррелируют между собой. Концентрации колеблются в пределах 0,01—0,07 (рис. 38).

Цирконий. Кривые распределения циркония по годам не симпатны одна другой. Так, если в марте 1968 г. отмечен рост содержания до 0,01%, а в апреле — падение концентрации до 0,002%, то в апреле 1969 г. наблюдается противоположная картина. Сходны в первом приближении кривые 1969 и 1971 гг. Так, в течение февраля — апреля отмечается рост концентрации до 0,01%, затем падение в мае — июне до 0,005%, далее с июля и до декабря снова повышались до 0,01% (рис. 38).

Серебро. Концентрация серебра в пробах колеблется в узких пределах — 0,0001—0,0005%. Только в 1970 г. необходимо отметить резкий скачок концентрации до 0,02% (рис. 38).

Бериллий. В 1968 г. встречен во всех пробах, отобраных в течение года, кроме мая, в 1969 г. — января, марта и июля, в 1970 г. — марта, июня, августа и сентября в количестве < 0,0001%, в 1971 г. — вообще не обнаружен.

Кобальт встречен во вавеси единичных проб, отобранных в июле, сентябре и декабре

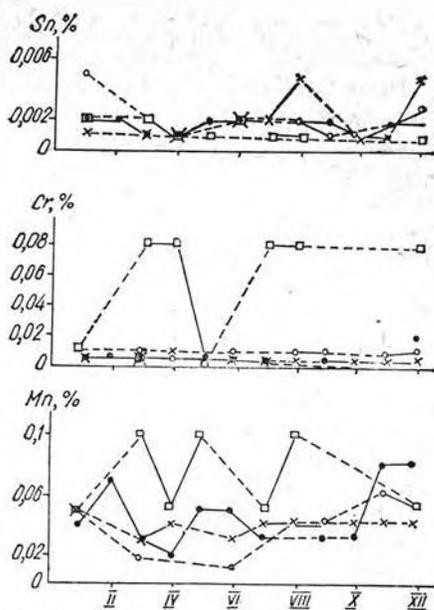


Рис. 39. Концентрационные кривые Sn, Cr и Mn в биосистеме вавеси Черного моря.

Условные обозначения см. на рис. 38

1968 г., в январе и марте 1969 г., в количестве менее 0,001%.

Медь. Содержание меди в пробах 1969 г. колеблется в пределах 0,005—0,01%, с июня и до декабря отмечается резкий скачок концентрации до 0,02%; в 1970 г. такой же пик зафиксирован в ноябре — декабре; в 1971 г. — в июне.

Цинк встречен в единичной пробе в марте 1971 г. в количестве 0,005%.

Никобий также встречен в единичных пробах в январе, марте, сентябре и декабре 1968 г., в январе и апреле 1970 г. и августе 1971 г. в количестве 0,001%.

Молибден отмечается в пробах в феврале и апреле 1968 г. в количестве 0,0001%; 1970 г. — в июле, августе, сентябре и декабре в количестве 0,0002%; в 1971 г. картина резко изменяется — молибден присутствует во вавеси с января по апрель, затем в августе в количестве 0,0005%.

Такова в первом приближении картина распределения микроэлементов в биосистеме вавеси Черного моря. Динамика колебания концентрации микроэлементов сложна и зависит от целого ряда факторов. Так, например, кривая динамики распределения олова во вавеси в некоторых чертах отвечает ходу кривой метаболитов с максимумами в феврале, мае — июне и в ноябре — декабре 1968 г. Динамика никеля находится в обратной зависимости от содержания карбонатов во вавеси.

При анализе причин распределения микроэлементов во вавеси установлено, что поведение

Zr, Mn, Ag, Cu, Ba, Sn, Pb и Ni зависит от 24 факторов: детрита, планктона и морской воды. Наибольшее число зависимостей связано с соленостью морской воды, рН детрита и морской воды, количеством гетеротрофных бактерий детрита, фосфором органическим, содержанием нефти в морской воде, диатомеями и т. д.

Результаты наших исследований показали, что биологические процессы, вызывающие изменения в окружающей среде (в том числе отложение микроэлементов в биосистеме взвеси), отличаются нестационарностью, стохастическими свойствами, изменчивостью, сложностью структуры и структурных связей, а также многочисленностью взаимодействующих параметров.

Методом статистического анализа матриц многомерных наблюдений на основе использования информационной меры Кульбака для проверки гипотез и адекватности регрессионно-факторных моделей решений мы попытались проследить за направлением протекания процесса накопления микроэлементов во взвеси [97]. Попытка создания статистической модели представления биосистемы взвеси и осаждающихся на ней микроэлементов в Черном море была предпринята на примере рассмотрения миграции меди, титана и марганца во взвеси. Уравнениями множественной регрессии описаны миграционные механизмы марганца, титана и меди. Полученные адекватные решения позволили в каждом конкретном случае выделить параметры, влияющие на миграцию изучаемого элемента.

Анализ поведения марганца во взвеси показал, что на накопление этого микроэлемента влияет рН морской воды и взвеси, карбонаты во взвеси, концентрация РОВ, ОВ, определяемые окисляемостью в щелочной среде, температура воды, соленость, содержание нитритов азота и растворенного кремния в воде, концентрация углекислоты и гидрокарбонат-ионов, а также никеля и олова во взвеси. На накоплении марганца отрицательно сказываются: число мертвых диатомовых водорослей в морской воде, щелочные свойства воды, содержание фосфора минерального и углеводов аллохтонного происхождения (УАП) в воде.

Накопление титана зависит от числа живых диатомовых водорослей, взвеси, карбонатов во взвеси, рН морской воды, ОВ, определяемого окисляемостью в нейтральной среде, содержания кислорода, нитритов азота и кремния в воде, а также циркония, меди, скандия и олова во взвеси. Отрицательно на накопление титана влияют: число живых диатомовых водорослей в морской воде и число мертвых — во взвеси, а также содержание минерального

фосфора в воде. Примечательен такой факт, что живые диатомовые взвеси способствуют накоплению титана, а мертвые, наоборот, теряют его, и увеличение их числа ведет к убыванию концентрации этого микроэлемента.

Рост концентрации меди во взвеси зависит от числа гетеротрофных бактерий и числа живых диатомовых в морской воде, от рН взвеси и количества карбонатов во взвеси, от содержания фосфора минерального в воде, от титана, ванадия и хрома, накапливающихся во взвеси. Отрицательное влияние на накопление меди оказывают: число гетеротрофных бактерий и живых диатомовых на взвеси, рН морской воды, ОВ, определяемое в нейтральной среде и температура воды, содержание углекислоты и гидрокарбонат-ионов, содержание ароматических углеводородов, циркония, серебра, свинца и олова.

Оказалось, что на изменение концентрации меди во взвеси влияет 20 параметров, на концентрацию марганца — 17, а титана — 14 из 37, определяемых нами. На миграцию изучаемых микроэлементов не оказывали влияния: РОВ, трансформированная микроорганизами взвеси, содержание карбонат-ионов в воде и концентрация бария во взвеси. Эти параметры в уравнениях регрессии не включали. Четыре параметра: рН морской воды, концентрация фосфора минерального в воде, содержание карбонатов и олова во взвеси оказывали влияние на миграцию всех трех изучаемых нами микроэлементов — Mn, Ti, Cu. На миграцию меди и титана влияли четыре параметра: изменение числа живых диатомовых водорослей в морской воде и взвеси, ОВ, определяемое перманганатной окисляемостью, и концентрация циркония во взвеси. Четыре параметра — рН взвеси, температура воды, содержание углекислоты и карбонат-ионов в воде оказывали влияние на изменение концентрации меди и марганца во взвеси. На миграцию марганца и титана вместе влияли два параметра — содержание нитритов азота и кремния в воде. Остальные 20 параметров в изучаемые уравнения регрессии вошли по одному разу.

Результаты решения уравнений регрессии позволили прийти к выводу, что миграция марганца определяется в основном абиотическими параметрами среды, а миграция титана и меди, наоборот, обуславливается биотическими и в меньшей мере абиотическими параметрами среды.

Решение статистической задачи с помощью факторного анализа привело к аналогичным результатам. Удалось выявить взаимодействующие факторы в подсистемах марганца, титана и меди; подтверждено положение о том, что накопление марганца во взвеси обуславливается, в основном, абиотическими факторами

Таблица 29. Среднее содержание микроэлементов в планктоне (в мг/% на золу), организмах рыб и мидий (мг/кг сырого веса) Черного моря [172]

Биологический объект	Тип питания рыбы	Fe	Mn	Zn	Cu	Co	Ni	Pb	Cd	Sr	Cr
Планктон прибрежной части	—	1500	50	—	87	1,5	7,2	28	4,2	—	—
Планктон открытого моря	—	700	40	—	53	6	7	18	2	15	2
Хамса	Планктофаг	32,3	7,2	64,5	2,9	0,6	2,9	4,0	0,07	14,2	2,5
Ставрида	Хищник	71,0	2,8	49,7	2,3	0,4	1,8	5,0	0,05	19,5	1,2
Барабуля	Бентофаг	165,7	8,9	57,9	1,1	2,1	2,4	4,5	0,5	23,1	1,6
Мидии	—	633,9	44,1	703,1	11,4	2,6	14,4	4,5	5,2	19,6	8,8

среды, объединяющими абиотические параметры, выявленные уравнениями регрессий. Титан и медь, наоборот, накапливаются в результате действия не только абиотических, но и, в первую очередь, биотических факторов, объединяющих биотические параметры, выявленные уравнениями регрессии.

Знание условий накопления микроэлементов во взвеси может пригодиться геологам, которые занимаются изучением процессов осадочного рудообразования, большую пользу при палеогеографических реконструкциях условий рудообразования, стать одним из критериев при поисках месторождений полезных ископаемых. Мы сочли необходимым привести первые результаты проведенных нами исследований, которые наглядно показали сложность структуры и структурных связей, многочисленность взаимодействующих параметров при отложении микроэлементов на взвеси. В миграционном механизме биосистемы взвеси много неясных вопросов и нерешенных задач, которые ждут своего пытливого исследователя. На наш взгляд, необходимо поставить широкий эксперимент с постановкой стационарных наблюдений и сбора взвеси еще в двух-трех точках Черного моря (например, в бухтах Кацивели и Геленджика) для получения более полной и объективной картины на протяжении

месячного, годового, трехлетнего и пятилетнего циклов и создания модели миграционного механизма поведения микроэлементов в биосистеме взвеси. Выше мы разобрали распределение микроэлементов во всей взвеси, содержащей наряду с живым и мертвым органическим веществом также и минеральные компоненты. В заключение считаем необходимым привести данные о содержании некоторых микроэлементов в различных живых организмах Черного моря (табл. 29). Микроэлементы концентрируются живыми организмами морской воды [172]. Черноморский планктон оказался значительно богаче микроэлементами, чем планктон Азовского моря. Содержание микроэлементов в планктоне прибрежной части моря несколько выше, чем в открытом море, что объясняется, видимо, наибольшей активностью процессов фотосинтеза в первом случае.

Данные по содержанию микроэлементов в организмах рыб показывают, что оно контролируется в основном характером их питания. Максимальные концентрации всех металлов обнаружены в организме мидий.

Концентрирование микроэлементов живыми организмами существенно влияет на их геохимическое поведение, так как способствует изменению их формы нахождения в морской воде.

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ВЕРХНЕЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОСАДКАХ ЧЕРНОГО МОРЯ

К микроэлементам нами отнесены те элементы, содержание которых в осадках не превышает 0,01%. Это Zr, Ge, Cr, V, Ga, TR, Be, Cu, Zn, Pb, Ni, Mo, Co, Se, W, As, B, Au, U.

Распределение практически всех перечисленных элементов в осадках Черного моря в настоящее время довольно хорошо изучено. При построении геохимических карт распределения микроэлементов в поверхностных осадках использовались как опубликованные данные, сведенные воедино Н. М. Страховым и др. [225] и А. Е. Бабинцом, А. Ю. Митропольским, С. П. Олыптыпским [21], так и неопубликованные результаты, полученные нами в геолого-геохимических черноморских экспедициях последних лет на судах «Академик Вернадский», «Михаил Ломоносов». Микроэлементы Cr, V, Ga, Be, Cu, Zn, Ni, Co, Mo, U проанализированы в 3000 проб черноморских отложений. V, Cu, Zn, Ni, Co, Mo и U определялись в лабораториях ИГН АН УССР и МГИ АН УССР в основном химическими методами с колориметрическим или химико-спектральным окончанием. Cr, Ga, Be определялись спектрально в лаборатории физических методов исследования ИГН АН УССР. Результаты анализов были пересчитаны на бескарбонатно-бескремнистое вещество (ббв), что позволило исследовать содержание микроэлементов как в натуральных осадках, так и в бескарбонатном веществе. Данные по содержанию микроэлементов обработаны статистически по специальной программе, позволившей подсчитать среднее для каждого из элементов в определенных возрастных толщах и литологических типах осадков.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ОСАДКОВ ЦИРКОНИЯ

Содержание циркония в верхнем слое осадков колеблется в довольно широких пределах от 0,005 до 0,020%, в среднем $130 \cdot 10^{-4}\%$ в натуральном осадке; при пересчете на бескарбонатное вещество от 0,006 до 0,03%, в среднем $180 \cdot 10^{-4}\%$. Только в глубоководных поверхностных осадках среднее содержание циркония несколько меньше — $100 \cdot 10^{-4}\%$ в натуральном осадке и $150 \cdot 10^{-4}\%$ в пересчете на бескарбонатное вещество. Наиболее высокое содержание циркония наблюдается в прибрежных осадках (рис. 40). Распределение циркония по литологическим разностям следующее: в песках и алевролитах — максимальные концентрации циркония (0,02—0,03% в пересчете на бескарбонатное вещество); в глинистых и известково-глинистых осадках его содержание вдвое меньше (0,01—0,015%). Такое распределение циркония показывает, что этот элемент тесно связан с терригенным веществом (табл. 30). Среднее содержание циркония в терригенных осадках бассейна составляет 0,022%, в то время как в биогенных — 0,011%.

В осадках цирконий представлен в основном обломочным материалом песчано-алевритовой, алевроито-пелитовой и пелитовой размерностей. Максимальное содержание цирко-

Таблица 30. Распределение Zr во фракциях различных типов осадков Черного моря [88], $\mu \cdot 10^{-2}\%$

Типы осадков	Франция, мм	Цирконий
Пески	0,01—0,001	4,51
Крупные алевриты	0,001	1,69
Известково-глинистые илы	0,1—0,01	5,00
То же	0,001	1,67
Глинистые илы	0,001	1,52
»	0,001	1,51
»	0,001	1,32

ния в осадках совпадает с наибольшим содержанием циркона в тяжелых фракциях. Кроме того, цирконий содержится в слюдах и роговых обманках (до 0,01%), в кварце и плагиоклазах (0,001—0,005%).

В гл. V нами было показано, что цирконий способен образовать собственную твердую фазу в виде коллоидного гидроксида. При pH морской воды 7,8 возможна также аффективная сорбция циркония на взвеси. Следовательно, в осадках должна присутствовать гидрогенная форма циркония. Эксперименты по методике Честера и Хьюгера [271] показали, что даже в глубоководных современных осадках доля этой формы не превышает 10%. Это еще раз показывает тяготение циркония к терригенной составляющей осадка.

ГЕРМАНИЙ

Распределение германия в поверхностных осадках Черного моря очень сходно с распределением циркония (рис. 41). Однако максимальные концентрации германия наблюдаются не в местах впадения рек, а в полосе, охватывающей по периферии халистатические области. Это свидетельствует о несколько большей подвижности германия в осадочном процессе. Пределы колебания содержания германия в натуральном осадке составляют $(0,4-1,8) \times 10^{-4}\%$, а в пересчете на бескарбонатное вещество $(0,9-3,0) \cdot 10^{-4}\%$. Среднее содержание германия в глубоководных современных осадках равно $0,9 \cdot 10^{-4}\%$ или $1,5 \cdot 10^{-4}\%$ в пересчете на бескарбонатное вещество. Концентрация германия в различных типах осадков, в отличие от циркония, меняется мало. Только в песках несколько больше его, около $1,8 \cdot 10^{-4}\%$ в пересчете на бескарбонатное вещество. В остальных типах современных осадков, от алевритовых до известково-глинистых, содержание германия составляет примерно $1,6 \cdot 10^{-4}\%$. Распределение германия не зависит от органического вещества. С увеличением $C_{орг}$ от песков к глубоководным известково-глинистым осадкам концентрация германия не увеличивается даже в пересчете на бескарбонатное вещество [211]. Зато явно

Рис. 40. Распределение циркония в верхнем слое осадков Черного моря [88], $\mu \cdot 10^{-4}\%$. а — в натуральном веществе осадков: 1 — < 100; 2 — 100—150; 3 — 150—200; 4 — > 200; б — в бескарбонатном веществе осадков: 1 — < 160; 2 — 160—200; 3 — 200—300; 4 — > 300

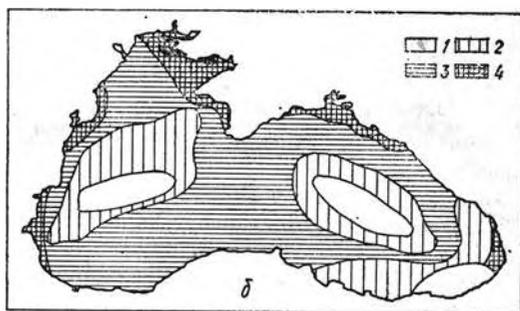
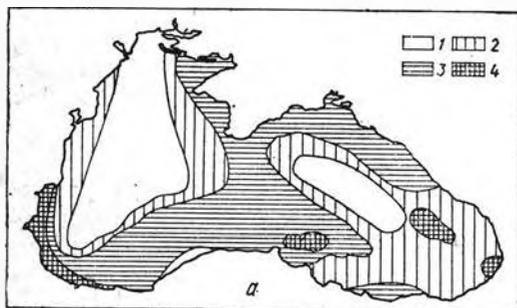
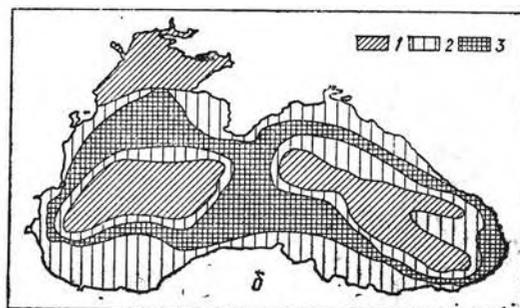
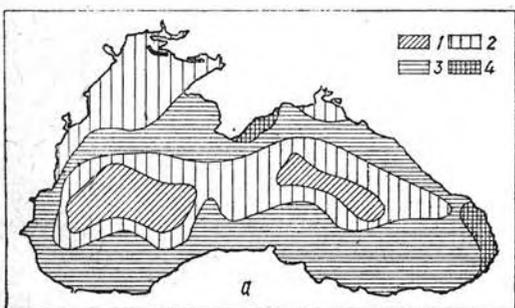


Рис. 41. Распределение германия в верхнем слое осадков Черного моря [211], $\mu \cdot 10^{-4}\%$. а — в натуральном веществе осадков: 1 — < 0,5; 2 — 0,5—1,0; 3 — 1,0—1,5; 4 — > 1,5; б — в бескарбонатном веществе осадков: 1 — < 1,5; 2 — 1,5—2,0; 3 — > 2,0



прослеживается связь гермапия с терригенной обломочной и глинистой частью современных осадков.

ХРОМ

В довых осадках Черного моря содержание хрома составляет от 15 до $100 \cdot 10^{-4}\%$ или в пересчете на бескарбонатное вещество от 20 до $150 \cdot 10^{-4}\%$, в среднем $100 \cdot 10^{-4}\%$ для всех поверхностных осадков. Это примерно равно кларку хрома в глинах и сланцах и его концентрации в осадках Атлантического океана. Среднее содержание хрома в глубоководных современных осадках Черного моря равно $40 \cdot 10^{-4}\%$ в натуральном осадке и $70 \cdot 10^{-4}\%$ в пересчете на бескарбонатное вещество. Таким образом, повышенное содержание хрома также тяготеет к прибрежным областям, а в халистазах наблюдается минимум его концентрации (рис. 42). Однако в отличие от двух ранее рассмотренных микроэлементов осадки с максимальным содержанием хрома тянутся широкой полосой вдоль всего южного побережья бассейна и у восточных берегов Крыма. В местах впадения рек как кавказского, так и украинского побережья содержание хрома минимальное даже при пересчете на бескарбонатное вещество, иногда концентрации меньше, чем в халистазах. Это отражается на распределении средних концентраций хрома в различных типах осадков. Максимальное содержание его установлено в глинистых илах — $100 \cdot 10^{-4}\%$ в пересчете на бескарбонатное вещество, минимальное — в песках, около $40 \cdot 10^{-4}\%$. В алевроитовых, глинисто-известковых и известково-глинистых осадках содержание хрома примерно одинаковое — $80 \cdot 10^{-4}\%$ в пересчете на бескарбонатное вещество.

Анализ магнитной фракции указывает на связь содержания хрома с продуктами разрушения минералов, содержащих этот элемент, и отложении их в виде кластического материала. Хром содержится в авгите, обыкновен-

ной роговой обманке (до 1400 г/т) и биотите (до 1100 г/т) [283]. Кроме того, им обогащены глинистые минералы. У берега хром накапливается в сравнительно грубозернистом обломочном материале; в осадках, удаленных от берега, — в тонком обломочном (мелкий алеврит — крупный пелит), в халистатических областях — в основном в глинистых минералах. Наряду с механической дифференциацией происходит также минералогическая дифференциация хрома.

Е. Гольдберг и Г. Аррениус [276] предположили, что повышение содержания хрома ($>100 \cdot 10^{-4}\%$) является индикатором значительного содержания в осадках пирокластического осовного состава. Повышенное содержание хрома в современных осадках Черного моря в районе южной, восточной, юго-восточной провинции ($120 \cdot 10^{-4}\%$ в пересчете на бескарбонатное вещество) совпадает с данными о максимальном обогащении этой провинции пирокластическим материалом и обломками аффузивных пород [60].

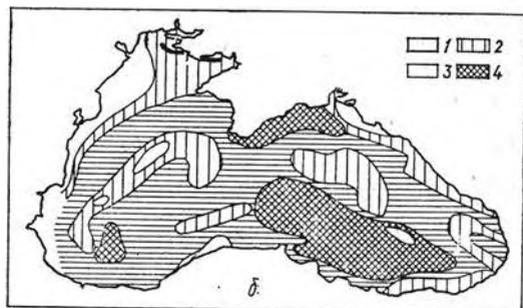
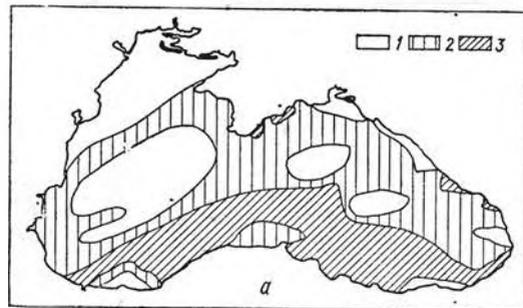
Основная форма хрома в осадках — терригенная. Содержание гидrogenной формы в глубоководных современных осадках — около 12% от общего количества хрома. Наличие гидrogenной формы хрома в осадках свидетельствует о возможном образовании им собственной твердой фазы в воде Черного моря (см. гл. V).

ВАНАДИЙ

В поверхностных натуральных осадках Черного моря содержится до $140 \cdot 10^{-4}$ ванадия или в пересчете на бескарбонатное вещество осадка — $160 \cdot 10^{-4}\%$. Максимальное содержание ванадия наблюдается в южной и северной частях бассейна, а также в области раздела халистаз, минимальное — в центрах халистаз и в северо-западной области бассейна. Здесь его содержание в натуральном осадке — $30 \cdot 10^{-4}\%$, а в пересчете на бескарбонатное

Рис. 42. Распределение хрома в верхнем слое осадков Черного моря [87], $\mu \cdot 10^{-4}\%$.

а — в натуральном осадке; б — в пересчете на бескарбонатное вещество осадков.



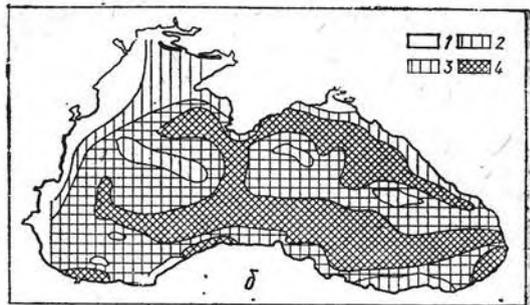
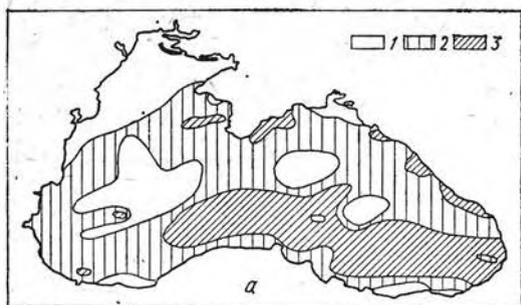


Рис. 43. Распределение ванадия в верхнем слое осадков Черного моря [87], $\mu \cdot 10^{-4}\%$.
 а — в натуральном осадке: 1 — < 50 ; 2 — $50-100$; 3 — > 100 ; б — в бескарбонатном веществе осадков: 1 — < 40 ; 2 — $40-80$; 3 — $80-120$; 4 — > 120

вещество — $40 \cdot 10^{-4}\%$. Среднее содержание ванадия для всех поверхностных осадков составляет $80 \cdot 10^{-4}\%$ или $100 \cdot 10^{-4}\%$ в пересчете на бескарбонатное вещество. Распределение ванадия по площади водоема в натуральных осадках совпадает с распределением хрома (рис. 43, а), а в пересчете на бескарбонатное вещество — с распределением германия (рис. 43, б).

Среднее содержание ванадия в поверхностных слоях черноморских осадков примерно равно его концентрации в глинах, сланцах и в осадках Атлантического океана. В целом ванадий в терригенных осадках находится в тесной зависимости от содержания в них пелита. Содержание ванадия в песках составляет $50 \times 10^{-4}\%$, а в глинистых илах — $120 \cdot 10^{-4}\%$ в пересчете на бескарбонатное вещество; в алевроитах, глинисто-известковых и известково-глинистых осадках — промежуточные значения (рис. 44).

Таким образом, ванадий входит в состав глинистых минералов или сорбируется на глинистых частицах. В процессе выветривания изверженных пород он в глинистых минералах может замещать алюминий [283]. Ванадий содержится в пироксенах и амфиболах в количестве до 680 г/т, в мусковите — до 1000 и биотите до 640 г/т; им также заметно обогащены магнетит и ильменит, содержание которых максимально у берегов Малой Азии и Грузии. Это объясняет накопление здесь ванадия.

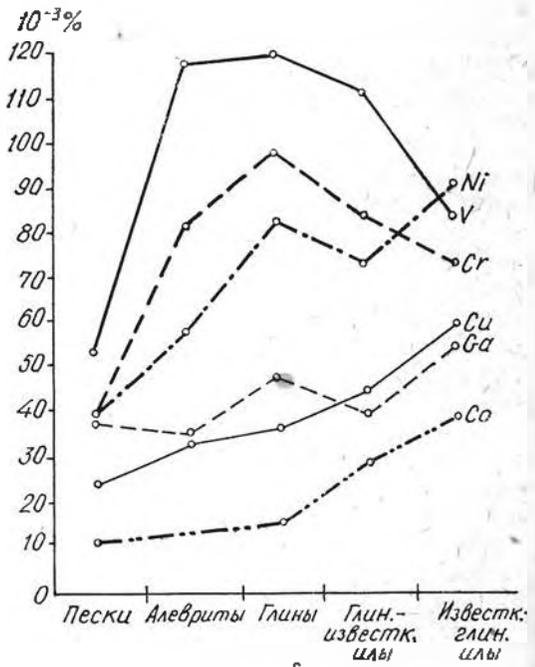
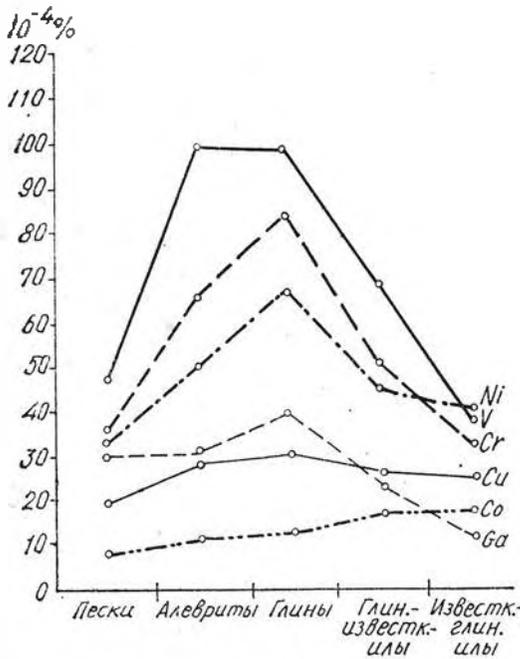
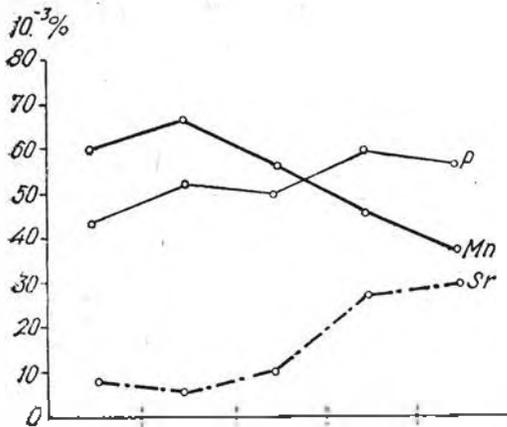
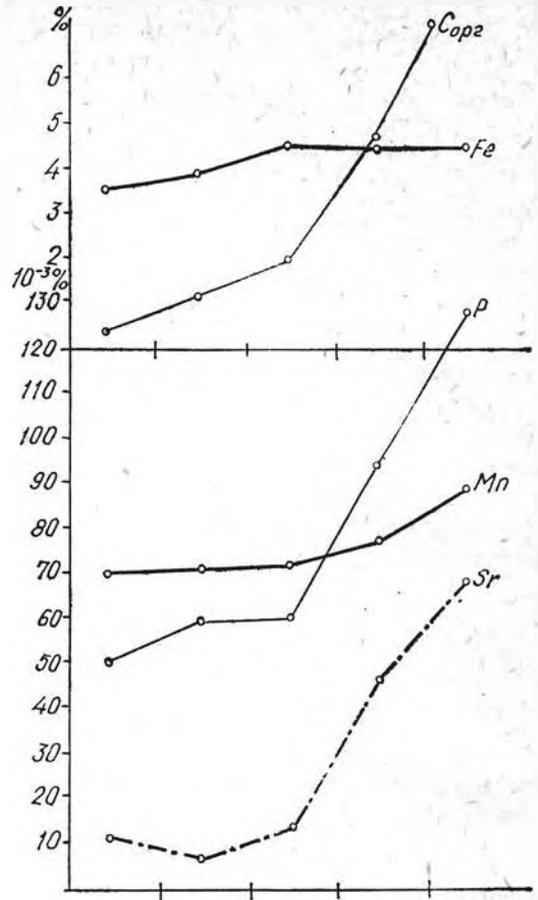
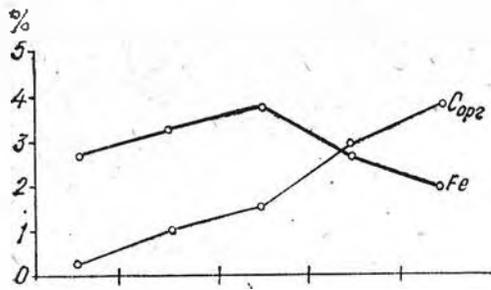
В гл. V ванадий был отнесен нами к подвижным элементам в морской воде. Однако распределение его в осадках и количество гидrogenной формы в них (15%) свидетельствуют о его малой подвижности в осадочном процессе. Следовательно, реакционно-способные формы ванадия в ходе седиментогенеза играют незначительную роль. Выделение участков с повышенным содержанием ванадия в периферийных районах бассейна определяется в основном влеченной формой его привноса и на-

правлении основных потоков течений, способных разносить по площади моря относительноглубодисперсный терригенный материал [225].

ГАЛЛИЙ

Данных по распределению галлия в осадках Черного моря явно недостаточно. На рис. 45 распределение этого элемента в поверхностном слое в натуральных осадках представлено по данным 50 станций. Максимальное содержание галлия ($45 \cdot 10^{-4}\%$) наблюдается в южной части моря, вдоль побережья Малой Азии и в узкой полосе кавказского побережья; минимальные концентрации — в центрах халистаа и в северо-западной части моря — $(10-20) \cdot 10^{-4}\%$. Распределение галлия в натуральных осадках в основных чертах повторяет распределение ранее рассмотренных микроэлементов. Однако при пересчете данных на бескарбонатное вещество осадка наблюдается пестрая картина с чередующимися максимумами и минимумами как в центре халистаа, так и по периферии бассейна. Возможно, это обусловлено малым количеством станций, но как по нашим, так и по данным М. А. Глаголевой [87], максимальное содержание галлия в пересчете на бескарбонатное вещество определено в известково-глинистых илах (рис. 44), располагающихся в основном в центрах халистаа.

Примерно такое же содержание галлия в пересчете на бескарбонатное вещество ($\sim 50 \times 10^{-4}\%$) установлено в глинах; в глинисто-известковых илах и алевроитах оно меньше (до $30 \cdot 10^{-4}\%$), а в песках снова повышается (до $40 \cdot 10^{-4}\%$). Таким образом, пестрота площадного распределения галлия в пересчете на бескарбонатное вещество связана с отсутствием явно выраженной зависимости содержания от петрографического типа осадка. Однако последнее также может быть обусловлено малым количеством станций. Распределение галлия в осадках связано с определяющей ролью



а

б

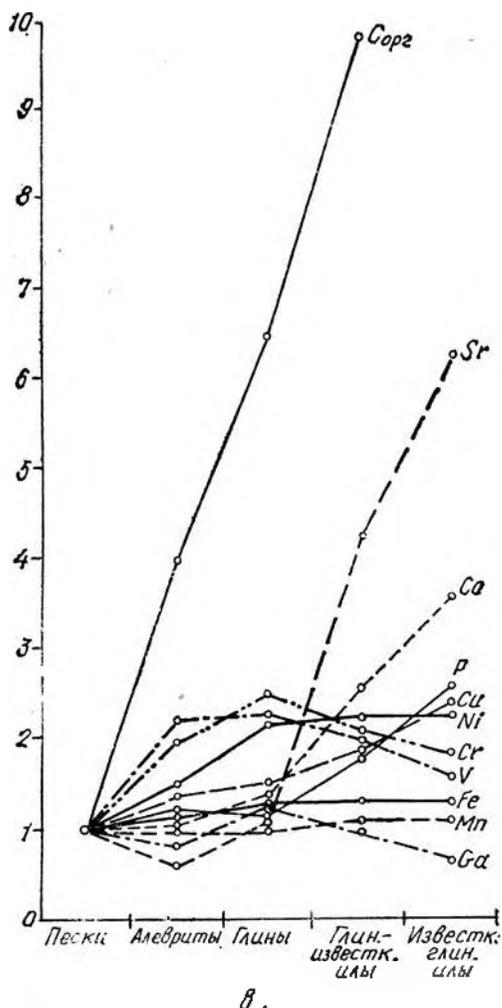


Рис. 44. Распределение элементов в современных осадках Черного моря [87]:
 а — в натуральном сухом осадке, %; б — в бескарбонатном веществе осадка, %; в — относительные концентрации

территенного материала, выносимого реками в виде взвесей. Это положение подтверждается анализом включений, в которых содержание галлия гораздо выше, чем во вмещающих осадках.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Данные по распределению редкоземельных элементов в поверхностных осадках Черного моря представлены на рис. 46. Ввиду малочисленности станций изолинии на схеме не проводилась. Содержание TR_2O_3 изменяется в пределах 0,004—0,013%, минимальные значения в центрах халистаз, а максимальные — в прибрежных областях. Концентрация TR в глинисто-известковых и известково-глинистых илах составляет в среднем 0,007% в пересчете на оксиды, в глинистых илах — 0,012%.

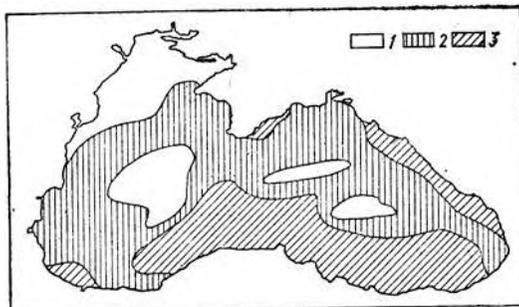
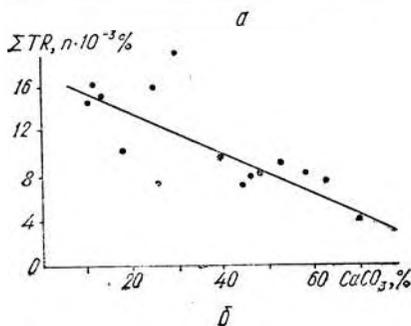
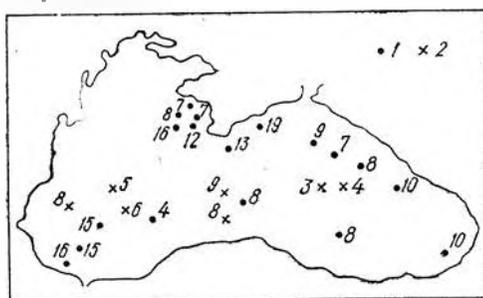


Рис. 45. Распределение галлия в натуральных осадках Черного моря, $n \cdot 10^{-4}\%$:
 1 — 10—20; 2 — 20—30; 3 — 30—50

Между содержанием TR и карбоната кальция в осадках наблюдается обратная корреляция (рис. 46, б). При пересчете на бескарбонатное вещество осадка концентрация TR несколько возрастает, особенно в центральных областях бассейна. Однако общая картина распределения с минимальным содержанием в халистазах и максимальным ближе к берегу сохраняется. Это свидетельствует о тесной генетической связи TR с терригенным глинистым веществом в процессе седиментации. Состав ΣTR в поверхностном слое осадков довольно постоянен. Среднее содержание отдельных элементов в группе TR следующее (% от ΣTR): La — 17,9; Ce — 35,6; Pr — 4,6; Nd — 17,2; Sm — 3,2; Gd + Eu — 3,2; Tb + Y — 15,0; Dy — 1,5; Ho — 0,2; Er — 0,8; Yb — 0,6.

Рис. 46. Распределение ΣTR в поверхностных осадках Черного моря, $n \cdot 10^{-3}\%$.

а — в натуральном осадке: 1 — по данным Л. С. Фоминой, И. И. Волкова [237]; 2 — по нашим данным; б — зависимость содержания ΣTR от концентрации $CaCO_3$ в осадках



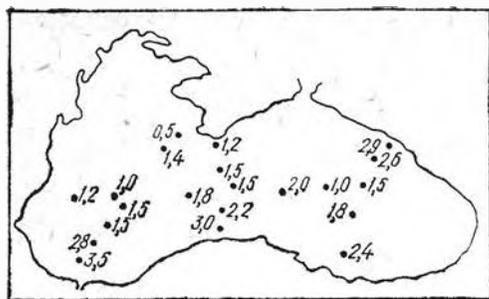


Рис. 47. Распределение бериллия в натуральных осадках Черного моря, $\mu \cdot 10^{-4}\%$

Приведенный ряд значений наглядно показывает преобладание элементов цериевой группы, содержание которых достигает 80% суммы редких земель. В среднем $\Sigma Ce/\Sigma Y$ составляет 4,5. С удалением от берега происходит некоторая дифференциация состава TR, заключающаяся в увеличении содержания элементов иттриевой группы и уменьшении цериевой. Если отношение $\Sigma Ce/\Sigma Y$ в прибрежных осадках достигает 6, то в центрах халистаз составляет 3,6—4,2. Эти факты свидетельствуют о большей подвижности элементов иттриевой группы в осадочном процессе по сравнению с цериевой.

БЕРИЛЛИЙ

Бериллий — один из самых малораспространенных элементов в природе, в осадках Черного моря его содержание составляет от следов до 0,0005%. В поверхностных осадках концентрация бериллия не превышает $3,5 \cdot 10^{-4}\%$. Распределение бериллия в верхних слоях современных черноморских осадков построено по данным 21 станции, поэтому на карте изолинии не проведены, а лишь цифрами показано его содержание в натуральном осадке (рис. 47). Максимальные концентрации бериллия приурочены ближе к периферии бассейна — у берегов Малой Азии, Кавказа и в Прибосфорском районе. Видимо, распределение

бериллия зависит от поставки в осадок терригенной кластики реками, процесса разрушения берегов и разноса этого материала течениями. Распределение бериллия зависит также от минерального состава терригенного материала. В изученных осадках этот элемент сосредоточен в полевых шпатах, кварце, магнетите, рутиле, цирконе и окатавных кристаллах слабоокрашенного желтовато-зеленого берилла и гельвина. В глинистой фракции бериллий отсутствует.

МЕДЬ

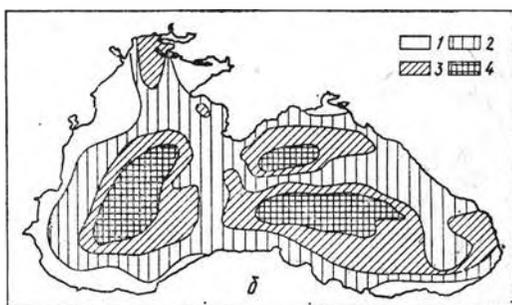
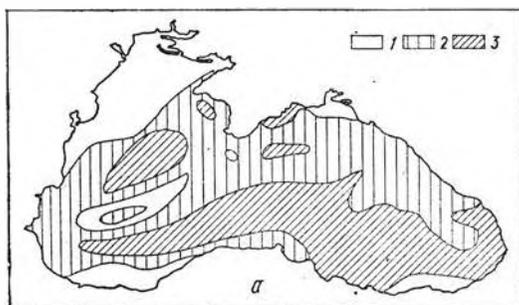
М. А. Глаголева [87] изучала геохимию меди в осадках Черного моря и построила карту распределения ее в поверхностном слое. Позднее Н. М. Страхов [223] построил новую карту распределения меди. При этом указывалось, что все старые определения были переделаны новым методом. По новым определениям концентрации меди выше более чем в три раза; несколько изменилась также схема распределения.

Нами также изучалось распределение меди в поверхностных осадках по результатам анализов проб 50 станций. Наши данные хорошо совпадают с результатами первых определений М. А. Глаголевой. Совпадают с ними также данные И. И. Волкова [74]. Поэтому в настоящей работе мы приводим схемы распределения (рис. 48), основанные на первоначальных результатах определений М. А. Глаголевой и наших данных.

Содержание меди в натуральных осадках колеблется от 15 до $55 \cdot 10^{-4}\%$, составляя в среднем около $40 \cdot 10^{-4}\%$; в пересчете на бескарбонатное вещество осадка — $50 \cdot 10^{-4}\%$. Средняя концентрация меди только в глубоководных поверхностных осадках составляет $30 \cdot 10^{-4}\%$ в натуральном и $60 \cdot 10^{-4}\%$ в бескарбонатном веществе. Приведенные цифры и карто-схемы показывают значительное изменение в закономерности распределения меди

Рис. 48. Распределение меди в верхнем слое осадков Черного моря, $\mu \cdot 10^{-4}\%$.

а — в натуральном осадке: 1 — < 20 ; 2 — 20—35; 3 — > 35 ; б — в бескарбонатном веществе осадков: 1 — < 20 ; 2 — 20—40; 3 — 40—60; 4 — > 60



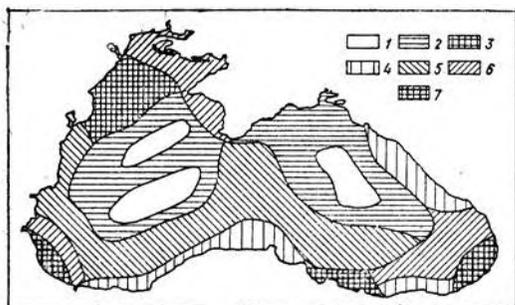


Рис. 49. Распределение абсолютных масс меди в современных отложениях Черного моря, $\mu \cdot 10^{-2}$ г/см²:

1 — 0,05; 2 — 0,1; 3 — 0,15—0,20; 4 — 0,20—0,25; 5 — 0,25—0,35; 6 — 0,4—0,5; 7 — 0,6—0,8

при пересчете ее содержания на бескарбонатное вещество осадка. Действительно, максимальное содержание меди в натуральных осадках определено на южной и восточной периферии бассейна, а минимальное — в центре западной халистазы и на северо-западном шельфе. В бескарбонатном веществе осадка зоны максимальных концентраций меди наблюдаются в пентрах калистаза, а минимальные — по периферии бассейна. Эти изменения отражаются и в содержании меди по различным петрографическим типам осадков (см. рис. 44). Таким образом, ясно видно как влияние карбонатного разбавителя затупшивает истинную картину распределения меди. Медь находится в обратной корреляционной связи с CaCO_3 : при увеличении примеси CaCO_3 содержание меди понижается. Концентрация меди во всех изученных осадках возрастает по мере увеличения примеси пелита. Наиболее четко это прослеживается в терригенных осадках. Несмотря на появление пелагических максимумов в распределении этого элемента, связь его

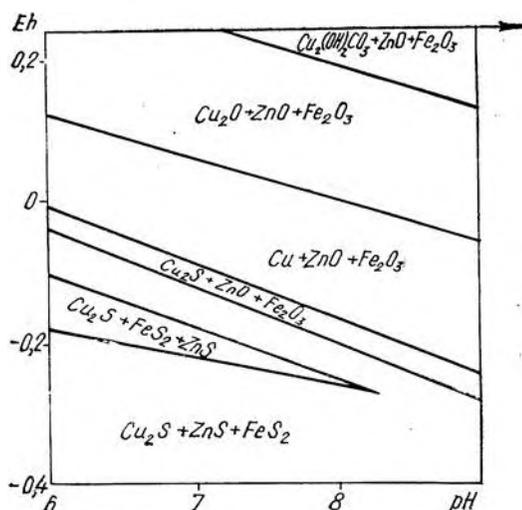


Рис. 50. Диаграмма Eh — pH полей преобладания соединений меди и цинка в отложениях Черного моря

с терригенным веществом ощущается довольно сильно. Это заметно по распределению абсолютных масс меди с максимальными концентрациями по периферии моря (рис. 49).

В осадках медь может находиться в самых разнообразных формах, в гл. V рассмотрена возможность образования сульфида меди еще в подвой толще. Кроме того, медь аффективно сорбируется на различных компонентах взвеси. Проведенные нами термодинамические расчеты (рис. 50) выявляют вероятные формы меди в черноморских осадках. Как видим, присутствие меди возможно в виде сульфида и в формах, ассоциирующих с пиритом. И. И. Волков и Л. С. Фомина [80] показали, что в пирите современных черноморских осадков содержится в среднем 0,128% CuO , а коэффи-

Таблица 31. Содержание различных форм меди и цинка в глубоководных осадках Черного моря (ст. 452 и 470), в % от их общей концентрации

Горизонт отбора проб, см	Отложения	Общая концентрация, $\mu \cdot 10^{-4}$ %		Форма										Нерастворимый остаток	
				сорбируемая, солевая		связанная с Fe (ОН) ₂ и MnO ₂		собственная твердая фаза (сульфиды)		входящая в пирит		связанная с органическим веществом			
		Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
0—10	СЧ	80	85	31	32	12	16	18	21	30	26	4	6	5	9
70—80	ДЧ	115	162	12	13	4	2	22	25	34	41	21	17	7	2
90—100	ЛЧ	100	110	16	15	11	8	19	19	31	37	14	11	9	10
150—160	ДЧ	45	62	17	8	24	27	12	15	13	20	5	2	29	28
210—220	НЧ	40	38	19	14	19	22	17	8	14	15	4	4	27	37
0—20	СЧ	95	70	23	25	15	12	20	19	26	23	6	8	10	13
40—50	ДЧ	105	75	14	9	7	10	22	33	36	29	15	12	6	7
50—70	ДЧ	128	110	8	12	11	6	17	38	40	25	16	16	5	3

Примечание. Отложения: СЧ — современные черноморские, ДЧ — древнечерноморские, НЧ — новозенские.

циент накопления меди в пирите составляет 20,5. Исходя из этих данных, они подсчитали, что 29—66% меди в современных осадках связано с пиритом. Многие исследователи отмечают также связь меди с органическим веществом. Для выяснения истинной роли основных компонентов осадков в процессах накопления меди (а также цинка) в довных отложениях мы разработали методику, заключающуюся в получении ряда последовательных вытяжек из пробы осадка различными растворами [39]: 1 — 0,1 н HCl — хорошо растворяет сорбированные и солевые формы меди и цинка; 2 — 0,3 н HCl — растворяет $Fe(OH)_3$ и MnO_2 ; 3 — 10% HCl, кипячение 30 мин — растворяет сульфиды меди и цинка; 4 — 0,1 н NaOH + 0,1 н HCl (1 : 4) — выщелачивает свободное и рыхлосвязанное органическое вещество, органо-минеральные соединения, гуматы; 5 — кипячение в царской водке 30 мин на водяной бане — полное разложение пирита. Разница между общей концентрацией элемента в осадке и суммой концентраций во всех вытяжках считалась нерастворимым остатком. Давняя методика проверена при анализе почв и различных образцов горных пород. Результаты эксперимента представлены в табл. 31. Сульфидная форма меди в современных осадках достигает 50%. Наряду с этим значительная часть меди находится в легкоподвижной — сорбированной и солевой формах. Таким образом, в глубоководных современных осадках медь в основном гидратенна. При этом незначительная часть ее связана с органическим веществом. Терригенная медь может содержаться в железомagneзиальных минералах — агите, турмалине, роговой обманке, полевых шпатах.

НИКЕЛЬ

Распределение никеля как в натуральных осадках, так и в бескарбонатных очень сходно с распределением меди (рис. 51), только несколько ярче пятна максимумов в юго-восточ-

ной части у побережья Малой Азии и в северо-западной части моря. Пределы изменения концентраций никеля в поверхностных осадках довольно широкие: от 20 до $300 \cdot 10^{-4}\%$ в пересчете на бескарбонатное вещество, в среднем $90 \cdot 10^{-4}\%$; в натуральных осадках в среднем содержится $60 \cdot 10^{-4}\%$. Максимальное содержание никеля в натуральных осадках наблюдается в глинах (в среднем $70 \times 10^{-4}\%$), а в бескарбонатных — глинах и известково-глинистых илах (около $85 \cdot 10^{-4}\%$). В целом в литологическом ряду от песков до известково-глинистых илов содержание никеля в пересчете на бескарбонатное вещество увеличивается (см. рис. 44). Средняя концентрация никеля в осадках Черного моря примерно равна его кларку в глинах и сланцах. Максимальное содержание у берегов Турции связано, видимо, с накоплением там продуктов выветривания основных и ультраосновных пород, в которых очень высок кларк никеля. Кстати, максимальные концентрации никеля у берегов Турции обнаружены и в Средиземном море [122].

При анализе распределения никеля в осадках отчетливо проявляется его корреляция с углеродом органического вещества и количеством пелитовой фракции. Видимо, в морской воде никель сорбируется на глинистых тонких частицах и органическом детрите. В осадках кроме сорбционных форм никеля возможно нахождение его в виде сульфида или в ассоциации с пиритом. По данным И. И. Волкова и Л. С. Фоминой [80], концентрация монооксида никеля в пирите современных черноморских осадков составляет 0,15% при коэффициенте накопления 18.

ЦИНК

В поверхностных осадках Черного моря наблюдается широкий диапазон концентраций цинка в натуральном осадке (от 32 до $2400 \times 10^{-4}\%$) и еще шире в бескарбонатном веще-

Рис. 51. Распределение никеля в верхнем слое осадков Черного моря [87], $n \cdot 10^{-4}\%$.

а — в натуральном осадке: 1 — < 40; 2 — 40—70; 3 — 70—100; 4 — > 100;
б — в бескарбонатном веществе осадков: 1 < 40; 2 — 40—70; 3 — 70—100; 4 — 100—200; 5 > 200

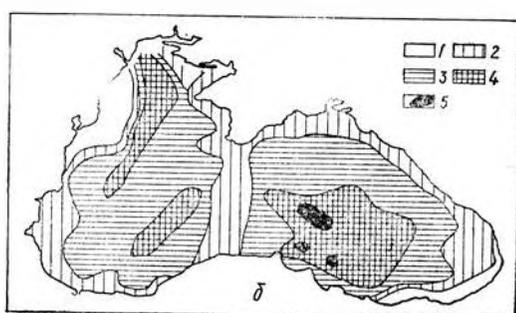
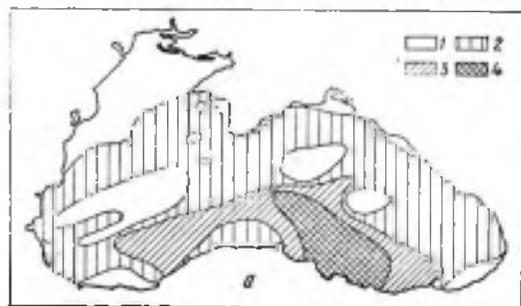


Таблица 32. Среднее содержание микроэлементов в современных осадках Черного моря, $\mu \cdot 10^{-4} \%$

Типы осадков	Цинк		Свинец		Молибден		Селен		Вольфрам		Мышьяк		Сорг. %	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Пески и ракушечники	44	77	10	15	2,8	6,1	0,1	0,3	30	106	10,6	11,4	1,13	1,4
Алевриты	89	92	19	21	10	10,7	0,3	0,4	63	68	12,1	14,4	0,68	1,65
Глинистые илы	94	116,4	25	29	17	18,5	0,5	0,6	44	50	12,9	15,2	1,44	1,75
Глинисто-известковые илы	147	265,5	24	44	32,7	43,5	1,6	2,7	52	72	11,4	19,7	2,75	2,75
Известково-глинистые илы	101,4	241	19	52	26,7	66	2,4	5,8	48	160	15,9	41,6	3,64	3,15

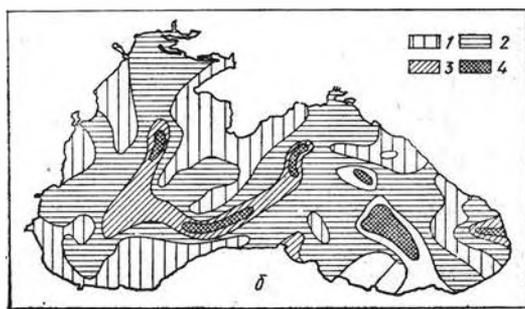
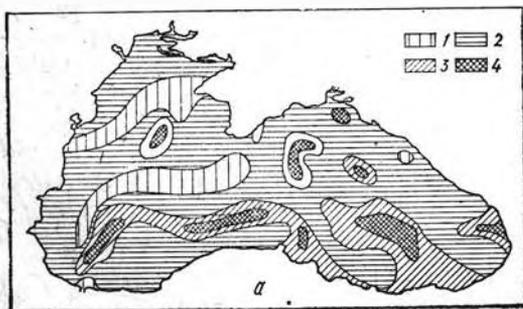
Примечание. Микроэлементы: 1 — в натуральном осадке, 2 — в бескарбонатном веществе; Сорг: 1 — по данным [159, 160], 2 — по [190].

стве (от 82 до $3892 \cdot 10^{-4} \%$). Среднее содержание цинка в различных типах осадков приведено в табл. 32. Такие высокие концентрации цинка обусловлены тем, что он составляет большую часть растворенного стока микроэлементов в черноморский бассейн. Несмотря на встречающиеся отдельные точки с очень высокими или очень низкими концентрациями, общий фон содержания цинка составляет $(50 - 100) \cdot 10^{-4} \%$, а в пересчете на бескарбонатное вещество — $(100 - 200) \cdot 10^{-4} \%$ (рис. 52, а, б). Из рисунков и таблицы видно, что достаточно явная корреляция цинка с органическим веществом отсутствует. Распределение цинка по литологическим разностям сходно с железом, марганцем и никелем. Однако характерные черты распределения последних по площади Черного моря у цинка выражены значительно слабее. Это объясняется особенностями миграции цинка в речных водах и его специфическими химическими свойствами. Как показано в гл. V, при высоких значениях pH цинк может образовывать цинкат-анионы, что значительно повышает его растворимость. Этот процесс вполне вероятен для цинка в лиманских водах, где значения pH достигают 9, а также в незначительной сте-

пени в поверхностных черноморских водах при pH 8,4. Кроме того, в сероводородной зоне происходит образование отрицательно заряженных гидросульфидных комплексов цинка. Эти процессы должны довольно существенно увеличивать подвижность цинка в морской воде. Однако если нет соответствующих условий для изменения форм миграции цинка, он остается менее подвижным и тяготеет к терригенной составляющей взвеси. Это мы и наблюдаем в южной части бассейна у побережья Малой Азии. Значительную приуроченность цинка к терригенной взвеси показывает схема распределения его абсолютных масс, осевших за современный период развития Черного моря (рис. 53). Образование пелагических максимумов цинка связано как с поступлением его с тонкими частицами терригенного материала, так и с накоплением гидрогенной части этого элемента, за счет образования сульфидов. Об этом свидетельствуют и формы нахождения его в глубоководных современных осадках (см. рис. 50, табл. 31). Термодинамические расчеты и экспериментальные данные показывают, что значительная часть цинка в поверхностных осадках халиста находится в гидрогенной легко подвижной форме (до 35%) и в форме сульфидов — собственно ZnS и в ассо-

Рис. 52. Распределение цинка в верхнем слое осадков Черного моря [43], $\mu \cdot 10^{-4} \%$:

а — в натуральном осадке: 1 < 50; 2 — 50—100; 3 — 100—150; 4 > 150;
б — в бескарбонатном веществе осадка: 1 < 100; 2 — 100—200; 3 — 200—300; 4 > 300



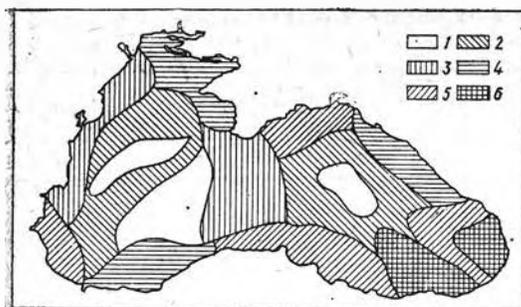


Рис. 53. Распределение абсолютных масс цинка в современных отложениях Черного моря, $\mu \cdot 10^{-2}$ г/см²:
 1 < 0,1; 2 — 0,1—0,2; 3 — 0,3—0,4; 4 — 0,5—0,6;
 5 — 0,8—1,1; 6 — 1,2—1,5

циации с ширитом [39]. Таким образом, цинк при миграции в воде Черного моря в зависимости от физико-химических условий может быть либо очень подвижным, либо в значительной степени связан с территинным веществом взвеси. Это, видимо, и отражается на схемах его площадного распределения в осадках, сочетающего в себе признаки как геохимически активного поведения элемента, так и неактивного.

СВИНЕЦ

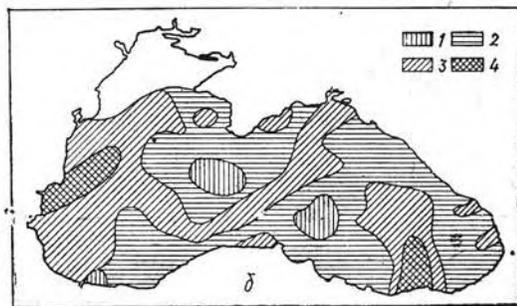
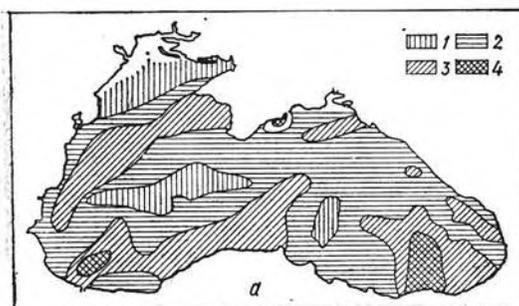
Содержание свинца в патуральных осадках поверхностного слоя колеблется $(1-100) \cdot 10^{-4}$ % при основном фоне $(20-30) \cdot 10^{-4}$ %. Средняя концентрация свинца в бескарбонатных осадках составляет $40 \cdot 10^{-4}$ %, максимальная — до 0,016%. От песков к алевролитам и глинистым илам в натуральном осадке содержание свинца повышается, а в глинисто-известковых и известково-глинистых — уменьшается. В бескарбонатном веществе осадка отмечено непрерывное возрастание концентраций свинца в литологическом ряду от песков до известково-глинистых илов (табл. 32). Таким образом, наблюдается некоторая корреляция распределения свинца в поверхностных

осадках с углеродом органического вещества и кальцием карбонатов. Пространственное распределение свинца по площади водоема отличается сложностью и многими характерными особенностями, выделяющими его из ранее рассмотренных элементов (рис. 54). Повышенное содержание его у побережья Малой Азии совпадает с пиком максимума у других тяжелых металлов и связано с накоплением здесь продуктов разрушения аффузивных пород. Область повышенных концентраций в западной части моря составляет отличительную особенность свинца и обусловлена, видимо, наличием здесь полиметаллического месторождения и свинцово-цинковых гидротермальных жил. Кроме того, область повышенного содержания совпадает с расположением высококарбонатных илов. В целом распределение свинца похоже на распределение малоподвижных элементов приуроченностью повышенных содержаний к периферии бассейна. Однако по подвижности в морской воде этот элемент отнесен ламп к группе меди и цинка. Видимо его геохимическая активность значительно снижается в результате совместного осаждения с карбонатом кальция. Преобладающей формой свинца в морской воде является $PbCO_3$, а в осадок он выпадает в виде карбоната свинца. Таким образом, совместное выделение свинца и кальция в осадки в виде карбонатов вполне вероятно. Этот процесс должен происходить в основном в прибрежной зоне при отсутствии в воде сероводорода. В центральных частях бассейна свинец подвижен за счет образования гидросульфидных комплексов. В осадках халестаза он содержится в основном в виде сульфидов и в сорбированной форме.

КОБАЛЬТ

Среднее содержание кобальта в патуральных поверхностных осадках Черного моря относительно невелико — около $15 \cdot 10^{-4}$ %. В пересчете на бескарбонатное вещество осадка

Рис. 54. Распределение свинца в верхнем слое осадков Черного моря [159], $\mu \cdot 10^{-4}$ %.
 а — в натуральном осадке: 1 < 15; 2 — 15—25; 3 — 25—40; 4 > 40; б — в бескарбонатном веществе осадков: 1 < 20; 2 — 20—40; 3 — 40—60; 4 > 60



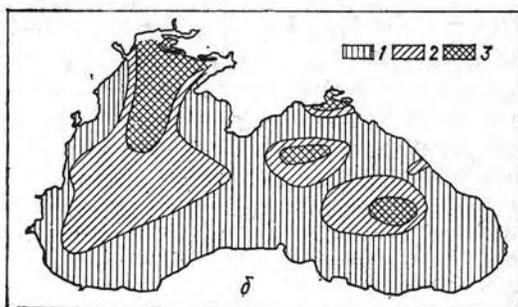
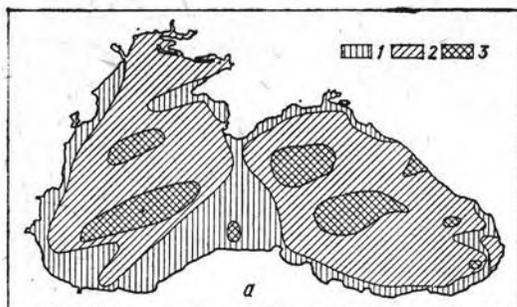


Рис. 55. Распределение кобальта в верхнем слое осадков Черного моря [87], $\mu \cdot 10^{-4}\%$.
 а — в натуральном осадке: 1 < 10; 2 — 10—18; 3 > 18; б — в бескарбонатном веществе осадков: 1 < 20; 2 — 20—30; 3 > 30

оно составляет $35 \cdot 10^{-4}\%$, при пределах колебания (от 5 до 70) $\cdot 10^{-4}\%$. В целом средние концентрации кобальта в современных осадках равны его содержанию в глинах и сланцах. Распределение кобальта по литологическим типам осадков сходно с распределением меди (см. рис. 44). Его содержание в натуральных осадках слабо возрастает в ряду от песков до известково-глинистых илов (от 5 до 15) $\times 10^{-4}\%$; в пересчете на бескарбонатное вещество это возрастание значительно больше — (от 10 до 45) $\cdot 10^{-4}\%$.

Пространственное распределение кобальта в натуральных поверхностных осадках практически не отражает влияния водосборных площадей бассейна (рис. 55, а). Равномерное распределение нарушается четырьмя пятнами максимумов в халистазах. При пересчете на бескарбонатное вещество пятна повышенной концентрации в восточной халистазе сохраняются, а в западной сменяются на язык, тянущийся из устья Днепра (рис. 55, б).

Наблюдается значительная корреляция кобальта с органическим веществом. Как известно, кобальт играет большую физиологическую роль и концентрируется в телах морских организмов. Экспериментально показано, что кобальт аффективно извлекается из морской воды планктоном и сорбируется органическим детритом. Эта тесная связь кобальта с органи-

ческим веществом отражается в распределении первого по площади водоема.

Из морской воды кобальт активно удаляется также путем сорбции на глинистых минералах, гидроксидах железа и марганца. В сероводородной зоне возможно образование сульфида кобальта, однако его растворимость значительно выше растворимости сульфидов других тяжелых металлов (см. гл. V). Поэтому кобальт сохраняет геохимическую подвижность даже в воде сероводородной зоны. Накопление его в пирите современных осадков также меньше, чем меди и никеля, примерно на порядок. По данным И. И. Волкова и Л. С. Фоминой [80], в пирите черноморских современных осадков содержится 0,017% CoO , а коэффициент накопления равен 9, что в два раза меньше, чем у никеля и меди.

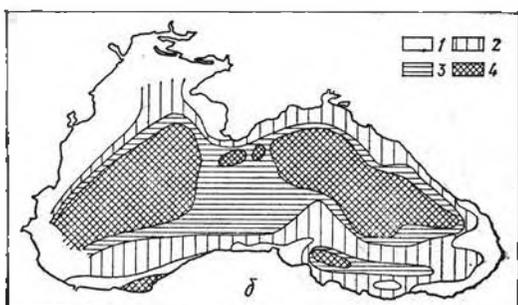
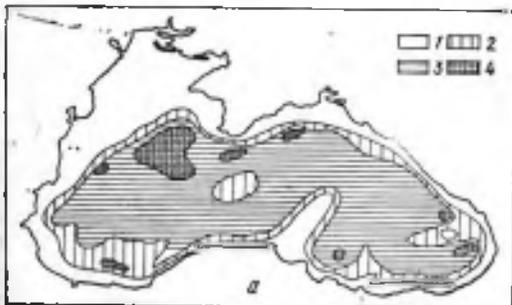
Таким образом, значительная геохимическая подвижность кобальта в речном стоке и в воде кислородной и сероводородной зон обеспечивает локализацию его максимальных количеств в центрах халистаза.

МОЛИБДЕН

Содержание молибдена в современных осадках Черного моря колеблется в пределах (от 1 до 52) $\cdot 10^{-4}\%$ при среднем содержании $26 \times 10^{-4}\%$ или в пересчете на бескарбонатное

Рис. 56. Распределение молибдена в верхнем слое осадков Черного моря, $\mu \cdot 10^{-4}\%$.

а — в натуральном осадке: 1 < 6,7; 2 — 6,7—13,3; 3 — 20—33; 4 > 33; б — в бескарбонатном веществе осадков: 1 < 6,7; 2 — 6,7—20; 3 — 20—33; 4 — 55



вещество (от 4 до 75) · 10⁻⁴% при среднем около 35 · 10⁻⁴%. Среднее содержание молибдена в различных типах осадков показано в табл. 32. Содержание молибдена возрастает при переходе от песков к глинисто-известковым и известково-глинистым илам, несколько повышаясь в высококарбонатных илах. При пересчете на бескарбонатное вещество рост концентрации молибдена становится непрерывным и максимум его содержания наблюдается в известково-глинистых илах.

Пространственное распределение молибдена в поверхностных осадках показано на рис. 56. В натуральных осадках его распределение довольно равномерное: самые минимальные концентрации приурочены к прибрежным областям, далее в открытом море наблюдается огромная область с высоким монотонным содержанием молибдена — (от 20 до 35) · 10⁻⁴%. Эта область занимает основную часть дна бассейна. При пересчете на бескарбонатное вещество закономерности распределения молибдена прослеживаются более четко. Области с низким содержанием примерно сохраняют свое местоположение и конфигурацию. Пятна повышенных концентраций смещаются в пелагиаль, образуя одну большую область в западной халистазе и другую — в восточной. По вещественному составу эти осадки представлены тонкодисперсными известково-глинистыми илами. Повышенное содержание молибдена в центрах халистазы объясняется как гидрогенным накоплением молибдена, так и отсутствием влияния разбавляющего действия терригенного материала. Распределение абсолютных масс молибдена, осевших за современный период развития Черного моря, также показывает отсутствие связи молибдена с терригенным веществом (рис. 57). Эксперименты по изучению подвижности молибдена в современных осадках глубоководной области показали, что до 50% молибдена имеет гидрогенное происхождение. В пирите современных

Рис. 57. Распределение абсолютных масс молибдена в современных отложениях Черного моря, $\mu \cdot 10^{-2}$ г/см²:

1 < 0,1; 2 — 0,1—0,15; 3 — 0,2—0,3; 4 — 0,3—0,4; 5 > 0,4

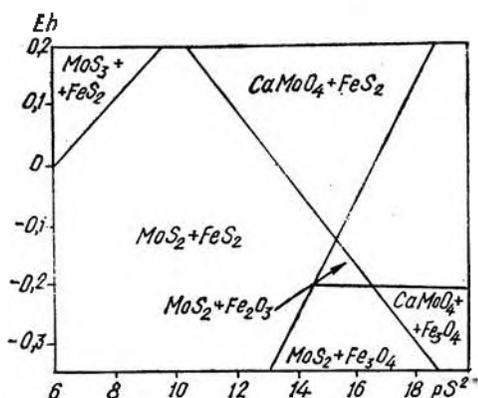
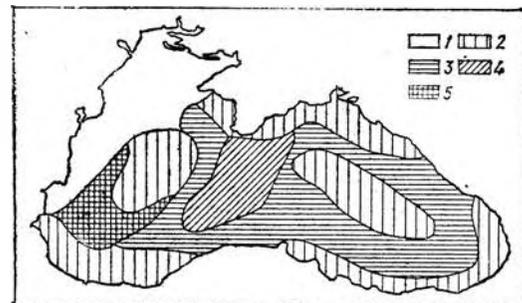


Рис. 58. Диаграмма полей преобладания соединений молибдена в отложениях Черного моря

осадков содержится 0,1% MoO₃, а коэффициент накопления его здесь составляет 36. При этом от 16 до 100% молибдена в современных осадках может быть связано с пиритом. Нахождение молибдена в осадках в форме сульфида, связанного с пиритом, подтверждается также термодинамическими расчетами (рис. 58) [29]. В гл. V была показана возможность образования MoS₃ уже в воде сероводородной зоны, который удаляется в осадки за счет сорбции на вавеси.

Терригенный молибден связан с минералами песчано-алевритовой фракции, содержится в рудных минералах, таких, как ильменит, магнетит и полевые шпаты. Значительная часть молибдена поступает в осадки в сорбированной форме на гидроксида железа и марганца. Последнее относится к прибрежным осадкам, расположенным в пределах кислородной зоны.

СЕЛЕН

В поверхностном слое современных осадков содержание селена колеблется (от 0,1 до 4,2) · 10⁻⁴%. В бескарбонатном веществе осадков пределы изменения концентраций селена возрастают (от 0,1 до 10,2) · 10⁻⁴%. Средние концентрации селена в основных типах современных осадков подсчитаны Е. Г. Соколовой и М. Ф. Пилипчуком [212] и представлены в табл. 32. Данные расчетов наглядно демонстрируют зависимость концентрации селена от степени дисперсности осадка. Содержание селена как в натуральных, так и в бескарбонатных осадках непрерывно растет в ряду от песков до известково-глинистых илов. В топких осадках пелагических областей Черного моря концентрация селена достигает 2,4 × 10⁻⁴%, а в пересчете на бескарбонатное вещество — 5,8 · 10⁻⁴%. Таким образом, содержание селена в черноморских осадках при-

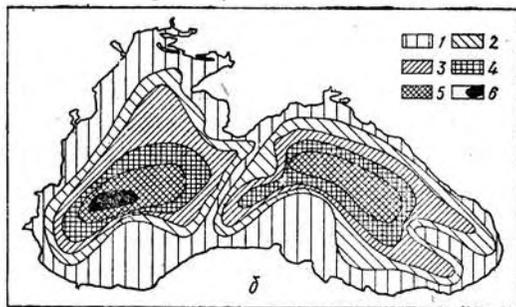
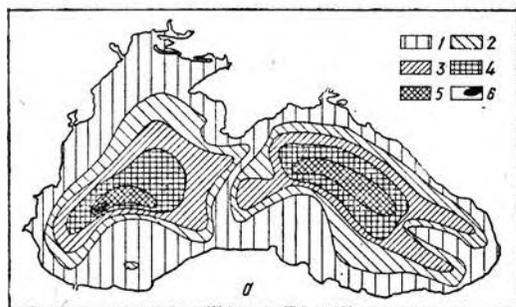


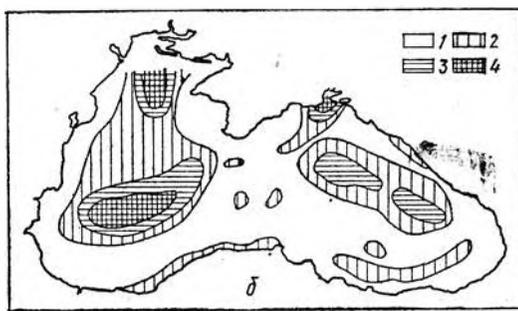
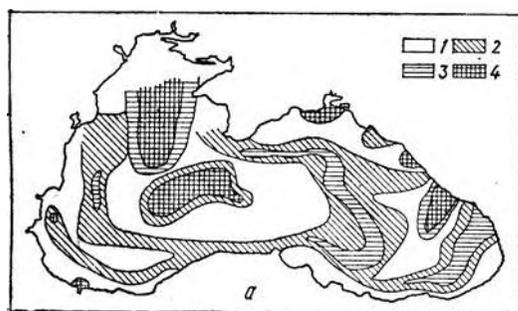
Рис. 59. Распределение селена в верхнем слое осадков Черного моря [212], $\mu \cdot 10^{-4}\%$.
 а — в натуральном осадке: 1 < 0,5; 2 — 0,5—1,0; 3 — 1,0—2,0; 4 — 2,0—3,0; 5 — 3,0—4,0; 6 — > 4,0; б — в бескарбонатном веществе осадков: 1 < 0,5; 2 — 0,5—1,0; 3 — 1,0—3,0; 4 — 3,0—5,0; 5 — 5,0—8,0; 6 — > 8,0

мерпо в 20—30 раз выше его кларка в земной коре и в 5 раз выше средних концентраций в осадочных породах. Несомненно, в глубоководных осадках Черного моря идет накопление селена. Ближе к берегу его содержание уменьшается и становится равным кларку в осадочных породах — около $0,5 \cdot 10^{-4}\%$ (рис. 59, а). При пересчете на бескарбонатное вещество схема распределения селена сохраняет свои характерные особенности (рис. 59, б). Максимальное содержание приурочено к центрам халистаза, а минимальное — к прибрежной области и зоне раздела халистаза. Распределение селена явно отличается от распределения терригенного обломочного материала, что свидетельствует о значительной подвижности его в осадочном процессе. Роль грубого обломочного материала в поступлении этого элемента в осадки явно второстепенна. В современных осадках Черного моря селен в основном накапливается осаждением из воды. Это может происходить либо за счет сорбции на тонких частицах взвеси селенитов и селенатов, либо за счет восстановления последних до элементарного коллоидного селена в сероводородной зоне. В любом случае селен остается в морской воде исключительно подвижным и по законам механической дифференциации, в соответствии со схемой течений, накапливается в пелагических зонах бассейна.

ВОЛЬФРАМ

Содержание вольфрама в поверхностных слоях натуральных осадков Черного моря изменяется в пределах (от 9, 5 до 100) $\cdot 10^{-4}\%$, составляя в среднем около $50 \cdot 10^{-4}\%$. В бескарбонатном веществе осадков пределы изменения концентраций расширяются — (40—360) $\cdot 10^{-4}\%$, а среднее содержание увеличивается до $70 \cdot 10^{-4}\%$. Средние концентрации вольфрама в различных типах современных осадков приведены в табл. 32. В натуральном осадке максимальные концентрации вольфрама приходится на алевриты. В бескарбонатном веществе осадков наблюдаются два ярко выраженных пика с максимальным содержанием — в песках и особенно в известково-глинистых илах. Следовательно, вольфрам в осадках Черного моря связан как с песчано-алевритовой фракцией прибрежных зон, так и с тонкой пелитовой фракцией, характерной для отложений халистаза. Это положение демонстрируют также карты площадного распределения вольфрама в поверхностных осадках Черного моря (рис. 60). В натуральных осадках распределение довольно пестрое и максимальное содержание вольфрама действительно отмечается как в центральной части бассейна, так и в прибрежных зонах — северо-западной

Рис. 60. Распределение вольфрама в верхнем слое осадков Черного моря [187], $\mu \cdot 10^{-4}\%$.
 а — в натуральном осадке: 1 — 24—40; 2 — 40—58; 3 — 58—80; 4 — > 80; б — в бескарбонатном веществе осадков [225]: 1 < 80; 2 — 80—160; 3 — 160—240; 4 — > 240



шельфовой области моря, вблизи Керченского пролива и у кавказского и азиатского побережий. При пересчете содержания вольфрама на бескарбонатное вещество осадков картина распределения W более четко отражает действительное поступление этого элемента на различные участки дна. В этом случае области прибрежных максимальных концентраций вольфрама сохраняются только в северо-западной части моря и около Керченского пролива. Основные зоны максимумов располагаются в восточной и западной халистазах моря.

Максимальные концентрации вольфрама в прибрежных областях моря связаны с выносом этого элемента в составе грубообломочного материала, богатого железистыми минералами. В тонкодисперсных илах вольфрам накапливается в результате сорбции на тонких частичках взвеси, гидроксидах железа и марганца. Возможно также образование вольфрамов железа и марганца.

МЫШЬЯК

В верхнем слое осадков Черного моря определено (от 2,3 до 145) · 10⁻⁴% мышьяка в натуральном осадке, среднее содержание составляет 11 · 10⁻⁴%; при пересчете на бескарбонатное вещество среднее содержание мышьяка равно 17 · 10⁻⁴%. Таким образом, содержание этого элемента в поверхностных черноморских осадках примерно равно его концентрациям в осадочных породах и современных морских осадках других бассейнов. В изверженных породах содержание мышьяка в 5 раз меньше. Поэтому на схемах его распределения в черноморских осадках (рис. 61) минимальные концентрации приурочены к побережью Малой Азии, где накапливаются продукты разрушения изверженных пород. Самые крупные области максимального содержания мышьяка расположены в центрах западной и восточной халистаз, в которые поступление терригенного материала ослаблено.

Накопление мышьяка здесь происходит за счет химических процессов в морской воде и осаждения его с тонкопелитовыми частицами взвеси. Обогащенность осадков мышьяком вблизи Керченского пролива связана с влиянием Керченского железорудного месторождения, где содержание As в рудах достигает 0,26%.

Закономерность распределения мышьяка в различных типах осадков Черного моря иллюстрирует табл. 32. Четко прослеживается зависимость содержания мышьяка от степени дисперсности осадка: как в натуральных осадках, так и в пересчете на бескарбонатное вещество наблюдается рост концентрации мышьяка в ряду от песков до известково-глинистых илов [190]. Наблюдается также корреляция содержания мышьяка с C_{орг}. Зависимость между углеродом органического вещества и мышьяком находит свое отражение и на схемах распределения по площади дна бассейна.

БОР

Содержание бора в осадках Черного моря изучено очень слабо. Данные ограничиваются анализом 23 проб с 14 станций (табл. 33) [229]. Поэтому на карте распределения изолинии не показаны, а лишь приведены фактические концентрации бора в поверхностных осадках (рис. 62, а). Средняя концентрация бора в осадках составляет 0,010%, что примерно равно среднему содержанию его в осадочных породах земной коры. Отклонения от среднего содержания в различных типах осадков не существенны. Минимальные концентрации бора найдены в наиболее грубых типах отложений — терригенно-гравийных, песках и ракушниках. По мере увеличения примеси ила в осадках содержание бора в них возрастает. В биогенном известковом материале бора значительно меньше, чем в терригенных илах. Для биогенного известкового материала характерна обратная связь содержания бора и CaCO₃ (рис. 62, б) [229].

Рис. 61. Распределение мышьяка в верхнем слое осадков Черного моря [190], п · 10⁻⁴%.
а — в натуральном осадке: 1 < 7,6; 2 — 7,6—10,8; 3 — 10,8—13,6; 4 > 13,6; б — в бескарбонатном веществе осадков [225]: 1 < 11,5; 2 — 11,5—15; 3 — 15—19; 4 > 19

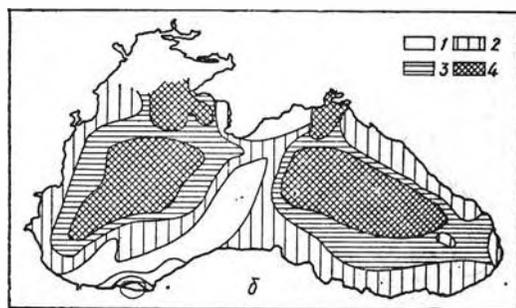
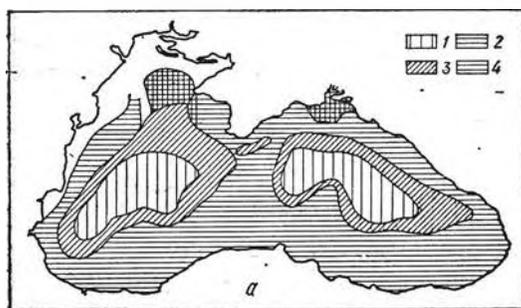


Таблица 33. Содержание бора в допных осадках Черного моря, %

Типы осадков	В натуральных осадках			В пересчете на бескарбонатное вещество		
	Количество проб	Предел колебаний	Среднее	Количество проб	Предел колебаний	Среднее
Пески	2	0,0015—0,0018	0,0016	2	0,0242—0,0243	0,0242
Биогенные известковые пески и крупные алевриты	3	0,0085—0,010	0,0095	3	0,0160—0,0245	0,0192
Илы терригенные и известковые биогенные	18	0,003—0,02	0,0116	18	0,0047—0,0249	0,0146
Все типы осадков	23	0,0015—0,02	0,010	23	0,0047—0,0249	0,0167

Вызывает интерес площадное распределение бора в поверхностных осадках. В восточной части Черного моря содержание бора значительно выше, чем в западной, хотя минералогически осадки этих областей почти ничем не различаются. Возможно, это обусловлено смывом продуктов деятельности грязевых вулканов, широко развитых на Керченском и Таманском п-вах. Выносы рек западной половины Черного моря изобилуют терригенными минералами, обедненными бором. Удивляет, однако, минимальное содержание бора именно в центре западной халистатической области. В морской воде бор находится в виде борной кислоты и ее анионов, что обеспечивает его значительную подвижность. В реках этот элемент переносится также в основном в рас-

творе. Следовательно, его распределение в осадках должно быть таким же, как наиболее подвижных элементов (Mo, As, Se, W). Но в западной части моря этого не происходит. Здесь минимальные концентрации бора можно объяснить наличием высококарбонатных илов. Как было показано выше, между бором и CaCO_3 существует обратная связь.

ЗОЛОТО

Содержание золота в различных типах черноморских поверхностных осадков приведено в табл. 34 [9]. Средние концентрации золота в терригенных осадках примерно равны его содержанию в осадочных породах и в два раза выше, чем в кислых и основных изверженных породах. В известково-биогенных илах золота примерно столько же, сколько в тер-

Рис. 62. Распределение бора в верхнем слое осадков Черного моря [229], $\mu \cdot 10^{-3}$.

а — в натуральном осадке; б — в зависимости от содержания CaCO_3 .

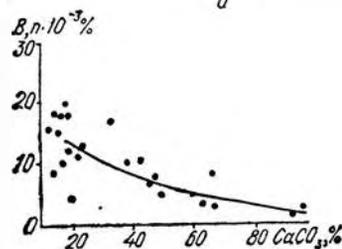
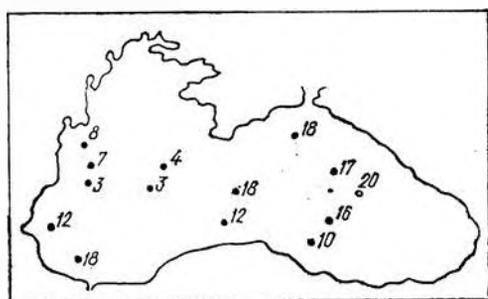


Таблица 34. Содержание золота в современных осадках Черного моря, $\mu \cdot 10^{-7}$ %

Типы осадков	Количество проб	Пределы колебаний	Среднее
Терригенные:			
алеврито-пелитовые	2	2,0—5,3	3,6
пелитовые	8	2,3—24,0	7,5
Среднее	10	2,0—24,0	6,0
Известковые биогенные и хемогенные:			
ракушечники	4	5,9—150,0	45,2
пески	1	—	3,5
крупные алевриты	1	—	6,7
пелитовые илы	5	4,6—9,0	6,7
Среднее	11	4,6—150,0	20,4

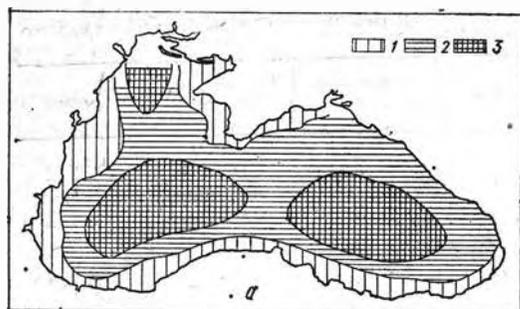
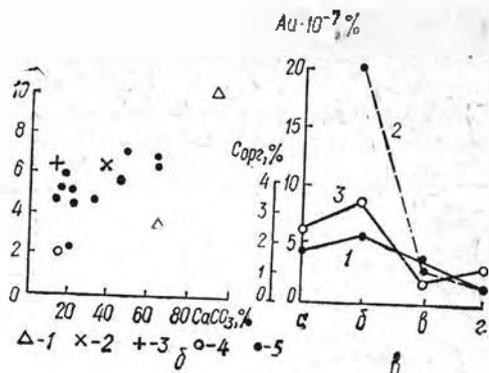


Рис. 63. Распределение золота в морских осадках, $\mu \cdot 10^{-7}\%$.

а — распределение золота в верхнем слое осадков Черного моря [9] (в натуральном осадке), $\mu \cdot 10^{-7}\%$: 1 < 4; 2 — 4—6; 3 > 6; б — зависимость распределения золота в современных осадках Черного моря от CaCO_3 . Осадки: 1 — песня, 2 — крупные алевриты, 3 — мелкие алевриты, 4 — алеврито-пелитовые, 5 — пелитовые, а — распределение среднего содержания золота в осадках Балтийского (а), Черного (б), Средиземного (в) морей и Атлантического океана (а): 1 — терригенные осадки; 2 — известковые, биогенные осадки; 3 — распределение Сорг



ригенных, исключение составляют ракушняка, содержащие золото на порядок выше. В терригенных осадках содержание золота повышается по мере их измельчения. В биогенных илах содержание золота заметно коррелирует с карбонатом кальция (рис. 63, а). Повышенные концентрации золота обычно приурочены к осадкам или фракциям, в которых резко преобладает ракушечный материал моллюсков. В целом между содержанием золота и количеством органического вещества в осадках наблюдается прямая связь. Эта связь прослеживается и на схематической карте распределения золота в поверхностных черноморских осадках (рис. 63, б). Повышенное содержание золота, как и органического углерода, приурочено к центральным халистатическим областям Черного моря.

Все изложенное выше позволяет предположить, что осаждение золота может происходить биогенным путем. Возможна также его сорбция на отмершем органическом веществе в тонкой минеральной завеси. Корреляция золота с органическим веществом видна также при сравнении данных по их содержанию в осадках различных морей бассейна Атланти-

ческого океана (рис. 63, в) [9]. Концентрация золота, максимальная в осадках Черного моря, уменьшается в ряду Черное, Балтийское, Средиземное моря, Атлантический океан. В такой же последовательности изменяется содержание органического углерода.

Схема площадного распределения золота совпадает со схемой распределения подвижных элементов и свидетельствует о значительной геохимической подвижности золота в осадочном процессе.

УРАН

В поверхностных осадках Черного моря содержание урана составляет (от 0,6 до 23) $\times 10^{-4}\%$, в среднем — $5 \cdot 10^{-4}\%$; при пересчете на бескарбонатное вещество осадка среднее содержание увеличивается. Наиболее обогащены ураном глинисто-известковые (0,001%) и известково-глинистые (0,0015%) илы. В глинистых илах содержание урана в два-три раза ниже, а в песках и алевритах — на порядок меньше, составляя в среднем $1 \cdot 10^{-4}\%$. Концентрация урана в известково-глинистых илах

Рис. 64. Распределение урана в верхнем слое осадков Черного моря, $\mu \cdot 10^{-4}\%$.

а — в натуральных осадках: 1 — 1—3; 2 — 3—5; 3 — 5—10; 4 — 10—20; б — в бескарбонатном веществе осадков: 1 — 3—5; 2 — 5—10; 3 — 10—20; 4 > 20

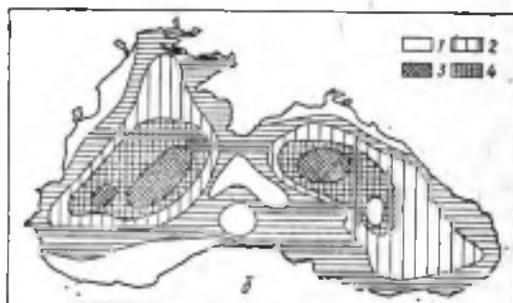
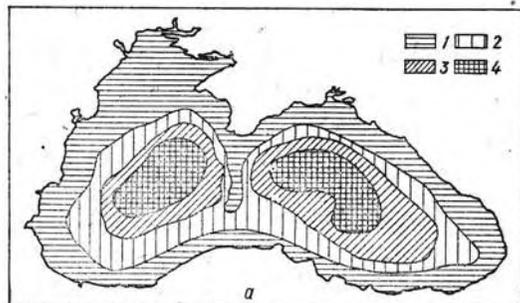


Таблица 35. Содержание урана в различных фракциях глубоководных осадков Черного моря, $\mu \cdot 10^{-4} \%$

Станция	Горизонт отбора	Фракции, мм									Весь осадок
		$\leq 0,001$			0,001—0,01			$> 0,01$			
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	
428	0—28	24	35	69	8,4	38	22	2,5	27	9	12,2
	40—52	9,6	30	47	8,8	51	48	1,6	30	7	6,8
470	30—40	16	36	47	9,6	51	48	2,7	19	5	10,2
	40—59	13,2	31	54	6,2	48	39	2,5	21	7	7,6

Примечание. Содержания: 1 — во фракции, %; 2 — фракции в осадке, %; 3 — урана в данной фракции от общего содержания в осадке, %.

современных осадков в 5 раз превышает кларк этого элемента в осадочных породах. Следовательно, в осадках глубоководной зоны Черного моря происходит накопление урана.

Площадная схема распределения урана в поверхностных осадках (рис. 64) полностью соответствует схемам распределения подвижных элементов. При этом области наиболее высоких концентраций в халистазах Черного моря выражены ярче, чем у всех ранее рассмотренных элементов, что свидетельствует об исключительно высокой геохимической подвижности урана в осадочном процессе. Действительно, при рассмотрении форм микроэлементов в морской воде, уран оказался самым подвижным элементом. Накопление урана в глубоководных осадках видимо происходит гидрогенным путем. Как было показано в гл. V, уран в нижних слоях морской воды способен восстанавливаться до четырехвалентного состояния и эффективно сорбироваться на различных компонентах взеси. О поступлении урана в глубоководные осадки из воды также свидетельствует подвижность его в верхних слоях отложений. При выщелачивании урана из глубоководных современных осадков бидистиллированной и искусственной морской водой в раствор переходило до 40% его [256]. Подвижность урана в прибрежных осадках значительно ниже — примерно 3—5%. Очевидно в эти осадки уран поступает с терригенным сносом.

Возвращаясь к схемам распределения урана и сравнивая их с картами терригенно-минералогических провинций Черного моря и с картами распределения глинистых минералов [60, 282], можно отметить, что достаточно определенной корреляции здесь не наблюдается. Хотя в юго-восточной области, где терригенный материал, сносимый в море, представлен глинистым и карбонатным флишем Кавказа (юра — мел), выдерживается общая закономерность тяготения урана к известково-глинистым илам; здесь концентрации урана повышены. Гораздо лучше прослеживается связь между распределением урана в поверхностных

осадках и распределением гранулометрических фракций в них. Максимальное развитие пелитовой фракции в пределах халистаза Черного моря полностью отвечает пятнам повышенной концентрации урана. Для подтверждения этой связи мы проанализировали на содержание урана различные гранулометрические фракции глубоководных осадков (табл. 35). Данные таблицы наглядно показывают, что пелитовая фракция обогащена ураном по сравнению со всеми осадками, не говоря уже об их терригенной составляющей. На долю урана фракции $> 0,001$ мм приходится около 50% всего урана осадка, еще 20—40% приходится на фракцию 0,001—0,01 мм. На фракцию $\geq 0,01$ мм приходится лишь очень незначительная доля всего урана (5—10%). При этом концентрация урана во фракции $\geq 0,01$ мм совпадает с концентрацией в современных осадках прибрежных областей и всех новоэвксинских. Этот факт еще раз доказывает, что содержание урана в новоэвксинских и современных осадках прибрежной области обусловлено, в основном, терригенным сносом, а накопление урана в современных глубоководных осадках происходит за счет его осаждения из воды. Формирование здесь областей с относительно высокими концентрациями урана происходит при отсутствии разбавляющего действия грубого терригенного материала. Это хорошо видно из схематической карты распределения абсолютных масс урана, осевших за современный период развития Черного моря (рис. 65). Как видим, они сдвинуты в пелагиаль относительно максимумов абсолютных масс терригенного вещества.

При рассмотрении распределения урана в поверхностных черноморских осадках необходимо отметить его четкую корреляцию с органическим веществом (рис. 66, а) [146]. Предполагается, что выведение урана из воды в осадки осуществляется исключительно за счет сорбции на органическом веществе. Однако корреляция урана с $C_{орг}$ наблюдается лишь в поверхностных осадках, чего не происходит при исследовании содержания этих компонен-

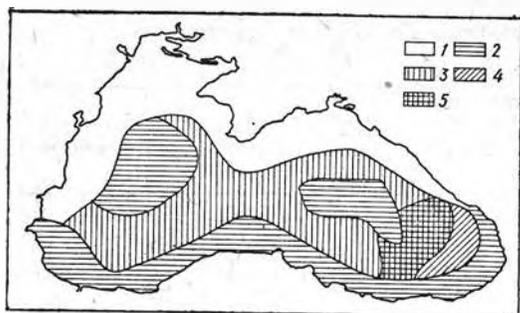


Рис. 65. Распределение абсолютных масс урана в современных отложениях Черного моря, $\mu \cdot 10^{-2}$ г/см²:

1 — 0,005—0,015; 2 — 0,02—0,022; 3 — 0,03—0,035; 4 — 0,04—0,045; 5 — 0,05—0,08

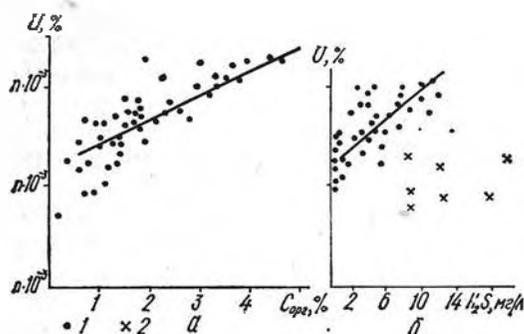


Рис. 66. Графики корреляции урана с $C_{орг}$ (а) и H_2S (б) в осадках Черного моря:

1 — осадки прибрежной зоны и области халистаза, 2 — осадки континентального склона

тов в колонках отложений. Современные осадки обогащены ураном даже по сравнению с сапропелевыми илами. Кроме этого, было установлено, что сорбция урана на органическом веществе не выше, чем на минеральных компонентах взвеси [38, 14]. Возможно, связь урана с $C_{орг}$ в современных осадках обусловлена их одинаковой формой миграции в реках и море. Находясь в основном в растворенном состоянии, они по законам механической дифференциации отлагаются в осадках центральных зон бассейна. Необходимо также отметить, что распределение абсолютных масс урана отлочно от распределения абсолютных масс органического вещества, что также указывает на отсутствие между ними идеальной связи. Таким образом, органическое вещество, хотя и является фактором, контролирующим содержание урана в осадках, но не единственным и не определяющим.

Видимо в глубоководной зоне уран выделяется в осадки за счет химических процессов под влиянием низкого окислительно-восстановительного потенциала. В пользу этого предположения свидетельствуют данные по распределению урана в воде, а также результаты расчетов и экспериментов (см. гл. V). Кроме

того, наблюдается четкая корреляция в содержании урана и Eh по колонкам осадков. В поверхностных отложениях такой корреляции не проводили, но связь концентраций урана с H_2S в осадках прибрежной области и зон халистаза также довольно четкая (рис. 66). Однако в осадках континентального склона повышение концентрации сероводорода не скаывается на изменении концентрации урана [146].

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ОСАДКОВ

Итак, мы разобрали индивидуальные особенности распределения микроэлементов в поверхностных осадках Черного моря. Анализируя общие черты площадного распределения элементов, Н. М. Страхов [223, 224] разделил их на три группы. В основу деления были положены формы миграции элементов в питающих бассейнах рек.

К первой группе, по классификации Н. М. Страхова, относятся наименее геохимически подвижные элементы: Ti, Zr, Ge, Cr, V. Эти элементы поступают в море исключительно во взвешенной форме, в основном в грубых фракциях взвеси. Ко второй группе относятся Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Mo, W, As, Se, Au, $CaCO_3$, U, $C_{орг}$, P, в поступлении которых с речным стоком отчетливо прослеживается роль растворов. Кроме того, наблюдается их явно выраженное тяготение к тонкопелитовой фракции взвеси. Раавица в формах миграции этих двух групп в речных водотоках отражается на их площадном распределении в поверхностных осадках Черного моря. Для всех элементов первой группы минимальное содержание отмечается в халистазах, причем самые низкие значения приходится на центральные части халистаза. Ближе к берегам и в полосе между Крымским п-овом и анатолийским побережьем располагаются более высокие концентрации, вплоть до максимальных. Во второй группе в халистазах всегда локализовано максимальное содержание. Концентрации элементов уменьшаются от центра моря в сторону берега. К полосе между Крымским п-овом и анатолийским побережьем всегда приурочены меньшие содержания, чем в халистазах. Поэтому западный и восточный халистатические максимумы отделены друг от друга меридиональной полосой с меньшим содержанием.

На описанное распределение элементов в осадках влияют гидродинамика верхних слоев воды Черного моря и происходящая механическая дифференциация поступающего в бас-

сей вещества. Элементы первой группы оседают вместе с грубообломочным терригенным материалом в прибрежной области в зонах круговых течений. Абсолютные массы терригенной кластики даже видимо несколько опережают элементы первой группы при движении от периферии к центру. Вынос абсолютных масс микроэлементов второй группы в пелагиаль происходит в большей степени, чем вынос общей массы кластического материала. Это получается за счет их значительной геохимической подвижности. В результате в пелагических влах по сравнению с прибрежными осадками возникают высокие концентрации элементов второй группы.

В третью группу Н. М. Страхов выделяет Pb и Zn. Их распределение в поверхностных осадках не похоже ни на одну из первых двух групп и отличается значительной пятнистостью. В целом распределение этих элементов видимо ближе ко второй группе, но осложнено какими-то неизвестными обстоятельствами. В речном стоке цинк и свинец тяготеют к субколлоидной фракции взвесей и частично переносятся в растворе, что также характерно для элементов второй группы. К этой же группе видимо можно отнести и рассматриваемый в данной работе бериллий, судя по его подвижности в морской воде. Галлий и редкоземельные элементы относятся к первой группе.

Таким образом, по Н. М. Страхову, распределение элементов в поверхностных осадках Черного моря контролируется двумя факторами: «формами миграции в речном стоке и гидродинамическим режимом поверхностной, кислородной зоны водной массы. Два циклонических кольца течений и отвечающие им халистазы запечатлелись на картах с чрезвычайной ясностью, хотя прямо противоположно у I и II групп» [223].

С этим положением трудно не согласиться. Однако вторую группу можно разделить на две подгруппы. К подгруппе «а» следует отнести элементы, геохимическая подвижность которых выражается в основном в приуроченности их к наиболее тонкой фракции взеси, а доля растворенной формы в речных водотоках невелика. Это элементы Fe, Mn, Ni, Cu, Be, Zn, Pb. Они еще в значительной степени связаны с терригенным материалом, а доля их водородной формы даже в глубоководных осадках мала. Не случайно максимумы их содержания в пелагиали ясно проявляются только при пересчете на бескарбонатное вещество. Судя по распределению абсолютных масс меди и цинка, элементы этой подгруппы выносятся в пелагиаль лишь незначительно интенсивней основной массы терригенной кластики (см. рис. 49, 53). Основное количество этих элементов оседает в прибрежной области и зоне

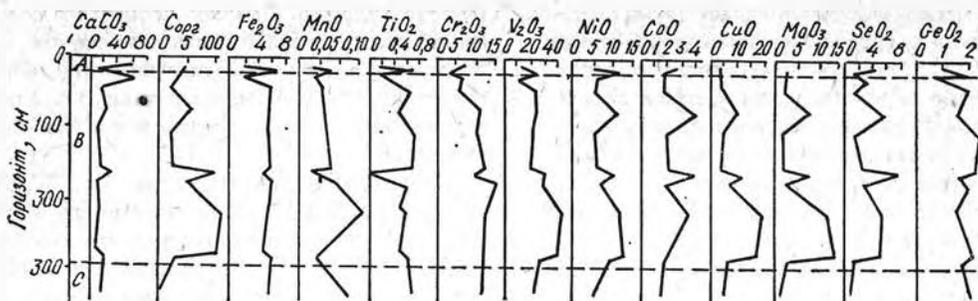
раздела халистаз. Высокое процентное содержание их в центральных частях бассейна при пересчете на бескарбонатное вещество объясняется именно тяготением к тонкой фракции терригенной взеси, которая выносятся сюда течениями.

К подгруппе «б» относятся Mo, W, Se, As, Au, U, Co, $C_{орг}$, которые в водах и рек, и моря мигрируют почти исключительно в растворе. В глубоководных осадках они практически не связаны с терригенным материалом, а имеют гидротенное происхождение. Их абсолютные массы значительно сдвинуты в пелагиаль относительно терригенной кластики, что можно видеть на примере распределения абсолютных масс урана и молибдена (см. рис. 57, 65). Значительный вынос этих элементов в центры халистаз обеспечивает появление там наиболее высоких концентраций их даже в натуральном веществе осадков.

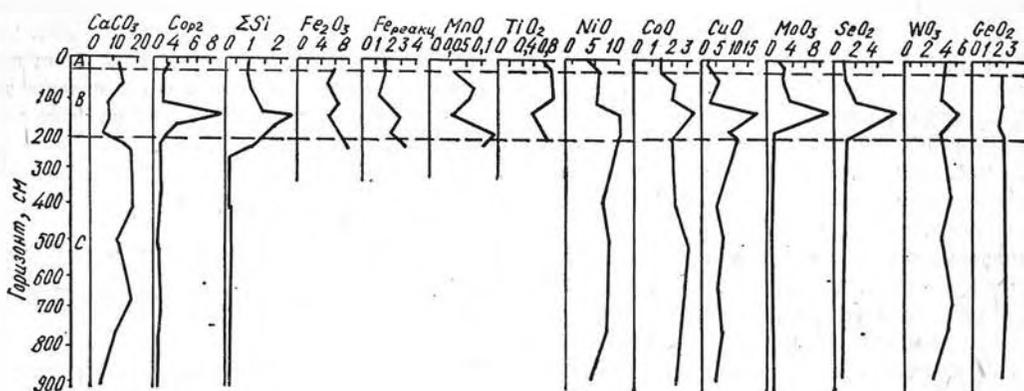
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ТОЛЩЕ ЧЕРНОМОРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ

Картина распределения микроэлементов в толще черноморских осадков сложная и неоднозначная. Разберем вначале характерные особенности этого распределения в глубоководных осадках. Наиболее существенные черты в распределении каждого из микроэлементов в отдельности можно проследить по рис. 67, 68 и табл. 36 (на рис. 67 — данные [74], в табл. 36 и на рис. 68 — наши). В современных и древнечерноморских отложениях наблюдается наиболее резкое распределение, в новозависинских оно более монотонное. Распределение практически всех микроэлементов зависит от содержания в осадках карбоната кальция. При увеличении последнего концентрации микроэлементов уменьшаются. В распределении многих из исследованных микроэлементов отмечается корреляция их содержания с содержанием в осадках органического вещества. Однако часто такая корреляция очень слабо выражена и не по всей длине колонок. Некоторые элементы вообще не обнаруживают такой корреляции.

Для выяснения общих закономерностей распределения элементов в толще черноморских отложений И. И. Волков [74] подсчитал их средние концентрации отдельно в современных, древнечерноморских и новозависинских осадках в натуральном веществе и за вычетом карбоната кальция (табл. 37). Нами выполнены аналогичные расчеты для TR, Ga, Cr, Cu, Zn, Be, Pb, Mo, As, U (табл. 38) (для TR использованы данные [237], для мышьяка —



а



б

Рис. 67. Распределение компонентов в осадках по разрезу ст. 1567 (а), 4751 (б).

Отложения: А — современные, В — древнечерноморские, С — новозвксинские. Содержание: CaCO_3 — TiO_2 , %; Cr_2O_3 — MoO_3 , $\mu \cdot 10^{-3}$ %; SeO_2 , GeO_2 , WO_3 , $\mu \cdot 10^{-4}$ %

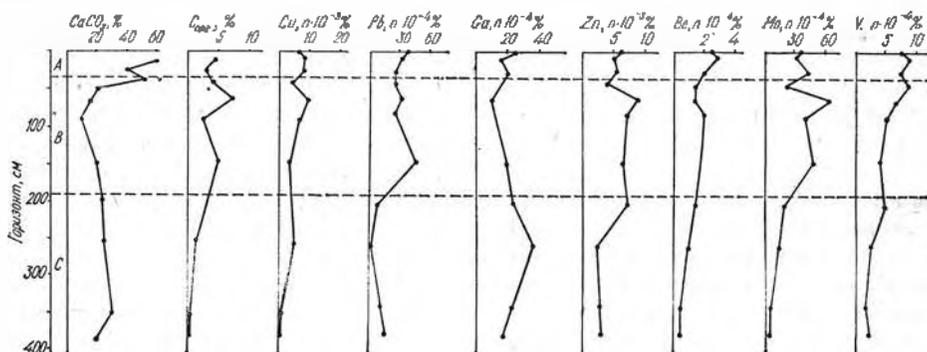


Рис. 68. Распределение CaCO_3 , $\text{C}_{\text{орг}}$ и микроэлементов по разрезу ст. 1632.

Отложения: А — современные, В — древнечерноморские, С — новозвксинские

[186], для остальных — наши). Надо отметить, что для элементов Cr, Cu, Mo, V наблюдается вполне хорошее совпадение данных И. И. Волинов с результатами наших расчетов. Приведенные в таблицах сведения показывают, что средние концентрации микроэлементов в различных отложениях Черного моря значительно изменяются. Для Fe, Mn, Ti, Zr, Cr, V, Ge, Ga и TR максимальное содержание наблюдается в новозвксинских отложениях, убывая в древнечерноморских и

современных. Для остальных элементов наиболее высокие концентрации отмечены в древнечерноморских и современных осадках, а в новозвксинских они резко уменьшаются.

Расположение многих станций практически на одной широте позволило построить разрезы распределения некоторых элементов в голоценовой толще отложений по 43° с. ш. ст 29 до 39° в. д. (рис. 69). Разрезы проходят через всю глубоководную область Черного моря и наглядно демонстрируют накопление микроэле-

Таблица 36. Распределение урана, меди, цинка и молибдена в дольных отложениях Черного моря, $\mu \cdot 10^{-4} \%$ (в натуральном осадке)

Станция, горизонт отбора проб, см	Отложения	U	Cu	Zn	Mo
443					
0-10	СЧ	7,0	35	65	10
10-20	СЧ	9,1	30	55	20
70-80	ДЧ	4,3	50	85	70
230-240	ДЧ	5,1	40	100	30
280-290	ДЧ	3,8	60	72	30
300-310	НЭ	4,5	55	44	30
430					
0-10	СЧ	7,2	30	48	25
110-130	ДЧ	4,1	60	190	100
180-200	ДЧ	5,2	52	145	110
220-250	НЭ	2,8	30	28	1,0
320-340	НЭ	2,4	10	22	8,0
495					
0-10	СЧ	5,2	42	32	34
20-30	СЧ	6,4	35	32	44
100-110	ДЧ	3,1	51	95	36
190-200	ДЧ-НЭ	2,0	22	26	32
605					
0-10	СЧ	8,0	20	70	20
20-30	СЧ	6,5	30	60	20
90-100	ДЧ	4,0	50	110	40
170-180	ДЧ	4,5	150	170	100
300-310	НЭ	8,0	50	65	5,0
340-350	НЭ	2,0	30	35	5,0
486					
0-10	СЧ	7,0	50	55	30
60-70	ДЧ	4,5	100	90	90
140-150	ДЧ	5,0	110	95	100
180-190	ДЧ	4,5	150	120	120
240-250	ДЧ	4,0	130	150	150
400-410	ДЧ-НЭ	2,5	30	40	15
446					
0-10	СЧ	4,8	52	62	28
40-50	СЧ	10,6	64	117	26
80-90	ДЧ	1,9	69	175	41
120-130	ДЧ	4,4	72	81	34
150-160	ДЧ	4,8	120	144	72
240-250	НЭ	4,2	49	38	21
448					
0-10	СЧ	10,2	30	28	60
20-30	СЧ	3,5	40	20	30
90-100	ДЧ	4,4	50	100	200
170-180	НЭ	3,8	6,0	18	2,0
180-190	НЭ	5,1	1,0	15	1,0
280-290	НЭ	3,1	30	37	17
1297					
0-10	СЧ	6,5	12	24	11
20-30	СЧ	6,8	19	38	14
70-80	ДЧ	5,1	51	78	43
140-150	ДЧ	4,3	35	110	34
160-170	ДЧ	3,8	55	125	41
300-310	ДЧ	4,0	42	65	47
450-460	НЭ	1,8	10	18	16
1307					
0-8	СЧ	14,0	65	85	52
40-58	ДЧ	6,8	120	135	64
80-100	ДЧ	5,5	85	70	58
120-140	ДЧ	7,2	105	115	72
560-580	НЭ	3,6	45	34	18
600-620	НЭ	4,0	52	25	15
1303					
0-6	СЧ	15,5	80	90	45

Окончание табл. 36

Станция, горизонт отбора проб, см	Отложения	U	Cu	Zn	Mo
6-36	СЧ	9,8	100	124	50
80-80	ДЧ	5,6	140	180	60
100-130	ДЧ	6,2	95	120	72
480-500	НЭ	3,0	54	40	20
530-555	НЭ	4,2	34	26	10
1633					
0-20	СЧ	12,2	75	105	60
60-80	ДЧ	7,2	92	80	75
100-120	ДЧ	6,4	115	140	100
160-180	ДЧ	6,4	60	75	55
528-540	НЭ	3,6	48	35	28

Примечание. Отложения: СЧ — современные черноморские, ДЧ — древнечерноморские, НЭ — новозввинские.

Рис. 69. Распределение микроэлементов в черноморских голоценовых отложениях, $\mu \cdot 10^{-4} \%$. а — медь: 1 — 80-120; 2 — 80-80; 3 — 30-60; 4 — 40-60; 5 — 10-30; цинк: 1 — 80-140; 2 — 80-90; 3 — 60-80; 4 — 50-80; 5 — 20-40; молибден: 1 — 50-70; 2 — 40-50; 3 — 20-50; 4 — 30-50; 5 — 5-20; уран: 1 — 4-8; 2 — 8-10; 3 — 10-15; 4 — 3-4; 5 — 2-3; бериллий: 1 — 2-2,5; 2 — 2,5-3; 3 — 3-3,5; 4 — 1,0-2,0; 5 < 1,0; в — свинец: 1 — 40-50; 2 — 35-40; 3 — 30-35; 4 — 20-30; 5 — 10-20; хром: 1 — 80-80; 2 — 50-60; 3 — 40-50; 4 — 80-90; 5 — 80-100. Отложения: Q_4^2 — современные, Q_4^1 — переход от современных к древнечерноморским, Q_4^0 — древнечерноморские, Q_3^1 — Q_3^2 — переход от древнечерноморских к новозввинским, Q_3^0 — новозввинские

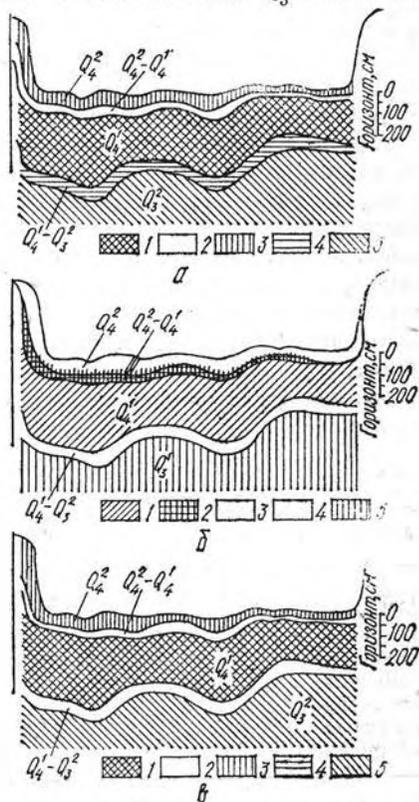


Таблица 37. Элементы в глубоководных осадках Черного моря

Отложения		Среднее содержание								
		%								
		CaCO ₃	C _{орг}	Fe	Mn	Ti	P	Ni	Co	Cu
Современные	а	36,96	3,02	3,29	0,048	0,25	0,081	46	16	36
	б	—	5,61	4,73	0,071	0,38	0,135	76	29	58
Древнечерноморские	а	18,14	7,07	3,44	0,047	0,27	0,087	72	23	76
	б	—	8,76	4,53	0,064	0,35	0,118	93	28	95
Сапропелевые	а	13,23	10,67	3,45	0,044	0,24	0,102	92	30	106
	б	—	12,16	4,32	0,057	0,30	0,121	105	34	121
Глинистые и глинисто-известковые	а	24,43	2,69	3,43	0,051	0,31	0,079	51	15	40
	б	—	4,65	4,78	0,074	0,41	0,113	77	21	62
Новоэвксинские	а	14,75	0,75	4,14	0,079	0,39	0,077	54	17	44
	б	—	0,87	5,16	0,095	0,47	0,087	63	19	51

Примечание. Содержание: а — в натуральном осадке; б — в бескарбонатном веществе.

Таблица 38. Среднее содержание элементов в глубоководных осадках Черного моря, $\mu \cdot 10^{-4} \%$

Отложения		Cu	Zn	Be	Pb	Mo	As	U	Cr	Ga	ΣTR
Современные	а	42	59	3,0	35	28	13,1	8,5	54	25	95
	б	63	84	4,3	58	40	21	16,4	71	38	—
Древнечерноморские	а	78	94	2,2	48	61	18	5,8	73	21	70
	б	94	112	3,1	71	72	23	7,1	89	33	—
Новоэвксинские	а	33	36	0,8	18	8,6	6,1	3,1	102	40	125
	б	41	44	1,1	23	9,1	7,8	3,4	114	48	—

Примечание. Содержание: а — в натуральном осадке; б — в бескарбонатном веществе.

ментов в определенных слоях отложений. Изменение распределения разных микроэлементов происходит с различной контрастностью. Кроме этого явно видно, что Cu, Zr, Mo, Pb концентрируются в основном в древнечерноморских осадках, а U и Be — в современных. Для более четкого выявления особенностей распределения элементов в различных слоях отложений, в табл. 39 представлены их относительные концентрации. При этом содержание элементов в новоэвксинских осадках принято за единицу. Результаты такого пересчета показывают, что по характеру поведения в толще голоценовых отложений все элементы разделяются на три группы.

В первой группе (Fe, Mn, Ti, Zr, Cr, Ga, Ge, V, TR) распределение происходит следующим образом: максимальное содержание отмечено в новоэвксинских отложениях, минимальное — в древнечерноморских и несколько выше — в современных осадках. От этой закономерности несколько отклоняется распределение ванадия, максимум концентрации которого наблюдается в древнечерноморских осадках. Во второй группе (Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Mo, As, Se, C_{орг}) максимальное содержание отмечается в древнечерноморских осадках, а минимальное — в новоэвксинских. В современных осадках содержание этих элементов несколько уменьшается по сравнению с древне-

Таблица 39. Относительное содержание элементов в толще глубоководных осадков Черного

Отложения	CaCO ₃	C _{орг}	Fe	Mn	Ti	Zr	Ge	Cr	V	Ga	Be
Современные	2,5	6,4	0,92	0,75	0,81	0,78	0,88	0,59	0,70	0,79	1,21
Древнечерноморские	1,23	10,1	0,88	0,68	0,84	0,68	0,84	0,74	1,15	0,69	2,82
	Сапропелевые	0,9	14,0	0,84	0,59	0,63	0,60	0,76	0,71	1,34	—
Глинистые и известково-глинистые	1,59	5,3	0,93	0,77	0,87	0,77	0,92	0,76	0,93	—	—
Новоэвксинские	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

n · 10 ⁻⁴ %							
Mo	W	V	Gr	Zr	Se	Ge	U
22	36	84	41	104	1,7	0,9	7,7
29	57	106	68	155	3,8	1,5	16
49	33	140	66	116	3,3	1,2	7,7
59	42	174	86	134	4,5	1,4	8,6
77	40	177	68	107	4,8	1,2	12
87	44	203	82	119	5,6	1,3	13
15	25	99	61	126	1,6	1,2	3,6
25	39	140	89	152	3,2	1,6	4,2
2,1	25	135	96	165	0,4	1,5	1,5
2,3	29	151	116	198	0,5	1,7	1,7

черноморскими, оставаясь значительно выше, чем в новозвксинских. И, наконец, в третьей группе (U, W, Be, P, CaCO₃) обнаруживается непрерывный рост концентраций от новозвксинских осадков к современным.

Таким образом, содержание всех изучаемых элементов закономерно изменяется при переходе от новозвксинских осадков к современным. Эти изменения сводятся к увеличению в осадках посленовозвксинского времени содержания геохимически подвижных элементов и уменьшению малоподвижных. Видимо такое поведение элементов обусловлено изменениями геохимической обстановки в Черном море, которые проявились в посленовозвксинское время. Рассмотрим это положение более подробно. Все элементы первой группы, кроме железа и марганца, по классификации Н. М. Страхова, в геохимическом смысле относятся к инертным элементам. При трансгрессии моря, начавшейся в новозвксинское и закончившейся в древнечерноморское время, увеличились площади шельфов и развились лиманы по периферии бассейна. Наиболее четко это проявилось в северо-западной части моря. Элементы Ti, Zr, Ge, Ga, Cr, V, тяготеющие к грубоаернистой составляющей взвеси и осадки вблизи берегов при трансгрессии, двигались за береговой линией и все дальше ухо-

дили от глубоководной области в сторону шельфа. Кроме того, на распределение элементов повлияло изменение гидродинамического режима бассейна.

Скорость осадконакопления в новозвксинское время в 5—6 раз превышала современную [109]. Следовательно, жидкий и твердый стоки были тоже больше, чем сейчас, что поддерживало более высокие скорости круговых течений. Эти явления ослабляли механическую дифференциацию поступающего в бассейн материала и способствовали более аффективному выносу в пелагиаль терригенно-пластического материала. Вместе с грубообломочным терригенным материалом в центральные части моря попадали и малоподвижные элементы. Таким образом, изменение гидродинамического режима также сказалось на повышении содержания элементов первой группы в новозвксинских осадках по сравнению с современными.

Указанные физические факторы должны были повлиять и на распределение железа и марганца, но в обратном направлении по сравнению с Ti, Zr, Cr, Ge, Ga и V, так как по поведению в процессе осадкообразования первые геохимически более подвижны. Однако здесь вмешивается уже фактор чисто химический, который по своему воздействию, видимо, значительно превесил влияние физических факторов. Действительно, появление после новозвксина сероводорода в наддонной воде резко повысило растворимость соединений железа и марганца. Взвешенные частицы диоксида марганца и, в некоторой степени, гидроксида железа стали аффективно растворяться и за счет этого удерживаться в воде сероводородной зоны моря. Прогрессирующее сероводородное заражение все больше усиливало процесс накопления этих элементов в воде и снижало интенсивность их выведения в осадки. Физико-химические условия в илах также способствовали концентрированию железа и марганца в новозвксинских осадках, поскольку растворимость их соединений там минимальная. На все остальные элементы этой группы химический фактор, видимо, не подействовал, поскольку их реакционно-способные

моря (в пересчете на бескарбонатное вещество)

Mo	As	Se	Ni	Co	Cu	Zn	Pb	P	U	W
1,52	1,14	1,91	1,21	1,52	1,14	1,91	2,52	1,55	9,5	1,96
25,6	3,2	9,7	1,47	1,46	1,86	2,55	3,08	1,35	5,0	1,43
37,9	—	11,8	1,67	1,79	2,40	—	—	1,39	7,8	1,52
10,8	—	6,7	1,23	1,10	1,22	—	—	1,29	2,5	1,33
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

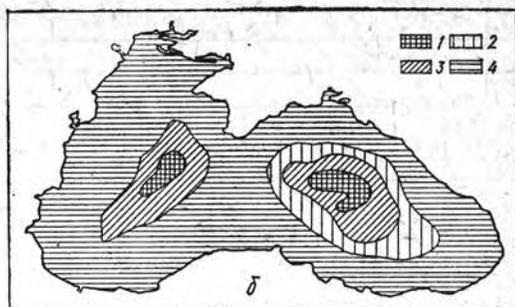
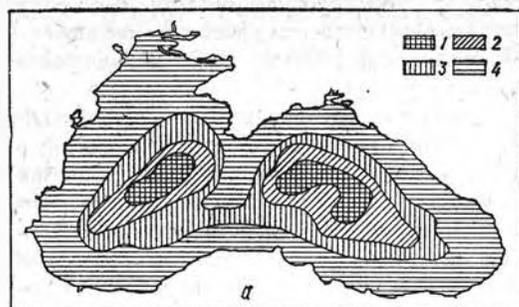


Рис. 70. Распределение урана в голоценовых отложениях Черного моря, $\mu \cdot 10^{-4}\%$.

а — в древнечерноморских: 1 — 6—8; 2 — 4—6; 3 — 2,5—4; 4 — 1—2,5; б — в новозавкисских: 1 — 3—4; 2 — 2,5—3; 3 — 2—2,5; 4 — 1—2

формы в воде практически отсутствуют и сульфидов они не образуют.

Незначительное повышение концентрации отдельных элементов первой группы в современных осадках по сравнению с древнечерноморскими можно объяснить либо некоторым повышением их общего стока, либо частичным изменением их формы нахождения в речных водах, питающих бассейн. Возможно также, что на изменение содержания этих элементов в отдельных слоях отложений влияет pH осадка. Накопление ванадия в древнечерноморских отложениях, а именно, в сапропелевых прослойках, по сравнению с современными осадками, обусловлено, очевидно, его исключительной связью с органическим веществом. Остальные элементы этой группы коррелируют с органическим веществом не показывают. В процессе диагенеза рассматриваемые элементы, кроме железа и марганца, не перераспределяются в аутигенных минералов не образуют. Перераспределение Fe и Mn в черноморских осадках, как было показано выше, сводится к обогащению ими новозавкисских отложений. Таким образом, выявленные закономерности в распределении элементов первой группы обусловлены в основном гидродинамическим фактором. На распределение Fe и Mn определяющее влияние имело изменение физико-химических условий среды осадконакопления.

Влияние гидродинамического фактора отразилось также на поведении элементов второй и третьей групп. Повышенные скорости течений в новозавкисии обусловили ослабление сортировки и дифференциации осадочного материала. Это привело к уменьшению содержания в халистазах геохимически подвижных элементов второй и третьей групп за счет разбавления тонкопелитовых осадков более грубозернистым материалом. Увеличение темпов осадконакопления также должно уменьшать содержание микроэлементов в осадке за счет уменьшения времени их контакта со взвесью.

При переходе от новозавкисского к современному времени выпадение абсолютных масс выносимого терригенного материала сместилось все ближе к берегу, что привело к расширению областей повышенных концентраций микроэлементов в халистазах, а также к возрастанию их содержания здесь. Кроме того, появился в наддонной воде сероводород, увеличивающий садку элементов второй группы за счет образования сульфидов. На более аффективное выведение урана в осадки повлияло понижение Eh. К перечисленным факторам можно добавить также трансгрессию моря, в результате чего центральные зоны бассейна обогащались геохимически подвижными элементами. Эволюцию содержания микроэлементов, описанную выше, хорошо иллюстрирует сравнение карт площадного распределения урана в древнечерноморских и новозавкисских осадках (рис. 70) с приведенной ранее картой его распределения в современных отложениях (см. рис. 64, а). На всех трех картах хорошо видны пятна повышенной концентрации урана, приуроченные к халистазам. При этом наибольшие его концентрации отмечаются в современных осадках.

Области повышенных концентраций урана расширяются от новозавкисского времени к современному. Кроме того, значительно повышается градиент изменения концентрации от центра халистаз к периферии Черного моря. Если в осадках халистаз новозавкисского времени максимальная концентрация урана равна $(3 - 4) \cdot 10^{-4}\%$, а в осадках древнечерноморского $(6 - 8) \cdot 10^{-4}\%$, то в современных осадках этот максимум достигает $(10 - 15) \times 10^{-4}\%$. При этом концентрация урана в прибрежной области остается примерно одинаковой независимо от геологического времени и составляет $(1 - 2,5) \cdot 10^{-4}\%$. Подобным образом должны были вести себя и остальные геохимически подвижные элементы, если ориентироваться только на физико-географи-

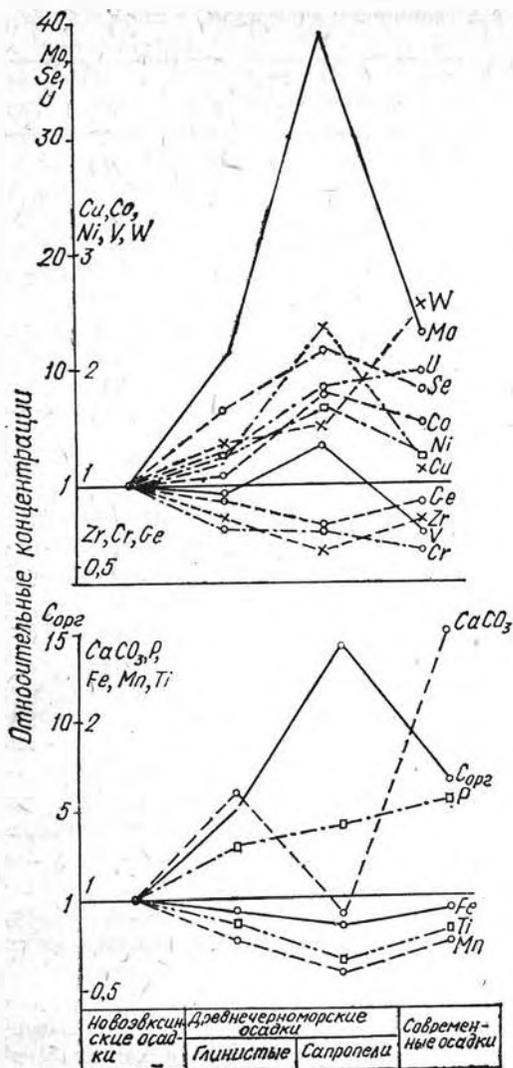


Рис. 71. Относительные концентрации CaCO_3 , $\text{C}_{\text{орг}}$ и химических элементов (в пересчете на бескарбонатное вещество) в вертикальном разрезе черноморских осадков (содержание в новозовских принято за единицу)

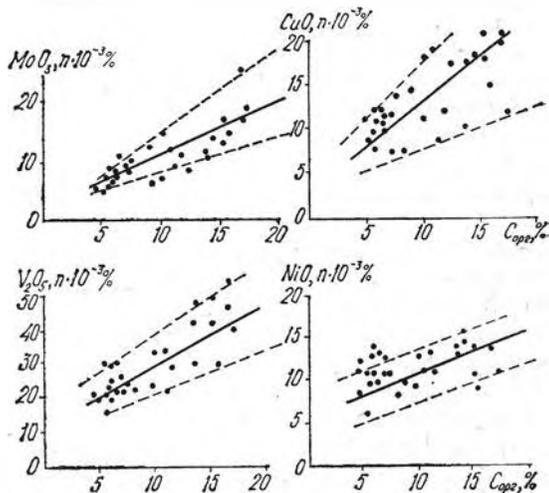
ческий и гидродинамический факторы. Однако этого с большинством из них не происходит. Аналогично урану ведут себя только вольфрам, бериллий и фосфор, в связи с чем они все и выделены в отдельную группу. Накопление остальных элементов происходит в древнечерноморских отложениях, где их концентрации максимальны даже по сравнению с концентрациями в современных осадках. Действием физических факторов невозможно объяснить это явление. Вероятно такое положение объясняется накоплением в древнечерноморских осадках органического вещества, которое, как было показано выше, способно выводить микроэлементы из воды в осадки. Кроме того, микроэлементы второй группы концентрируются

исключительно в сапропелевых прослоях древнечерноморских осадков (рис. 71), что также указывает на их связь с органическим веществом [74].

Для многих микроэлементов существует достаточно явная корреляция с содержанием органического вещества в осадках. Однако эта корреляция не прямая и не всегда соблюдается. Наиболее ярко взаимосвязь с органическим веществом выражена для Cu , Ni , Mo (рис. 72) в сапропелевых илах древнечерноморских отложений [79]. В отличие от названных микроэлементов, кобальт и селен не показывают отчетливой зависимости от содержания органического вещества в сапропелях. Несмотря на наличие прямой корреляции некоторых элементов с $\text{C}_{\text{орг}}$, их относительное содержание непосредственно в органическом веществе сапропелей довольно невысокое (табл. 40).

Было установлено, что в различных осадках глубоководной зоны Черного моря медь и цинк очень незначительно связаны непосредственно с органическим веществом (см. табл. 31) [39, 29]. Кроме того, количество органически связанных форм металлов не зависит от концентраций их и общей концентрации органического вещества в осадках. Следует также добавить, что органическое вещество не имеет преимущества перед минеральной взвесью при сорбции микроэлементов из морской воды [278, 38]. Органо-минеральные комплексы металлов в морской воде также присутствуют в меньших количествах, чем неорганические соединения (см. гл. V). Все перечисленные факты доказывают, что органическое вещество не является единственным и главным фактором, определяющим накопление микроэлементов в отдельных слоях отложений. Наблюдае-

Рис. 72. Зависимость между содержанием меди, вольфрама, молибдена и ванадия и концентрацией $\text{C}_{\text{орг}}$ в сапропелевых илах Черного моря



Т а б л и ц а 40. Содержание элементов, связанных с органическим веществом, в сапропелевых илах (от общего содержания элементов) [79], %

Элемент	Битумы	Гуминовые кислоты	Фульвокислоты	Всего
Кобальт	0,00—1,33 0,45	Не обн.	0,00—3,68 1,34	1,79
Никель	0,00—3,31 1,90	» »	0,00—8,54 4,82	6,72
Медь	1,87—6,93 4,95	0,65—1,53 0,97	6,93—15,95 9,92	15,84
Ванадий	0,00—7,71 2,25	Не обн.	0,00—59,15 19,25	21,5

П р и м е ч а н и е. В числителе приведены экстремальные значения; в знаменателе — среднее.

мая взаимосвязь микроэлементов с органическим веществом в осадках, видимо, в большей степени диагональная.

Наблюдается также корреляция многих элементов с содержанием пиритной серы в осадках. Однако и в этом случае нельзя придавать ведущую роль сульфиду железа в выведении металлов из воды в осадки, поскольку степень восстановления железа в воде сероводородной зоны незначительна [224]. Кроме того, сорбция микроэлементов на сульфиде железа не превышает таковую на гидроксиде. В гл. V это было рассмотрено в отношении молибдена.

Необходимо отметить, что ни органическое вещество, ни гидротроллит не в состоянии сами увеличить эффективность выделения микроэлементов из воды в осадки за счет сорбции. Они, как и многочисленные компоненты минеральной завесы, могут исполнять только роль транспортного агента. Для увеличения степени сорбции и эффективности выведения микроэлементов из воды в осадки необходимо изменение формы нахождения последних в морской воде, которое происходит под влиянием физико-химических условий среды осадконакопления.

Провизуализируем прежде всего влияние физико-химических условий наддонной воды. Содержание сероводорода в воде увеличивалось от новозавсинского до современного времени. За счет появления сероводорода образовались сульфиды всех элементов второй группы. Резко повысилась сорбционная способность и выведение в осадки. Однако, как было показано в гл. V, растворимость сульфидов Cu, Zn, Pb, Co, Mo при незначительных количествах сероводорода мала. При повышении концентрации последнего растворимость сульфидов указанных микроэлементов возрастает в условиях морской воды за счет появления гидросульфидных и окситомолибдатных комплексов. В результате значительно

снижается их сорбционная способность, а значит и эффективность выведения из воды в осадки (см. гл. V). Видимо, эта закономерность относится и к остальным элементам второй группы. Максимальное накопление элементов второй группы в осадках должно происходить в древнечерноморское время, когда сероводород только начал появляться. С увеличением концентрации сероводорода поступление в осадки этих микроэлементов сократилось, что и выразилось в уменьшении их содержания в современных осадках по сравнению с древнечерноморскими. Поскольку растворимость сульфидов микроэлементов остается все же ниже растворимости их кислородных соединений, то падение концентраций Cu, Zn, Pb, Co, Mo, As, Se, Ni в современных осадках произошло до уровня, превышающего их содержание в новозавсинских. Именно в древнечерноморское время происходило и накопление органического вещества в осадках, следствием чего было появление сероводорода в наддонной воде. В результате образовалась связь: органическое вещество — микроэлементы второй группы.

Наблюдаемое распределение микроэлементов по коловкам осадков связано также с изменением физико-химической обстановки в илах в ходе диagenеза. Концентрация сероводорода максимальна в современных отложениях, в древнечерноморских она несколько меньше, а в новозавсинских сероводород вообще отсутствует. В соответствии с выводами о растворимости сульфидов металлов (см. гл. V) можно полагать, что концентрация микроэлементов второй группы в иловых водах современных осадков будет больше, чем в древнечерноморских. За счет перепада концентраций осуществляется диффузия дополнительных количества элементов в древнечерноморские отложения. Там эти элементы связываются в осадки за счет повышения растворимости их сульфидов вследствие

уменьшения — концентрации сероводорода. Наличие такого перераспределения на ранней стадии диагенеза подтверждается результатами опытов по изучению подвижности микроэлементов в осадках (табл. 31, 41) [39, 256], которые показали, что современные осадки содержат больше меди, цинка и молибдена в подвижной форме, чем древнечерноморские.

Необходимо отметить, что между различными микрослоями отложений одного геологического времени, отличающимися между собой вещественным составом, могут также идти аналогичные процессы перераспределения микроэлементов. Однако результирующая диффундирующего потока, видимо, направлена вверх. Накопление некоторых микроэлементов в сапропелевых прослоях древнечерноморских отложений можно объяснить именно таким перераспределением. Дело в том, что при значительном увеличении в осадках органического вещества процесс окисления H_2S в свободную серу усиливается интенсивней, чем процесс восстановления сульфата до сероводорода [221], за счет чего возникает дефицит свободного сероводорода в сапропелях по сравнению с окружающими слоями. В результате растворимость сульфидов металлов здесь повышается, что создает условия для их накопления. Кроме того, в таких прослоях эффективно проходит образование пирита из гидротроилита за счет свободной серы, что приводит к более эффективному связыванию сорбированных микроэлементов. Как было показано выше, ассоциация сульфидов меди, цинка и молибдена с пиритом энергетически выгодна.

Таким образом, начавшийся в седиментогенезе концентрирование микроэлементов второй группы в древнечерноморских осадках продолжается на начальной стадии диагенеза. Основная роль в этом процессе отводится физико-химическим условиям среды.

Перейдем к анализу распределения элементов третьей группы — U, W, Вe, Р, $CaCO_3$. Влияние гидродинамического и физико-географического факторов на распределение микроэлементов этой группы показано выше и проиллюстрировано на примере урана. Действие указанных факторов односторонне направлено на обогащение U, W, Вe современных осадков. В этом же направлении действует и физико-химический фактор. Понижение Eh в придонной воде от палеозойского до современного времени приводило ко все более эффективному выведению урана в осадки. Образование сульфида вольфрама возможно при высоких концентрациях сероводорода. Поэтому осаждение его в осадки происходило за счет образования вольфраматов Ca, Fe и Mn, которые постоянно накапливались в воде от палеозойского до современного времени за счет

осаждения (Ca) и восстановления закисных соединений (Fe и Mn). В настоящее время в придонной и иловой воде при значительных концентрациях H_2S , видимо, возможно образование WS_2 , что также увеличивает садку вольфрама. В осадках уран и вольфрам наименее подвижны в современных отложениях за счет минимальных значений Eh и максимального содержания сероводорода (табл. 41). В результате в иловых водах древнечерноморских осадков концентрация урана и вольфрама должна быть несколько выше, чем в современных, что обеспечивает диффузию этих элементов в поверхностные слои отложений, где они связываются. Следовательно, при диагенезе осадков происходит процесс перераспределения, такой же, как для элементов второй группы, но в обратном направлении. Результаты анализов иловых вод на содержание урана, представленные в следующем разделе, подтверждают это положение.

На распределение бериллия по колонкам осадков физико-химические условия среды не оказывают заметного влияния вследствие его инертности по отношению к сероводороду и Eh. Кроме того, повышенные его концентрации в современных осадках по сравнению с палеозойскими незначительно и вполне могло быть обеспечено гидродинамическим фактором.

Концентрирование фосфора в современных осадках обусловлено совокупностью гидродинамического, биологического и химического факторов. Увеличение биологической продуктивности бассейна и замедление вертикального перемешивания глубинных вод после палеозойского создало условия для накопления фосфора в воде сероводородной зоны, который мог осаждаться химическим путем [74]. Увеличе-

Таблица 41. Содержание подвижных форм урана и молибдена (от общей концентрации в осадке)

Станция, горизонт проб, см	Отложения	Общая концентрация, $\cdot 10^{-4}$ %		Подвижные формы, %	
		Уран	Молибден	Уран	Молибден
452					
0—20	СЧ	12	95	34	32
70—80	ДЧ	9	146	56	24
90—100	ДЧ	6,5	112	72	16
150—160	НЭ	2,4	44	8	4
240—220	НЭ	3,5	19	12	15
470					
0—20	СЧ	11	82	43	51
40—50	ДЧ	7,5	76	47	29
50—70	ДЧ	8,0	124	64	12

Примечание. Отложения: СЧ — современные черноморские, ДЧ — древнечерноморские, НЭ — палеозойские.

ние концентрации CaCO_3 в современных осадках обусловлено поступлением кокколитофоров в Черное море со средиземноморской водой [223]. Оседающие соединения фосфора и карбоната кальция являются хорошими сорбентами для микроэлементов. Однако, как и в случае с органическим веществом, апатит и карбонаты вместе с другими компонентами взвеси только доставляют микроэлементы в осадки. Эффективность захвата микроэлементов взвесью зависит от физико-химических условий среды и химических свойств самого элемента.

Таким образом, на распределение элементов первой группы (исключая Fe и Mn) по колонкам осадков заметное влияние оказывает гидродинамический фактор. Содержание Fe, Mn, элементов второй и третьей группы в отложениях различного возраста в большей степени контролируется физико-химическими условиями наддонной воды и осадков.

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В МЕЛКОВОДНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Распределение микроэлементов по колонкам мелководных черноморских осадков кислородной зоны имеет свои характерные черты. Здесь наблюдается наличие контакта окисленных и восстановленных илов, что определяет особенности поведения микроэлементов. Поскольку растворимость соединений многих элементов в условиях окислительных и восстановительных осадков существенно различается, возникает их перераспределение между слоями за счет градиента концентраций в иловых водах. Обогащение окисленного слоя осадков железом и марганцем в Черном море достаточно хорошо

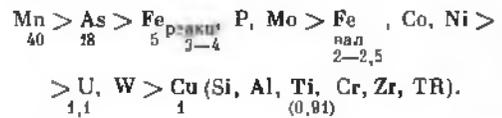
Таблица 42. Среднее содержание элементов в мелководных осадках Черного моря (Fe — P, %; Ni — U, $\mu \cdot 10^{-4}$ %)

Элемент	Донный осадок	
	окисленный, без учета конкреций	восстановленный
Железо	5,08	3,52
Марганец	0,38	0,04
Фосфор	0,16	0,08
Никель	42	44
Кобальт	14	11
Медь	31	36
Цинк	48	50
Молибден	1,6	1,3
Вольфрам	34	36
Ванадий	90	95
Мышьяк	36	9,1
Уран	1,4	2,2

Таблица 43. Химический состав железомарганцевых конкреций Черного моря (Si — $C_{орг}$, %; Cr — ΣTR , $\mu \cdot 10^{-4}$ %)

Элемент, компонент	Содержание	Элемент, компонент	Содержание
Кремний	5,56	Ванадий	186
Алюминий	1,69	Медь	37
Титан	0,10	Никель	283
Железо	26,6	Кобальт	83
Марганец	6,79	Цинк	120
Кальций	4,45	Свинец	16
Магний	1,04	Мышьяк	685
Калий	—	Молибден	18
Натрий	—	Вольфрам	40
Фосфор	1,10	Германий	1,5
CO_2	5,51	Галлий	13
$C_{орг}$	0,68	Цирконий	48
Хром	20	TR	43

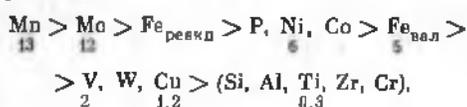
исследовано [68, 70, 73, 76, 80]. Поведение многих микроэлементов в этом процессе было изучено И. И. Волковым и В. Ф. Севастьяновым [77]. Мы исследовали распределение урана и цинка. Результаты перераспределения можно видеть при сравнении содержаний микроэлементов в восстановленных осадках и окисленном слое (табл. 42). Окисленные слои обогащаются железом, марганцем, фосфором, молибденом, мышьяком и незначительно кобальтом. В восстановленных осадках накапливается уран, что еще раз подтверждает уменьшение его подвижности при понижении Eh. Остальные элементы — Ni, Cu, Zn, W, V практически не перераспределяются. Однако по таблице не прослеживается истинная картина интенсивности перераспределения, если окисленный слой содержит железомарганцевые конкреции, в которых сконцентрирована часть элементов. Расчет средних коэффициентов обогащения окисленного слоя осадков на поле конкреций с учетом массы элементов, заключенной в стяжениях, дает следующие результаты [77]:



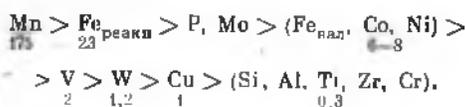
Диagenетическое перераспределение элементов в мелководных осадках, как и в глубоководных, происходит в результате диффузионной миграции их в иловых водах. Процесс перераспределения элементов между восстановленными и окисленными осадками является первым этапом формирования черноморских железомарганцевых конкреций. Химический состав конкреций Черного моря приведен в табл. 43.

Ряд подвижности по средним коэффициентам обогащения относительно вмещающих кон-

креции окисленных влов выглядит следующим образом [77]:



а относительно подстилающих восстановленных влов:



Как наглядно показывают ряды подвижности, конкреции обогащаются только теми микроэлементами, которые перераспределились между восстановленными и окисненными глами в сторону последних.

Большинство элементов, присутствующих в конкрециях, входит в основном в рудную часть и связано с оксидами марганца и железа. Собственной минеральной фазы микроэлементы, видимо, не образуют. По природе связей микроэлементы подразделяются на две основные группы — марганца и железа. В табл. 44 и на рис. 73 приведены данные по зависимости концентрации микроэлементов от содержания Mn и Fe в конкрециях Черного моря [77]: Cu, Ni, Co, Mo накапливаются в конкрециях совместно с марганцем, а As, V и P — с железом.

Рис. 73. Зависимость между содержанием микроэлементов и марганца и железа в конкрециях Черного моря

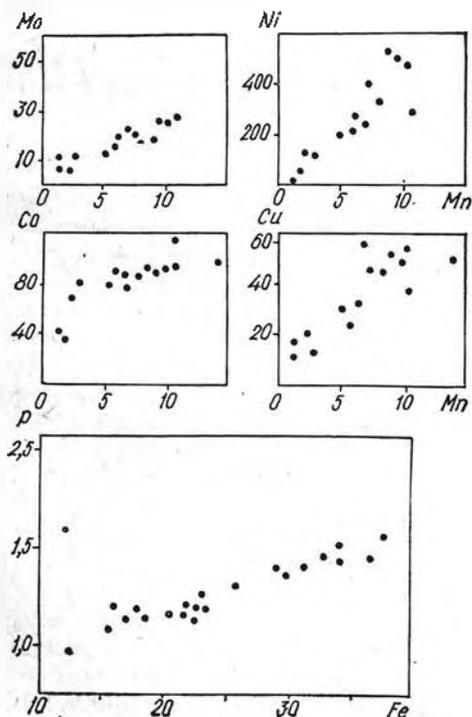


Таблица 44. Коэффициенты корреляции элементов (r) в железомарганцевых конкрециях Черного моря

Коррелирующая пара	r	Коррелирующая пара	r
Fe — Mn	-0,94	Mn — Cu	0,83
Fe — Co	-0,77	Mn — Mo	0,92
Fe — P	0,97	Ni — Co	0,71
Fe — As	0,61	Ni — Mo	0,81
Fe — V	0,62	Ni — Cu	0,88
Mn — Mn ⁴⁺	0,98	Co — Mo	0,65
Mn — Co	0,81	P — As	0,62
Mn — Ni	0,92		

Таким образом, перераспределение большинства элементов в мелководных отложениях Черного моря и образование железомарганцевых конкреций происходит за счет физико-химических преобразований соединений этих элементов при диагенезе осадков.

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ИЛОВЫХ ВОДАХ

Донные отложения Черного моря, как и вообще глубоководные отложения, представляют собой сложную физико-химическую систему. Твердая дисперсная фаза системы представлена тонкодисперсным минеральным веществом и органическими остатками. Жидкая фаза является дисперсионной средой, которая представлена седиментационной водой, захваченной осадком в процессе его формирования из наддонной (придонной) воды. Поровая жидкость (или иловая вода) представляет собой электролит сложного ионного состава, определяющий миграцию микроэлементов, переход их из жидкой в твердую фазу и обратно, потенциально является рудопродвигателем и рудоотлагающим источником. Иловые воды и поведение микроэлементов в иловых водах являются важными факторами изучаемой нами геохимической эволюции микроэлементов в Черном море.

Особенности химического состава иловых вод донных осадков Черного моря изучали С. В. Бруевич, О. В. Шишкина, М. Г. Валашко, Ю. Н. Гурский, Е. Д. Зайцева, Н. В. Тагеева, М. М. Тихомирова, А. А. Сухоребрий и ряд других исследователей. С. В. Бруевич [52] установил наличие иловых вод с пониженной минерализацией в донных осадках Черного моря. Он считал их погребенными морскими водами древнего бассейна. О. В. Шишкина [247, 248, 250—252] изучала химический состав вод в различных типах осадков Черного моря. Распределение органического вещества в иловых водах исследовалось Н. Л. Стариковой,

содержание фтора и его распределение по глубине — О. В. Шипкиной с соавторами [253].

Химический состав и свойства придонных и иловых вод Черного моря изучены нами на материалах черноморских рейсов научно-исследовательских судов «Михаил Ломоносов» (1964, 1968, 1970, 1978) и «Академик Вернадский» (1972, 1973) и других по разрезам колонок, поднятых на 241 станции. Иловые воды выделялись центрифугированием и мембранными беспоршневыми прессами (по методу П. А. Крюкова) со стаканами из оргстекла большого объема, что позволяло исследовать как макро-, так и микросостав иловых вод. Воды анализировались как непосредственно в судовых лабораториях сразу же после откачки, так и в стационарной гидрохимической лаборатории сектора гидрогеологии ИГиН АН УССР (аналитики Е. Ф. Милько, М. В. Пякитша, М. Н. Боярская, Н. З. Арутюнова). Анализ полученных нами результатов и литературных источников позволял в целом охарактеризовать общесолевой состав иловых вод Черного моря.

Иловые воды Черного моря в верхней толще (до 2,5—3 м) относятся к хлоридно-щелочному типу, глубже, метаморфизуясь, переходят в хлор-натрий-кальциевый тип. Основной химический состав иловых вод следующий (мг · экв/кг): хлор — от 304 до 359, сульфаты — от 5,9 до 36,8 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ от 0,026 до 0,240); щелочной резерв — от 4,2 до 19,2 (Alk/Cl^- — от 0,025 до 0,117); кальций — от 6,6 до 18,2 ($\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ — от 0,011 до 0,029); аммоний — от 0,03 до 4,2 ($\text{NH}_4^+/\text{Cl}^-$ — от 0,0004 до 0,006); калий — от 5,0 до 8,3 (K^+/Cl^- — от 0,016 до 0,026); натрий — от 260 до 310 (Na^+/Cl^- — от 0,541 до 0,562); магний — от 46 до 71 ($\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ — от 0,050 до 0,067).

Плотность поровых растворов уменьшается с глубиной, причем плотность растворов, отжатых из верхнего слоя осадков, близка к плотности придонной воды. Электропроводность хорошо коррелирует с содержанием ионов хлора и натрия. Содержание натрия и хлора постепенно убывает с глубиной. Содержание кальция и магния имеет тенденцию к уменьшению с погружением в толщу осадка, причем на отдельных горизонтах их концентрация повышается. Содержание кальция с глубиной возрастает. Содержание сульфат-иона минимальное в слое осадка, залегающем на глубине от 0,5—1 до 2—3 м от поверхности дна. Щелочной резерв однозначной связи с глубиной не обнаруживает. Общая минерализация иловых вод с глубиной понижается. Основной ионный состав иловых вод поверх-

ностного слоя осадков близок к составу придонной морской воды [21].

Как характерную особенность иловых вод черноморских глубоководных осадков С. В. Бруевич и О. В. Шипкина приводят уменьшение минерализации с глубиной [52, 56, 254]. Кроме того, отмечается перераспределение относительных концентраций ионов магния и кальция иловых вод по сравнению с придонной водой. О. В. Шипкина объясняет это процессом метаморфизации иловых вод в направлении формирования хлор-натрий-кальциевых вод. При сравнительном анализе иловых вод и искусственных (смешение морской воды с пресной до получения соответствующей минерализации) установлено различие их ионного состава. Это позволило О. В. Шипкиной предположить, что изменения катионного состава хлорид-натрий-кальциевых вод вызваны ионно-обменными процессами, при которых натрий иловых вод вытесняет кальций из поглощенного комплекса морских осадков, в результате чего концентрация кальция в нем возрастает, а концентрация натрия падает. При этом ионы кальция, поступающие в раствор, понижают растворимость карбонатов кальция и вызывают его дополнительное осаждение. Как известно, катионы по возрастанию степени связанности в обменном комплексе составляют следующий ряд: $\text{Li} - \text{Na} - \text{K} - \text{Mg} - \text{Ca} - \text{Ba}$. Очевидно, для одностороннего обмена в сторону вытеснения в раствор кальция необходимо изменение термодинамических и химических условий в осадке, поскольку такому течению процесса препятствует закон действия масс и динамический характер адсорбции. В поровых растворах палеогенных и сарматских глин морского генезиса, залегающих в районе Причерноморской впадины, ион кальция является преобладающим катионом. Эти отложения, по всей вероятности, залегают также и в глубоководной части впадины Черного моря под покрывающими их более молодыми осадками. В поровых растворах бакинских и хазарских глин Прикаспийской впадины содержание иона кальция также возрастает с глубиной по разрезу скважины, причем содержание кальция в нижней части разреза выше содержания магния. Эти глины являются морскими отложениями древнего Каспия, имеющего общие сходные черты развития с Черным морем.

При истолковании результатов химического анализа иловых вод донных осадков обычно опираются на предположении об их неподвижности относительно твердой фазы и стабильности термодинамической системы осадка в целом. При этом не учитывается наличие в реальных условиях потока тепла и тем более потока выжимаемых иловых вод при геостати-

ческом уплотнении толщи морских осадков. При такой интерпретации удастся установить лишь наиболее общие особенности изменения химического состава иловых вод. Возникают затруднения в установлении отклоненной содержания отдельных элементов, не укладывающихся в такие упрощенные схемы.

Нами [21] предложена новая концепция процессов метаморфизации иловых вод в донных осадках Черного моря, основанная на структурной теории водных растворов, учитывающей энергетическое взаимодействие ионов с растворителем и поверхностями твердых дисперсных частиц в условиях геостатического уплотнения. Предполагается, что диффузионный массоперенос в жидкой фазе соизмерим с конвективным, в частности при фильтрации потока иловых вод из нижележащих слоев осадка в процессе уплотнения. Основанием для этого являются результаты исследования фильтрационных свойств донных осадков Черного моря и оценка возможных градиентов давления. При выжимании иловых вод из осадка в процессе уплотнения ионы, снижающие вязкость воды и повышающие ее структурную температуру и давление, удаляются быстрее других. К ним относятся катионы натрия и калия, которым свойственны низкие значения энергетической характеристики гидратации, а также отрицательно гидратирующиеся анионы хлора. В остающейся части илового раствора задерживаются ионы, упрочняющие структуру воды. Это положительно гидратирующиеся катионы кальция и анионы сульфата.

Эта концепция подтверждается результатами исследования состава иловых вод при их отпрессовывании. Более минерализованы всегда первые фракции, отжимаемые при меньшем давлении, а менее минерализованы — последние, отжимаемые при большем давлении. Отжимающийся раствор выносит соли, причем это происходит с некоторым опережением выноса воды. В последующих фракциях илового раствора наблюдается относительное увеличение в анионной части сульфат-иона, а в катионной — кальция.

Таким образом, пониженная минерализация и относительно повышенное содержание кальция в иловых водах более глубоких частей колонок осадков Черного моря, по-видимому, до некоторой степени обусловлены процессом геостатического уплотнения. Эта же причина может вызвать некоторое повышение содержания сульфат-иона с глубиной.

Описанные выше процессы в осадках Черного моря наиболее четко проявляются вследствие сравнительно частого изменения условий осадкообразования, приводящего к слоистости отложений. В однородной толще отло-

жений океанического ложа за геологическое время уплотнение стабилизирует систему осадка и процессы приобретают равновесный характер.

Содержание и распределение микроэлементов в иловых водах Черного моря изучено недостаточно. По данным О. В. Шипкиной [253], содержание брома в иловых водах верхней толщи донных осадков Черного моря колеблется от 0,29 до 0,53 мг · акв/кг, средняя концентрация — $23,88 \cdot 10^{-4}$ г/кг, а фтора — 0,0010 г/кг. В 1972 г. нами была предпринята попытка [19] выяснения соотношений при распределении микроэлементов в твердой фазе и иловых растворах донных осадков Черного моря (табл. 45). В результате проведенных исследований установлено, что содержание таких элементов, как марганец, барий, медь, ванадий и цирконий в иловых водах, как правило, на порядок ниже, чем в осадках. Содержание титана в иловой воде на два порядка ниже, чем в осадке, а молибдена — напротив, в два раза выше, чем в твердой фазе. С. А. Клещенко [135], выясняя влияние радиоактивности донных отложений на геохимическую эволюцию иловых вод, установил, что особенно сильно радиоактивные излучения влияют на вынос в жидкую фазу таких микроэлементов, как Si, Fe, I, Cu, Zn, Pb, Ag. Сравнительный анализ химического состава иловых вод Черного моря и облученных проб донных отложений Черного моря при дозе облучения $1 \cdot 10^6$ Дж/кг позволил установить, что содержания Fe, Zn, I, иногда Si и Cu в иловых водах облученных проб возросли в десятки раз, а содержания Pb, Sn, Ag — в 2—5 раз

Таблица 45. Распределение микроэлементов в твердой фазе и иловых растворах Черного моря, %

Элемент	Донный осадок	Иловый раствор	Морская вода [63]
Mn	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$
Ti	$1 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$78 \cdot 10^{-4}$
Ba	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Be	$2 \cdot 10^{-4}$	—	$6 \cdot 10^{-11}$
Pb	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-9}$
Ca	$2 \cdot 10^{-3}$	—	$2,5 \cdot 10^{-9}$
Ni	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-7}$
Co	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$
Mo	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Cu	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Yb	$1 \cdot 10^{-4}$	—	$5,2 \cdot 10^{-9}$
Y	$1 \cdot 10^{-3}$	—	$3 \cdot 10^{-8}$
V	$6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-7}$
Cr	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Zr	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-10}$
Sr	$2 \cdot 10^{-2}$	—	—

Таблица 46. Сравнительная характеристика химического состава иловых вод и облученных проб у-облучения $1 \cdot 10^6$ Дж/кг [135]

Номер пробы	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻	Сумма ионов, г/л	Si	Br	I	Fe _{общ}	Mn	Ni
Иловые воды															
7	297,5	8,1	15,0	72,5	350	36,5	7,5	—	23,1	—	37,4	0,51	—	1	—
11	292,2	8,3	15,0	67,5	350	24,4	3,9	4,8	22,3	16	40,8	1,02	0,8	1	8
										10	37,4	0,59	0,3	1	8
Облученные пробы															
7	323,1	8,3	30,0	80,0	370	42,4	29,0	—	26,6	—	51,1	6,79	6,6	1	8
11	327,4	10,1	22,5	77,5	380	36,0	14,5	7,0	25,7	32	38,6	17,3	2,8	1	6
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	117	—	7,0	5,5	1	1

Примечание. Na⁺ — CO₃²⁻, мг. ив/л; Si — I, мг/л; Fe_{общ} — Zn, л · 10⁻³ от общей минерализации.

по сравнению с обычными. Mn, Ni, Co, V, Cr проявляют лишь слабую тенденцию к накоплению, а содержание Mo в облученных пробах ниже, чем в контрольных (табл. 46). Поскольку осадки Черного моря обогащены ураном и, кроме того, им свойственны высокие скорости седиментации, систему осадок — иловая вода можно рассматривать как полузакрытую. В этих условиях радиолит может приводить к аномальным распределениям компонентов состава иловых вод на участках с повышенной радиоактивностью. Данные С. А. Клещенко по содержанию в ряде колонок U и Th в составе иловых вод на тех же горизонтах подтверждают наличие положительных комплексных или одиночных геохимических аномалий SO₄²⁻, HCO₃⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, I, Fe, SiO₂ на участках с повышенной радиоактивностью.

Наиболее полно микроэлементный состав иловых вод был исследован во время литолого-геохимических экспедиционных работ (А. А. Сухоребрий, А. Ю. Митропольский). Геохимические исследования проводились на 68 станциях, расположенных на шельфе и в глубоководной зоне восточной части Черного моря.

Результаты изучения окислительно-восстановительного потенциала и активность реакции в целом согласуются с данными О. В. Шипкиной [250] и позволяют нам установить геохимический восстановительный барьер. Наиболее высокие значения окислительно-восстановительного потенциала донных отложений отмечены в кислородной зоне Черного моря (глубина моря до 200 м) у берегов Крыма и Кавказа — от +5 до +133 мВ. Мощность осадков с положительным значением потенциала очень мала — от 2 до 10—15 см. На этой глубине от поверхности дна моря и зафиксирован геохимический восстановительный барьер. Мощность окислительного слоя, зависящая

от гранулометрического состава осадков, обычно достигает максимума в песчаных отложениях шельфа. Ниже слоя с положительным потенциалом обстановки всей 3-метровой толщи донных отложений восточной части Черного моря восстановительная — Eh от —7 до —327 мВ (на глубине 4,0—4,1 м Eh = —2 мВ).

Самый верхний слой донных осадков сероводородной зоны (первые 3—5 см) далеко не всегда характеризуется самыми низкими значениями окислительно-восстановительного потенциала (Eh от —72 до —282 мВ). Ниже верхнего донного слоя в пределах 3-метровой толщи осадков изменение Eh по вертикали имеет довольно сложный характер. Отмечается как понижение окислительно-восстановительного потенциала по разрезу (до —200... —232 мВ), так и повышение его (до —155... —7 мВ). Наиболее часто в разрезе современных и древнечерноморских отложений наблюдается уменьшение Eh до глубины 1,0—2,5 м, после чего Eh увеличивается. Этот минимум Eh чаще всего встречается в слоях гидротролита, где отмечены самые низкие значения Eh (до —327 мВ). Примерно на половине станций, на которых изучалось вертикальное изменение окислительно-восстановительного потенциала, наблюдается прямая зависимость между значением отрицательного потенциала и содержанием в иловых растворах сероводорода. В то же время в некоторых случаях минимум Eh не совпадает с максимумом ΣH₂S в разрезе, в частности это характерно для слоев гидротролита, где восстановительная среда обусловлена, вероятно, не сульфатредукцией, а процессами восстановления металлов. Распределение значений pH по профилю поверхностная вода — придонная вода — разрезы колонок донных осадков довольно однотипное [168]: pH поверхностных вод (8,33—8,40) всегда выше, чем придонных (7,55—7,83). Отме-

донных отложений Черного моря (доля)

Co	V	Cr	Mn	Cu	Pb	Ag	Zn
—	—	1	10	10	—	0,2	—
10	—	1	5	5	1	0,2	—
20	—	1	5	5	1	0,2	—
10	1	2	4	50	5	0,5	56
10	1	1	4	40	1	0,2	—
—	1	1	2	50	2	0,5	20

ченный факт можно объяснить ростом минерализации придонного слоя воды, в который поступают высокоминерализованные иловые воды, выжимаемые из осадков. В поверхностном слое осадков по сравнению с придонными водами в большинстве случаев также наблюдается понижение значений pH. На глубине 2 м от поверхности дна pH становится минимальным. Снижение значений pH связано с ростом содержания сероводорода в осадках. При дальнейшем погружении в толщу осадков количество сероводорода уменьшается, а pH несколько повышается, достигая 7,5—7,8. В большинстве случаев выдерживается наблюдаемая для осадков различных водоемов [201] связь между Eh и pH.

Сероводород. В отличие от применявшегося И. И. Волковым метода отгонки сероводорода из осадков, нами общее содержание сероводорода и гидросульфидов определялось непосредственно в отжатых иловых растворах. Распределение сероводорода в жидкой фазе илов соответствует данным И. И. Волкова по свободному сероводороду в осадках [68, 69]. Отсутствие гидросульфидов в иловых растворах было установлено лишь в 5 пробах: трижды в донном слое осадка на глубинах 95, 120 и 200 м и дважды в пелитовых илах в интервалах 1,35—1,45 и 1,9—2,0 м (глубины моря 1500 и 2200 м). Во всех остальных 114 пробах содержание общего сероводорода $\Sigma \text{H}_2\text{S}$ (сероводород и гидросульфиды) в иловых растворах колеблется от 0,77 до 121,24 мг/л. Сероводород обнаружен в иловых растворах донного слоя кислородной зоны (от 1,69 до 2,11 мг/л), с глубиной его содержание в кислородной зоне увеличивается (4,52 мг/л в интервале 0,87—0,95 м, ст. 283). В донном слое сероводородной зоны содержание общего сероводорода в иловых растворах колеблется в пределах 1,32—52,17 мг/л (в придонной воде — 1,23—13,23 мг/л). По разрезу отмечаются зна-

чительные колебания $\Sigma \text{H}_2\text{S}$ на отдельных интервалах: примерно на половине станций наблюдается увеличение содержания H_2S в иловых растворах до глубины 1,0—2,0 м (на этих глубинах установлено максимальное количество сероводорода — 121,24 мг/л) с последующим понижением на глубинах 3,0—4,0 м. Уменьшение содержания сероводорода на этих станциях хорошо коррелирует с изменением окислительно-восстановительного потенциала осадков: наиболее высокие содержания сероводорода в разрезе соответствуют самым низким значениям Eh.

В различных типах илов содержание общего сероводорода в иловых растворах изменяется следующим образом (мг/л): пелитовые терригенные илы — 0,77—74,16; кокколито-вые илы — 3,4—121,24; сапропели — 2,44—34,07; гидротроилитовые илы — 1,32—3,78. Как видим, интенсивность сульфатредукции не связана с каким-либо биогенным типом осадков, обогащенных органическим веществом, что подтверждает ранее сделанные выводы о качественной, а не количественной роли органического вещества в восстановительных процессах Черного моря. Новоазксинские отложения на всех станциях, где они были вскрыты и опробованы, содержали в жидкой фазе сероводород (от 0,77 до 58,68 мг/л). Необходимо также отметить, что сероводород в иловых растворах был обнаружен нами до глубины 4,1 м (ст. 1), т. е. гораздо ниже глубины распространения сульфатредуцирующих бактерий и нижней границы сульфатредукции, установленной Ю. И. Сорокиным [213], в частности ниже гидротроилитового слоя, который традиционно считается нижней границей распространения сероводорода в черноморских осадках. Наличие максимума сероводорода на глубине также подтверждает мнение об интенсивной сульфатредукции не только в донном слое, но и в толще осадков.

Кремний. В придонной воде сероводородной зоны Черного моря содержание кремния, по нашим данным, составляет 0,35—13,23 мг/л; в иловых водах Черного моря — значительно выше (от 1,17 до 42,03 мг/л). Увеличение содержания кремния отмечается уже в верхнем слое донных осадков — 7,56—28,95 мг/л в сероводородной зоне и 2,33—15,41 мг/л на шельфе. С глубиной количество кремния в иловых растворах древнечерноморских отложений на большинстве станций увеличивается, достигая на глубинах 1,0—3,0 м 15,88—32,69 мг/л. Новоазксинские отложения заметно отличаются от современных и древнечерноморских илов более низким содержанием растворенного кремния — 1,17—21,48 мг/л; в иловых растворах верхних слоев новоазксинских отложений содержание кремния выше, чем в

нижних, по-видимому они унаследованы от древнечерноморской воды. Различие в содержании кремния иловых вод новоэвксинских, древнечерноморских и современных отложений дает основание говорить о преимущественно биогенном происхождении кремния иловых растворов. Это подтверждается относительно высоким средним содержанием кремния иловых растворов биогенных осадков Черного моря (мг/л): кокколитовые илы — от 10,27 до 32,22, сапропели — от 7,47 до 32,69.

Фосфор. В придонной морской воде восточной части Черного моря содержание фосфатов составляет 0,07—0,69 мг/л. В иловых водах они колеблются от 0,02 до 4,96 мг/л, т. е. количество растворенных фосфатов в жидкой фазе морских осадков, так же, как и кремнезема, значительно выше, чем в морской воде. Значительные колебания содержания фосфатов в иловых водах связаны с характером органического вещества осадков и различной интенсивностью его метаморфизации. Это особенно отчетливо прослеживается в терригенных пелитовых илах, в иловых растворах которых содержание фосфатов изменяется в наибольших пределах (0,02—4,96 мг/л). В иловых водах кокколитовых илов содержание фосфора — 0,04—1,98 мг/л, сапропелевых илов — 0,09 — 2,57 мг/л, т. е. в терригенных илах верхний предел концентрации растворенных фосфатов значительно выше, чем в биогенных. С глубиной содержание фосфора в иловых растворах современных и древнечерноморских осадков увеличивается (мг/л): в верхнем слое — 0,04—1,21 (современные отложения), на глубине 1,0—2,0 м — 0,08—3,19 (древнечерноморские отложения). На отдельных станциях в разрезе отмечается максимум концентрации фосфатов в иловых водах интервала 0,9—1,5 м (аналогичная картина характерна для общего сероводорода). Содержание фосфора в иловых водах новоэвксинских отложений, так же, как и кремния, значительно ниже, чем в иловых водах древнечерноморских осадков — 0,03—2,32 мг/л (на ст. 25 и 72 фосфаты в иловых растворах новоэвксинских отложений отсутствуют).

Аммоний. Характер распределения аммония в иловых водах черноморских осадков аналогичен распределению кремнезема и фосфатов. Содержание аммония в иловых растворах верхнего слоя донных осадков колеблется в сероводородной зоне от 0,8 до 90,0 мг/л NH_4^+ и в кислородной зоне от 0,8 до 3,2 мг/л NH_4^+ . По вертикали содержание аммония в иловых водах древнечерноморских отложений увеличивается: в интервале 1,0—2,0 м оно составляет 4,7—82,2 мг/л, в интервале 2,0—3,0 м — 34,0—143,3 мг/л. Иловые воды новоэвксинских отложений значительно беднее

аммонием, чем древнечерноморские — и содержат до 6,4 мг/л. В придонной воде содержание аммония — 1,2—20,0 мг/л, что в среднем значительно ниже, чем в иловых водах осадков. Выполненные гидрогеохимические исследования позволяют сделать вывод о накоплении биогенных элементов в иловых водах современных и древнечерноморских осадков, обогащенных органическим веществом.

Уран. Радиохимические исследования иловых вод черноморских осадков дали довольно широкий диапазон концентрации урана — от $4,38 \cdot 10^{-7}$ до $3,85 \cdot 10^{-5}$ г/л. Увеличение концентрации урана в иловых водах по сравнению с придонной водой отмечается уже в самом верхнем слое донных осадков: (1,89—4,88) $\cdot 10^{-6}$ г/л на шельфе и $1,29 \cdot 10^{-6}$ — $3,64 \cdot 10^{-6}$ г/л в сероводородной зоне. Обогащение иловых вод ураном происходит по-видимому за счет выщелачивания урана из осадка при изменении соотношения жидкой и твердой фаз по сравнению с морской водой.

Характерной особенностью урана иловых растворов является четкая связь его концентрации с биогенными осадками, содержащими большое количество органического вещества. Отмечено следующее распределение урана в иловых водах осадков различного типа (г/л): терригенные пелитовые илы — (6,3 — 6,8) $\cdot 10^{-7}$, кокколитовые илы — $1,86 \cdot 10^{-6}$ — $3,64 \cdot 10^{-5}$, сапропелевые илы — (9,88 — 3,86) $\cdot 10^{-6}$. Накопление урана в иловых растворах сапропелевых илов связано прежде всего с высоким содержанием урана в самих сапропелях (по нашим данным — до $1,48 \cdot 10^{-5}$ г/г). По-видимому, в таких осадках уран переходит из твердой фазы в жидкую в виде органо-минеральных комплексных соединений повышенной растворимости. Таким образом, уран, который извлекается взвешенным веществом из морской воды и накапливается в биогенных осадках, частично возвращается в иловые растворы. За счет этого, как было показано выше, происходит активное перераспределение урана в диагенезе. Количество урана в жидкой фазе осадков (от общего его содержания) велико — от 0,01 до 0,35%, что значительно меньше, чем в воде сероводородной и тем более кислородной зоны Черного моря, даже с учетом изменения соотношения между твердой и жидкой фазами. Таким образом, в черноморских отложениях связывание урана в твердую фазу более эффективно, чем в наддонной воде. Это находится в соответствии с понижением значений Eh в осадках по сравнению с морской водой.

Иловые растворы с наиболее высоким содержанием урана приурочены в основном к восточной впадине Черного моря (область вос-

точной халистазы), где распространены органические осадки с повышенной концентрацией урана. Вертикальное изменение содержания урана в иловых растворах трехметровой толщи осадков довольно однообразно в однородных терригенных илах, повышенное содержание отмечается по разрезу в кокколитовых и сапропелевых осадках.

Железо. Содержание общего железа в придонном слое воды, по нашим данным, значительно выше известных в литературе значений для черноморской воды — от 0,13 до 0,78 мг/л. В иловых растворах содержание железа увеличивается до 0,3—2,66 мг/л (в трех пробах обнаружено аномально высокое содержание — 4,25; 12,81; 15,2 мг/л). По-видимому труднорастворимый сульфид железа в осадке при минерализации органического вещества переходит в растворимые соединения, накапливающиеся в иловом растворе.

Марганец. Марганец один из немногих элементов, для которых не установлено сколько-нибудь заметного увеличения концентрации в иловых растворах по сравнению с морской водой. Его содержание в иловых растворах 3-метровой толщи черноморских осадков колеблется от 184 до 438 мкг/л.

Медь. Содержание меди в иловых растворах в целом соответствует ее содержанию в морской воде. Спектральный анализ сухого остатка морской воды и иловых растворов определяет содержание меди <22—23 и <16—24 мкг/л соответственно. Лишь в единичных пробах концентрация меди в иловых водах увеличивается до 27—68 мкг/л (в одной пробе — до 436 мкг/л). Отметим, что медь — единственный из микроэлементов, который установлен во всех пробах.

Никель. В иловых растворах черноморских осадков содержание никеля, по данным спектрального анализа, на порядок выше, чем в придонной воде — от 15 до 68,5 мкг/л. В двух пробах установлено аномальное содержание никеля — 420 и 416 мкг/л (ст. 42 и 104).

Молибден. Содержание молибдена в иловых растворах примерно на порядок выше, чем в морской воде — 16—108,5 мкг/л. На ст. 141 и 142 содержание молибдена в иловом растворе достигает 445 и 456 мкг/л, а на ст. 98 установлено аномальное содержание молибдена — 2 мг/л.

Олово. В иловых водах содержание олова составляет 16—97,5 мкг/л, что значительно выше, чем в морской воде. В двух случаях установлено очень высокое содержание олова: на ст. 28—222 мкг/л, ст. 16—428 мкг/л. Примерно в половине проанализированных проб олово в сухом остатке иловых растворов не обнаружено.

Барий. Обнаружен лишь в 25 пробах, однако концентрация его очень высока — от 1 до 9,85 мг/л.

Серебро. Содержание серебра в иловых растворах соответствует его содержанию в придонной морской воде — <20 мкг/л. Подобно меди, серебро приходит в иловые воды с морской водой и в дальнейшем не выщелачивается из осадка.

Ванадий. В иловых растворах черноморских осадков содержание ванадия составляет 144—237 мкг/л.

Хром. Содержание хрома в иловой воде изменяется от 100 до 2170 мкг/л.

Анализ иловых вод — дисперсионной среды рассматриваемой нами двухфазной системы донного осадка — показал, что ряд микроэлементов переходит в иловый раствор из твердой фазы осадка, накапливаясь в нем до концентраций, значительно превышающих их концентрацию в морской воде. Интенсивность выщелачивания микроэлементов обусловлена их содержанием в осадке и его минералогическим составом. Кроме того, переход микроэлементов в иловый раствор из твердой фазы осадка возможен при растворении органико-минеральных комплексов. Не исключено также влияние микроорганизмов, особенно на железо и некоторые полиметаллы.

Всестороннее изучение микроэлементного состава иловых вод Черного моря, которое поможет яснее установить пути миграции и условия реализации микроэлементов в осадок — одна из первоочередных задач морской геохимии. В этом направлении сделаны лишь первые шаги — идет накопление материала по содержанию и распределению микроэлементов в иловых водах. Количественная оценка приноса микроэлементов с иловыми водами позволит, вероятно, в ближайшем будущем представить еще одну составляющую баланса микроэлементов в Черном море.

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОХИМИИ ЧЕРНОГО МОРЯ

Геохимические превращения элементного состава вод и осадков Черного моря в голоцене, т. е. «геохимическая эволюция Черного моря в голоцене», по образному выражению Н. М. Страхова, зависят от целого ряда факторов. К ним относятся климатические условия площадей водосбора и самой акватории, оротидрография, гидрохимия бассейна, гидродинамика вод, геология и тектоника окружающей суши и два, биологическая продуктивность водоема, физико-химические и биогеохимические превращения в воде и осадках и др. Анализ распределения элементов по площади и в разрезе выявляет доминирующую роль того или иного фактора в поведении конкретного элемента. Подводя итог проведенным исследованиям по геохимии Черного моря, нам представляется необходимым обратить внимание на основные черты геохимии макрокомпонентного состава, подчеркнуть роль геохимических барьеров в геохимии бассейна, влияние основных питающих артерий на ход седиментогенеза и геохимию осадков, оценить роль органического вещества в диагенетическом перераспределении элементов в осадках и в заключение показать общий баланс элементов в Черном море.

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОХИМИИ МАКРОКОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА

Карбонатонакопление — это один из основных процессов седиментации в Черном море. Осадки новозвксинского времени представлены обломочным и химическим типами карбонатов.

С древнечерноморского времени доминирует биогенная форма карбонатобразования. В Черном море широко развиты два типа биогенных карбонатов — раковинный материал на мелководье и водорослевые кокколитовые влы в глубоководной зоне. Кокколитовое карбонатонакопление резко преобладает с древнечерноморского времени и достигает максимума в современную эпоху. В нижних частях древнечерноморского горизонта происходит активное аутигенное карбонатобразование в ходе диагенетической переработки неустойчивой формы карбонатного материала.

Накопление и преобразование органического углерода оказывает серьезное влияние на сероводородное заражение бассейна. Распределение органического вещества в Черном море в голоцене характеризуется ярко выраженной и быстрой изменчивостью во времени. Новозвксинские осадки содержат минимальное количество $C_{орг}$, наиболее обогащены органическим веществом древнечерноморские мажоритарные сапропелевые осадки, отложенные уже в сероводородном бассейне. В современных отложениях количество $C_{орг}$ уменьшается, а $CaCO_3$ — возрастает. Обогащение черноморских отложений органическим веществом хронологически совпадает с моментом прорыва средиземноморских вод в Черноморскую котловину и с возникновением сероводородного заражения в древнечерноморское время. Усиленный приток питательных веществ в зону фотосинтеза вследствие вытеснения черноморских вод со дна тяжелыми средиземноморскими, пышный расцвет фито- и зоопланктона вызывает накопление $C_{орг}$ в осадках —

образование микростратических древнечерноморских савропелевых илов.

Богатство черноморских илов органическим веществом явилось причиной усиленной генерации сероводорода и поступления его в воду. Геохимический цикл серы в осадках начинается с процесса восстановления сульфатов. Выделяющийся при этом сероводород определяет дальнейшее распределение целого ряда соединений серы — свободная сера и тиосульфаты, моно- и дисульфиды железа, органические соединения серы. Сероводородное заражение и наличие серы в осадках определяют специфику распределения целого ряда микроэлементов, как в седиментогенезе, так и на стадии диатомеоза.

В новоавстрийском бассейне в глубоких горизонтах воды наблюдались повышенные концентрации биогенных элементов (азот, фосфор и кремнезем). Этот запас P, N, SiO₂, как мы уже отмечали, послужил базой для расцвета планктона и обогащения древнечерноморских отложений Сорг. Существующие в настоящее время в сероводородной зоне Черного моря большие запасы азота, фосфора, SiO₂ возникли благодаря устойчивому режиму этой зоны за счет минерализации части отмершего планктона, падавшего из зоны фотосинтеза на дно.

Специфическое распределение железа, титана и марганца как по площади бассейна, так и по разрезу осадков определяется сероводородным заражением водосема. Формы существования железа, пути и конечные продукты их превращений в донных осадках Черного моря зависят от условий нахождения осадков (кислородная или сероводородная зоны), от интенсивности процесса восстановления сульфатов и количества свободного сероводорода. В разрезе водная толща — донные осадки минимальное содержание марганца отмечается в кислородной воде и резкое обогащение растворенным марганцем — в сероводородной. Накопление марганца в восстановительной среде происходит за счет перехода его в закисную легкорастворимую сульфидную форму. Содержание марганца в древнечерноморских и современных отложениях меньше, чем в новоавстрийских. Свообразная картина распределения титана определяется его малой геохимической подвижностью и тяготением к более крупной фракции взвешенного вещества.

ВЛИЯНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ НА ГЕОХИМИЮ БАСЕЙНА

Под термином геохимический барьер мы подразумеваем границу между природными средами с различным физическим состоянием либо

с различными физико-химическими условиями. Естественно, что при пересечении этой границы химические элементы коренным образом изменяют формы миграции, что отражается на геохимии их в бассейнах в целом. Выше мы уже подробно рассматривали геохимическое поведение многих элементов в процессе взаимодействия река — море, вода — дно, кислородная — сероводородная зоны, вода — взвесь.

При смешении речных и морских вод значительно изменяется поведение практически всех химических элементов. На некоторые из них морская вода оказывает растворяющее действие, другие, наоборот, резко теряют геохимическую подвижность и выпадают в осадок. В прибрежной зоне в местах впадения рек выпадает основная масса грубообломочного терригенного материала. Вместе с этим материалом оседает огромное количество различных элементов, не успевших раствориться или выщелочиться из первичных минералов. Возрастание ионной силы воды приводит к коагулированию и выпадению различных коллоидов минерального и органического происхождения. На свежесформированных коллоидах эффективно сорбируются из раствора различные микроэлементы. Наиболее активно в этом случае сорбируются в удаляются элементы, присутствующие в растворе в виде нейтральных комплексов типа $Me(OH)_n^0$ и $Me(CO_3)_n^0$. Это в первую очередь элементы-гидролизаты и элементы группы тяжелых металлов. Они и в речном стоке переносятся в основном во взвеси, а при попадании в морскую воду концентрация их в твердой фазе увеличивается за счет образования легко сорбируемых форм. Например Fe, Mn, Cu, Ni, V (см. рис. 21; гл. I), концентрация которых в растворе резко убывает при смешении речных и морских вод. Эти процессы и обеспечивают выпадение основного количества многих элементов, что демонстрируют карты распределения абсолютных масс Fe, Mn [224], Cu, Zn (гл. VI). В прибрежной зоне выпадает также основное количество органического вещества и карбонатов. Однако относительная концентрация элементов в растворе увеличивается за счет выпадения в осадок огромного количества взвеси. В дальнейшем, при продвижении элементов в пелагиаль, доля их растворенной формы увеличивается еще больше.

Элементы, переносимые реками большей частью в растворе, при попадании в морскую воду становятся еще более подвижными за счет повышения pH (Mo, As, W) и увеличения концентрации CO_3^{2-} (U) и Cl^- (Ag, Au) ионов. Концентрация этих элементов в растворе, как абсолютная, так и по сравнению с их внешней частью, растет на профиле река — при-

Таблица 47. Отношение содержания растворенных и взвешенных элементов на профиле река — прибрежная часть моря — пелагиаль

Участок	Ti	V	Cr	C _{орг}	Fe	Mn	Al	Pb	Cu	Zn	Co	Ni	Mo	As	U
Река	0,002	0,07	0,07	0,71	0,004	0,03	0,005	0,03	0,19	0,15	0,20	0,09	1,08	0,48	2,45
Зона смешения вод (S = 10%)	0,021	0,52	—	2,4	0,025	0,060	0,062	0,13	0,32	0,60	0,88	0,24	7,00	4,95	19,4
Открытое море: кислородная зона	3,6	26,7	4,2	4,9	3,81	5,45	2,33	5,8	17	7,0	97	16,3	103	84	2500
сероводородная зона (верхний слой)	3,1	25,0	4,4	4,0	5,6	1880	3,02	2,1	2,8	1,8	81	9,4	46	32	1800
сероводородная зона (нижний слой)	3,5	29,4	4,1	9,1	0,62	1400	2,66	2,7	2,5	3,1	216	10,2	52	24	600

брежная часть моря — пелагиаль. Основное количество этих элементов выпадает значительно дальше от берега, чем терригенный материал и элементы-гидролизаты. Таким образом, в воде центральных зон бассейна практически все элементы обладают значительной геохимической подвижностью, т. е. их доля в растворе значительно больше, чем во взвеси (табл. 47).

Наблюдается резкое уменьшение относительной концентрации элементов во взвеси к их растворенной части на профиле река — прибрежная морская вода — вода открытой части моря. Это находит свое отражение в донных осадках Черного моря. В отложениях зоны халистаз гораздо больше элементов находится в гидрогенированной форме, чем на шельфе. Поскольку в зонах халистаз уменьшается вклад обломочной терригенной формы элементов, то здесь диагенетические перераспределения идут значительно интенсивнее, чем в прибрежной области.

В последнем положении мы коснулись уже другого геохимического барьера: пловая вода — донные осадки. Поведение элементов на этой границе определяет в принципе весь процесс начального диагенеза. Диффузионная миграция элементов в иловых водах и связывание в твердую фазу при изменении физико-химической обстановки обуславливает их накопление в определенных слоях отложений (см. гл. VI).

В Черном море, в отличие от многих других бассейнов, существует еще один геохимический барьер: кислородная — сероводородная зоны. Этот барьер определяет наиболее характерные особенности геохимии элементов в море. При попадании в сероводородную зону большинство микроэлементов образуют сульфиды или меняют свою валентность. Образование сульфидов характерно для Fe, Cu, Zn, Co, Ni, Pb, Mo, As и др. Такие элементы, как

Fe, V и Mn очевидно восстанавливаются до низших валентностей. В результате растворимость указанных элементов, кроме Fe и Mn, резко уменьшается и их выделение в осадки становится более эффективным. Растворимость соединений марганца и железа повышается относительно кислородной зоны и они накапливаются в воде. Необходимо отметить, что с глубиной соотношение элементов раствора и взвеси снова может измениться (табл. 47). Так, двухвалентное железо образует сульфид и его концентрация в растворе уменьшается, а Zn, Pb, Co, Ni и другие элементы образуют гидросульфидные комплексы и их концентрация в растворе увеличивается. На малоподвижные элементы (Ti, Zr, Cr, V, Ga и др.) прохождение этого барьера, видимо, не оказывает существенного влияния (табл. 47).

Большое значение для геохимии бассейна имеют процессы, происходящие на границе вода — взвесь, поскольку именно они определяют поступление элементов из воды в осадки. Кроме поступающей с речным стоком терригенной взвеси, в морской воде образуются тонкие частички взвеси за счет коагуляции коллоидов минерального и органического происхождения, и осаждаются органическое вещество в виде детрита. Вся эта взвесь активно сорбирует большинство микроэлементов, ионы которых заряжены положительно. Сорбция ионов незначительна. Сорбционные процессы происходят за счет полного обмена и могут быть описаны уравнением, выведенным на основании закона действующих масс. Процессы биогенного захвата микроэлементов живыми организмами изучены еще очень слабо, но влияние этих процессов на геохимию бассейна, видимо, весьма существенно, так как в результате их действия значительно изменяются формы миграции элементов.

Наиболее слабо изучены процессы, происходящие на границе море — воздух. Эти про-

цессы обеспечивают замкнутость цикла вещества в природе. Исследование поверхностной пленки морской воды показало, что в ней концентрируются многие элементы, а также живое и мертвое органическое вещество [30]. При попадании элементов в воздух с брызгами и при испарении происходит их дифференциация, т. е. ионы уходят из морской воды не в том соотношении, в каком они находятся в море. К процессам, происходящим на границе вода — воздух, следует отнести также поступление элементов в море с атмосферными осадками. Этот источник поступления элементов в море довольно значителен и для некоторых элементов сравним с речным стоком. Поскольку с атмосферными осадками химические элементы поступают в основном в растворе, то этот источник вносит существенный вклад в увеличение их относительной растворенной доли в морской воде.

ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ ПИТАЮЩИХ АРТЕРИЙ НА ХОД СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА И ГЕОХИМИЮ ОСАДКОВ

Речной сток, являясь основным источником питания Черного моря осадочным материалом, имеет большое значение при исследовании геохимии элементов в процессах осадкообразования. Формирование твердого стока рек Черноморского бассейна, его размер и характер находятся в зависимости от ряда физико-географических факторов: климат и режим стока воды, рельеф и литологическое строение площади водосбора реки, густота речной сети и ее зарегулированность, состояние почвенного и растительного покрова. Уже в настоящее время происходят заметные изменения в речном стоке Черноморского бассейна в результате зарегулирования рек и безвозвратного изъятия речных вод на народнохозяйственные нужды. В недалеком будущем в результате ввода в действие канала Дунай — Днепр и строительства плотины через Керченский пролив резкое сокращение питания акватории твердым и жидким стоком, несомненно, вызовет активизацию абразионных процессов в береговой зоне, все последствия которой трудно предугадать. Если сток наносов р. Днепра до 1956 г., до зарегулирования реки, определялся цифрой 1,46 млн. т в год, то в настоящее время он составляет 0,3 млн. т в год. Равнинные реки Европейской территории Советского Союза (Днепр, Юж. Буг, Днепр) уже не вносят существенного вклада в поставку взвешенных наносов в бассейн. Гранулометрический состав наносов отличается преобладанием мелкоалевритовой и

тонкопелитовой фракций. Основной питающей артерией, определяющей ход седиментогенеза в западной половине Черного моря, является р. Дунай, поставляющий 49,5 млн. т в год взвешенных наносов.

Режим стока наносов рек кавказского побережья формируется при многообразии климатических и геолого-географических условий, влияющих на большую изменчивость содержания наносов в водотоках. Горные реки, стекающие со складчатых сооружений Понто и Кавказа, вносят в море преимущественно грубообломочный материал — гальку, гравий, песок, в то время как реки, стекающие с Грузинской глыбы, несут более тонкие фракции — пелитовый, алевритовый и мелкопесчаный материал (см. табл. 1).

Проведенные нами исследования (см. гл. I) позволили установить пути миграции микроэлементов в конечный бассейн стока, оценить роль взвешенной и растворенной составляющих стока, их концентрации и формы нахождения растворенных микроэлементов в речной воде. Полученная картина отражает влияние основных питающих артерий акватории Черного моря на ход седиментогенеза и геохимию осадков. Нам представляется крайне важным обратить внимание исследователей на необходимость создания прогнозных динамических моделей, всесторонне учитывающих влияние питающих рек на ход осадконакопления в бассейне.

РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ГЕОХИМИИ БАСЕЙНА

Значение органического вещества в геохимии Черного моря огромно. Прежде всего его накопление в илах явилось причиной возникновения мощного сероводородного заражения в наддонной воде, повлиявшего на геохимическое поведение многих элементов. В сероводородной зоне Черного моря в настоящее время накопились большие массы азота (в виде аммиака), фосфатов, кремниевой кислоты. Они возникли благодаря застою вод за счет минерализации части мертвого планктона, падающего из зоны фотосинтеза на дно.

Определяющая роль органического вещества в диагенезе осадков также не вызывает сомнения. В осадках Черного моря довольно много органического вещества, особенно в сапропелевых прослоях. Это создает характерные физико-химические условия в различных слоях отложений, что регулирует перераспределение элементов в осадках. Для многих элементов наблюдается хорошо выраженная корреляция с содержанием органического

вещества в осадках. В первую очередь это V, Mo, Cu, Ni, Se. Однако необходимо отметить, что доля микроэлементов, непосредственно связанных с органическим веществом, очень незначительна (см. табл. 31, 40). Отмеченная корреляция имеет диагенетический характер. Диагенетическое перераспределение, вызванное наличием органического вещества, наблюдается даже для элементов, не коррелируемых с содержанием последнего — Fe, Mn, Co, Zn. Первые два мигрируют из сапропелевых илов в сторону более высоких значений Eh, где выпадают в осадок. Co, Zn, Cu, Ni, Pb, наоборот, накапливаются в сапропелевых илах при понижении там концентрации свободного сероводорода, вследствие активно идущего процесса окисления H_2S до свободной серы. Вообще на процессы преобразования соединений серы органическое вещество оказывает существенное влияние.

Органическое вещество исполняет также роль активного транспортного агента в поставке различных элементов из воды в осадки. Причем эта поставка осуществляется двумя путями. Во-первых, за счет поглощения элементов живыми организмами и последующим их оседанием с мертвым, не успевшим раствориться и минерализоваться веществом. Таким путем поступает в осадки основное количество карбоната кальция, кремния, фосфора, азота. Судя по значительному накоплению в живых организмах многих микроэлементов (см. гл. V), их поступление в осадки этим путем также весьма вероятно. Во-вторых, сорбционным путем, так как мертвое органическое вещество является хорошим сорбентом для многих микроэлементов — Cu, Zn, Mo, Pb, Mn, Fe и др. Механизм сорбции в этом случае, видимо, сводится к образованию химических соединений на поверхности органической взвеси. Однако следует отметить, что в сорбционном выведении микроэлементов из воды в осадки органическое вещество не является единственным и главным агентом. Многие компоненты минеральной взвеси сорбируют микроэлементы значительно активней, чем мертвое органическое вещество.

Активно участвует органическое вещество в преобразовании форм микроэлементов в морской воде. Поставляемые реками элементы неоднократно используются живыми организмами, прежде чем попасть на дно. Преобразование растворенной формы химических элементов во взвешенную показано выше при рассмотрении роли органического вещества в выведении элементов из воды в осадки. Однако возможен и обратный процесс — преобразование взвешенной формы элементов в растворенную. Поступающие с речными водами тонкопелитовые взвеси, обогащенные Fe, Mn, Cu, Ni, Co, Pb,

потребляются растительными клетками путем растворения прилипающих к частицам кислотными выделениями органиазмов. Тем самым многие элементы речных взвесей в море переводятся в протоплазму живой клетки, а затем при ее отмирании переходят в воду в виде металл-органических соединений. В результате значительно увеличивается подвижность элементов за счет возрастания их доли в растворе. Образование органо-минеральных комплексов чисто химическим путем в морской воде маловероятно (см. гл. V). Таким образом, благодаря биосу, в море происходит в больших размерах геохимическая трансформация элементов из одной формы в другую. Воздействуя на разные элементы в неодинаковой степени и в разном направлении, морские организмы меняют подвижность элементов и приводят к перестановкам в рядах подвижности в море.

БАЛАНС МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ЧЕРНОМ МОРЕ

Черное море представляет собой внутриматинентальный водоем с относительно сбалансированным вещественным составом [207]. Возможность учета всех приходно-расходных составляющих баланса этого водоема, где основное значение придается речному стоку, обмену через проливы и с атмосферой, позволяет на примере Черноморского бассейна рассчитать баланс веществ, что несравненно труднее сделать для Мирового океана.

Построение балансовой модели для внутриматинентального водоема представляет интерес не только с формальной точки зрения. Влияние народнохозяйственной деятельности человека (зарегулирование рек Азово-Черноморского бассейна, поступление в окружающую среду целого ряда элементов в результате индустриальной деятельности) весьма значительно, и может привести к нарушению водно-солевого равновесия. Поэтому изучение и оценка основных составляющих водно-солевого баланса могут иметь значение и при разработке рекомендаций по уменьшению отрицательных факторов такого влияния.

Источниками поступления микроэлементов в Черноморский бассейн являются: речной сток, атмосферные выпадения (дождевые и золовые осадки), поступления из сопредельных бассейнов через проливы Босфор и Керченский, подземный сток в море, привнос элементов из донных осадков, выщелачивание из терригенных частиц, поступающих за счет береговой абразии. Степень изученности и роль перечисленных составляющих в балансе элементов различна [165, 179]. Для оценки поступления и расхода микроэлементов через проливы

Керченский и Босфор использованы новые данные по водообмену. По Керченскому проливу приняты значения, полученные для периода зарегулированного стока (1952—1974 гг.) [42]: для азовского потока — 45,6 км³/год; для черноморского — 32,7 км³/год. Э. Н. Альтман [6] получил близкие результаты для периода 1952—1970 гг.: 48,8 и 35,5 км³/год для азовского и черноморского потоков соответственно. Для пролива Босфор приняты данные [185]: верхнее Босфорское течение — 350 км³/год; нижнее Босфорское — 170 км³/год.

Содержание микроэлементов в водах нижнего Босфорского течения оценено расчетным методом по формуле смешения при условии, что в процессе имеет место лишь механическое разбавление. Ранее было показано, что этот метод дает вполне удовлетворительные результаты [78]. Для расчета использовались следующие исходные данные (%): соленость черноморской воды — 18,2, средиземноморской — 38,9, нижнего Босфорского течения — 34,9, а также концентрации микроэлементов (см. табл. 26) в поверхностных черноморских и средиземноморских (Центральный бассейн) водах.

Баланс растворенных микроэлементов в Черном море, рассчитанный по водному балансу бассейна, представлен в табл. 48. Для большинства рассмотренных элементов (Fe, Mn, V) речной сток является одним из важнейших компонентов баланса, который оказывает заметное влияние на их геохимический цикл в Черном море. Влияние это неоднозначно, и для различных элементов составляет от 16 до 76% приходной части баланса абсолютных масс. Колебания относительного вклада речного стока в баланс масс элементов находится в зависимости от изменений водного стока и стока химического элемента, процессов, протекающих в устьевых зонах, биогеохимических свойств элемента и антропогенного влияния.

Атмосферные поступления микроэлементов составляют от 1,7 до 50,5% приходной части баланса абсолютных масс. Азональный характер атмосферного вклада, а также антропогенные влияния создают предпосылки к доминированию этой составляющей в приходной части баланса масс ряда элементов, таких как никель и медь. Дальнейшее развитие тенденции к снижению речного стока, как в результате естественных процессов, так и зарегулирования рек и безаваратного изъятия вод может привести к повышению роли этой составляющей.

Обмен через проливы играет большую роль в балансе абсолютных масс ряда химических элементов, а для молибдена обмен через Босфор преобладает. Здесь имеет значение как природный уровень содержания некоторых

микроэлементов, превышающий среднее содержание элементов в воде Черного моря, так и высокие уровни загрязнения вод проливов и предпроливных пространств.

В балансе количественно отражены процессы, протекающие в зоне смешения морских и речных вод и заметна дифференцированность этих процессов для различных групп элементов. Поступление микроэлементов превышает их вынос из бассейна и результирующие эти величины составляют то количество вещества, которое поступает в донные осадки Черного моря. Ежегодно в осадках Черного моря реализуется растворенных элементов (т): железа — 28 830, марганца — 8690, меди — 2570, никеля — 1300, ванадия — 800, молибдена — 1215.

Результирующий приток рассчитан как остаточный член балансового уравнения и включает в себя все ошибки расчетов. Поэтому необходимо отметить, что приведенный баланс следует рассматривать как ориентировочный, так как отдельные составляющие требуют уточнения. Кроме того, из-за отсутствия исходных данных в настоящее время не представляется возможным оценить ряд других составляющих баланса: поступление из субмаринных источников и донных осадков, вынос микроэлементов при выщелачивании из абразионного материала и др., которые, по-видимому, имеют подчиненное значение.

Полученные значения в общих чертах правильно отражают вклад различных источников и пути поступления микроэлементов в Черное море. Это подтверждается результатами оценок скоростей современного осадкообразования, которые соответствуют средней концентрации элемента в современных осадках глубоководной зоны моря и скорости ежегодного поступления. При этом мы допускаем, что основная масса химического элемента поступает в осадки пелагиали из морской воды, осаждаясь равномерно по всей площади этой зоны. Так, для молибдена, исходя из объема ежегодного поступления его в осадки 1215 т/год или $121,5 \cdot 10^7$ г/год (табл. 48) и площади глубоководной зоны моря $3,1 \cdot 10^{11}$ м² [207], скорость осаднения составляет $3,92 \times 10^{-3}$ г/м² в год. Тогда при плотности сухого осадка 0,72 г/см³, средней концентрации молибдена в типичных глубоководных осадках — $22 \cdot 10^{-6}$ г/г, будет соответствовать годовая скорость осадкообразования 0,25 мм или 25 см за 1000 лет. Средним концентрациям и скоростям ежегодного поступления прочих изученных элементов соответствуют близкие скорости осадкообразования: Zr ($114 \cdot 10^{-6}$ г/г и $19,55 \cdot 10^{-3}$ г/м² в год) — 0,24 см или 24 см/1000 лет; Cu ($37 \cdot 10^{-6}$ г/г и $8,29 \cdot 10^{-3}$ г/м² в год) — 0,31 мм или 31 см/1000 лет.

Таблица 48. Баланс абсолютных масс растворенных микроэлементов в Черном море

Составляющие баланса	Объем, км ³	Fe		Mn		Cu		Ni	
		1	2	1	2	1	2	1	2
Приход									
Речной сток	352,7	75,7 (26700)	76,2	27,6 (9735)	72,2	6,7 (2365)	47,6	2,6 (917)	35,3
Нижнее Босфорское течение	170	5,3 (900)	2,6	0,96 (160)	1,2	1,7 (290)	5,8	1,7 (290)	11,2
Атмосферные осадки	218	30,0 (7070)	20,2	14,4 (3510)	26,0	9,1 (2220)	44,6	4,9 (1310)	50,5
Керченский пролив	45,6	7,8 (355)	1,0	4,8 (82)	0,6	2,2 (100)	2,0	1,7 (78)	3,0
Выщелачивание в дельтах рек	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Итого:	—	35025	100	13490	100	4975	100	2595	100
Расход									
Верхнее Босфорское течение	350	6,7 (2345)	37,9	1,5 (525)	10,9	2,7 (945)	39,3	1,9 (665)	51,3
Керченский пролив	32,7	6,7 (219)	3,5	1,5 (49)	1,0	2,7 (88)	3,7	1,9 (62)	4,0
Осаждение в дельтах рек	—	(3630)	58,6	(4230)	88,1	(1370)	57,0	(570)	43,9
Итого:	—	6194	100	4804	100	2403	100	1297	100
Ежегодная реализация элементов в осадках		28830	—	8690	—	2570	—	1300	—

* По данным работы [127].

Примечания: 1 — среднее содержание, мкг/л (сток, т/год); 2 — доля прихода (расхода), %.

Эти современные скорости осадкообразования хорошо согласуются с данными, полученными радиоуглеродным методом (Ковалюк и др., 1977), что позволяет считать балансовые величины «прихода — расхода» близкими к реальным.

Одним из критериев оценки процессов обмена веществ между гидросферой и литосферой, как известно, является время пребывания элемента в бассейне. Исходя из представлений об установившемся динамическом равновесии водной и солевой систем в Черном море [207], эти величины могут быть оценены и для Черноморского бассейна. При известных значениях абсолютной массы элемента в объеме воды моря, расчет времени пребывания может быть выполнен несколькими способами [275] на основе: 1) данных о ежегодном поступлении

элемента в море; 2) данных по скорости седиментации (или ежегодной реализации элемента в донных осадках).

Абсолютные массы растворенных микроэлементов в Черном море вычислены для водной толщи с глубинами ≥ 200 м, объем которой равен $\sim 4,8 \cdot 10^5$ км³ [207], по среднему содержанию элемента (мг/м³) в водной толще. Расчет среднего содержания элемента в столбе воды под 1 м² был выполнен послойно ввиду значительной неоднородности содержания микроэлементов в водной толще Черного моря (см. табл. 28), аналогично ранее выполненному для главных ионов черноморских вод [207].

Результаты вычислений среднего времени пребывания микроэлементов в воде Черного моря приведены в табл. 49. Рассчитанное время пребывания марганца (13 700 лет) на по-

Таблица 49. Расчет времени пребывания микроэлементов в воде Черного моря

Показатели	Fe	Mn	Cu	Ni	V	Mo
Среднее содержание элемента в 1 м ³ , мг	7,674	265,106	0,620	2,481	1,287	1,806
Абсолютная масса элемента в объеме воды глубоководной части ($4,8 \times 10^5$ км ³), 10 ⁴ т	368,4	12725	29,8	119,1	61,8	86,7
Ежегодное поступление в море, т	31395	9260	3605	2525	1180	2440
Время пребывания в воде, год	120	13700	82	470	525	350

V		Mo		Zn	
1	2	1	2	1	2
2,7 (952)	60,6	1,1 (390)	16,0	20,7 (7310)	84,0
1,65 (280)	17,8	9,65 (1640)	67,2	2,2 (370)	4,2
1,1 (290)	18,4	0,2 (40)	1,7	5,0 * (850)	9,8
1,1 (50)	3,2	3,0 (137) (230)	5,6 9,5	3,8 (175)	2,0
—	—	—	—	—	—
1572	100	2440	100	8705	100
1,0 (350)	45,3	3,2 (1120)	91,4	3,0 (1050)	39,7
1,0 (33) (390)	4,3 50,4	3,2 (105)	8,6	2,6 (85) (1510)	3,2 57,1
773	100	1225	—	2645	100
800	—	1215	—	6060	—

рядок отличается от ранее выполненных оценок [207], поскольку нами учитывалось поступление только растворенного марганца. Если исходить из того, что поступление общего марганца ($Mn_{\text{раств}} + Mn_{\text{взв}}$) с речным стоком составляет 94,48 тыс. т/год (с учетом потерь взвешенного и растворенного марганца в устьях рек), то суммарное поступление его будет равно 98,23 тыс. т/год или в расчете на 1 м² поверхности моря — 230 мг. Тогда, исходя из содержания растворенного марганца в столбе воды под 1 м², равного 572 т, время его пребывания ~2490 лет. По Б. А. Скопичеву [207], это время составляет ~2800 лет, а по [288] — 2870 лет.

Вычисления, выполненные вторым способом (по ежегодной реализации элементов в осадках), дали близкие значения времени пребывания элементов: Fe — 130, Mn — 14 610, Cu — 115, Ni — 660, V — 780 и Mo — 710 лет. По-видимому, значения, представленные в табл. 49, более верно отражают реальные процессы обмена элементов между гидросферой и литосферой, а также подчеркивают особенности геохимических процессов, протекающих в бассейне Черного моря. Различия времени пребывания меди и никеля, ванадия и молибдена, железа и марганца показывают, что, в силу геохимических свойств элементов в геохимической обстановки в бассейне, железо, медь и молибден более интенсивно удаляются из водной толщи, чем марганец, никель и ванадий. Мы не рассчитывали время пребывания взвешенных элементов, так как наши знания о средних концентрациях микроэлементов во взвешенном веществе Черного моря для глубоководной части его еще недостаточны. Преобладание растворенных форм элементов в кислородной зоне [47, 172] (даже таких, как железо и марганец) позволяет предполагать, что, кроме удаления взвешенных элементов в устьевых зонах, происходит также дополнительное осаждение, а для некоторых элементов, например, молибдена, растворение взвешенного материала в прибрежных и мелководных частях бассейна, особенно в северо-западной части [180]. Это свидетельствует о том, что осаждение микроэлементов, поступающих в глубоководную часть моря в составе речной взвеси, явно недооценено.

Сравнение полученных для Черного моря данных с результатами расчетов для Мирового океана [275] показывает, что время пребывания исследуемых элементов в море на 2—3 порядка меньше, чем в Мировом океане. Эти различия отражают региональные отличия бассейна — геохимические условия и его морфометрию.

SUMMARY

The Black Sea is the most interesting basin from a hydrochemical point of view.

Geochemistry of macrocomponents and trace elements in water and bottom sediments in the Black Sea is considered in the monograph on the basis of original evidence and data available in literature. Geochemical evolution of many elements is observed as depending on a change of physical and chemical conditions of the medium beginning from the moment of their entering the finite basin of discharge to the early stage of diagenesis inclusive. For the first time sources of chemical element supply to the Black Sea are characterized thoroughly. Flows of these elements from different sources into the sedimentation basin are calculated.

Distribution of the elements in the water and sediments of the Black Sea is shown, numerous diagrams and distributional charts are listed. The authors explained many interesting laws of the element distribution in water and sediments basing on the statement of paramount influence of physical and chemical environmental conditions on geochemistry of substance.

Forms of chemical element occurrence in water and sediments are found, influence of environmental conditions of sedimentation on variation of occurrence forms is shown. The role of physical and chemical balances of trace elements in sea water and bottom sediments in their geochemical behaviour is studied on the basis of thermodynamic calculations and exper-

imental data. Discovered are possible transformations of substance during its transition from the oxygen to hydrogen sulphide zone in water column and during variation of redox conditions in sediments.

Much attention is given to sorbing processes in sea water. The mechanism of capture and removal of trace elements by suspended matter in sea water is elucidated. Velocities of trace element removal from water into sediments are determined within the framework of an advection-diffusion physical and chemical model. A relation is studied between biotic and abiotic parameters of marine medium as a migratory mechanism during accumulation of trace elements in water and sediments. Barrier zones, river-sea, water-suspended matter, water-sediments, sea-air, are considered from the standpoint of their role in distribution and geochemical behaviour of the elements during sedimentation. Transformation of the element migration forms during transition through the barrier zones is ascertained.

In conclusion the paper presents data on a balance of numerous elements in the Black Sea. Distribution of absolute masses of elements is shown, time of stay of the latter in the sea water is estimated.

Many principal statements and conclusions of the work made in the Black Sea basin may be useful and indispensable for studying the oceanic medium.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алекин О. А., Бражникова Л. В.* Сток растворенных веществ с территории СССР.— М.: Наука, 1964.— 144 с.
2. *Алекин О. А., Моричева Н. П.* К вопросу о насыщенности воды Черного моря карбонатом кальция.— Докл. АН СССР, 1966, 167, № 5, с. 847—854.
3. *Алекин О. А., Моричева Н. П.* Расчет насыщенности карбонатом кальция вод Черного моря.— Тр. Ленингр. гидрометеорол. ин-та, 1970, 32, с. 78—95.
4. *Алмазов А. М.* Гидрохимия устьевых областей рек (Северное Причерноморье).— Киев: Изд-во АН УССР, 1962.— 255 с.
5. *Алмазов А. М., Бондар К. Г., Вагин Н. Ф. и др.* Гидрология устьевой области Дуная.— М.: Гидрометеоиздат, 1963.— 383 с.
6. *Альтман Э. Н.* Водообмен через Керченский пролив в условиях зарегулированного стока рек Азовского бассейна.— Океанология, 1973, 13, вып. 3, с. 416—422.
7. *Альтман Э. Н., Лабунская Л. С., Азарков А. К.* Современный баланс пресных вод северо-западного района Черного моря.— Тр. Гос. океаногр. ин-та, 1978, вып. 145, с. 3—15.
8. *Андрусов Н. И.* Некоторые результаты экспедиции «Черноморца»: К вопросу о происхождении сероводорода в водах Черного моря.— Изв. Рус. геогр. о-ва, 1892, 28, № 4, с. 89—94.
9. *Анштин Г. Н., Емельянов Е. М., Пережогин Г. А.* Золото в современных осадках северной части бассейна Атлантического океана.— Геохимия, 1969, № 9, с. 1120—1129.
10. *Арбузова А. П., Батраков Г. Ф., Еремева В. Н. и др.* О пространственной и временной изменчивости поля радиоактивности Черного моря.— В кн.: Комплексные исследования Черного моря. Севастополь: МГИ АН УССР, 1979, с. 110—121.
11. *Архангельский А. Д.* Об осадках Черного моря и их значении в познании осадочных пород.— Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. Отд. геол., 1937, 5, № 3/4, с. 78—83.
12. *Архангельский А. Д.* Сернистое железо в отложениях Черного моря.— Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. Отд. геол., 1934, 12, вып. 3, с. 24—37.
13. *Архангельский А. Д., Стратова Н. М.* Геологическое строение и история развития Черного моря.— Л.: Изд-во АН СССР, 1938.— 226 с.
14. *Бабинец А. Е., Жорев В. А., Безбородов А. А. и др.* Уран в Черном море.— Геол. журн., 1975, 35, № 6, с. 16—26.
15. *Бабинец А. Е., Безбородов А. А., Митропольский А. Ю.* Формы накопления урана в черноморской воде.— Геол. журн., 1977, 37, № 5, с. 103—108.
16. *Бабинец А. Е., Безбородов А. А. и др.* Преобразование соединений молибдена под воздействием сероводорода в условиях Черного моря.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1977, № 1, с. 3—6.
17. *Бабинец А. Е., Жорев В. А., Безбородов А. А., Митропольский А. Ю.* О формах нахождения основных растворенных компонентов в Черном море.— В кн.: Вопросы генезиса, динамики, формирования подземных вод и водно-физические свойства пород УССР. Киев: Наук. думка, 1978, с. 5—11.
18. *Бабинец А. Е., Жорев В. А., Сосва Е. Е. и др.* Медь в Черном море.— Геол. журн., 1979, 39, № 4, с. 60—68.
19. *Бабинец А. Е., Митропольский А. Ю.* Распределение микроэлементов в твердой фазе и поровых растворах донных осадков Черного моря.— В кн.: Проблема поровых растворов в геологии. Минск: Наука и техника, 1973, с. 107—112.
20. *Бабинец А. Е., Митропольский А. Ю.* Поровые растворы глубоководных отложений Черного моря и их влияние на физико-механические свойства осадков.— В кн.: Влияние поровых вод на физико-механи-

- ческие свойства пород. Киев : Наук. думка, 1974, с. 169—174.
21. *Бабинец А. Е., Митропольский А. Ю., Ольштинский С. П.* Гидрогеологические особенности глубоководных отложений Черного моря.— Киев : Наук. думка, 1973.— 160 с.
 22. *Бабинец А. Е., Митропольский А. Ю., Ольштинский С. П.* Особенности состава придонных вод и поровых растворов довых отложений Черного моря.— В кн.: Материалы Всесоюз. симпозиума по изуч. Чер. и Средизем. морей, исполз. и охране ресурсов. Киев : Наук. думка, 1973, с. 45—48.
 23. *Бакри Д., Клиш С. А., Мангейм Ф. Т., Хори М. К.* Геологическое значение кокколитов в тонкозернистых карбонатных слоях постгляциальных осадков Черного моря.— Литология и полез. ископаемые, 1974, № 3, с. 18—26.
 24. *Балакишева Б. А., Рашидова Т. Н.* Химическая модель воды Каспийского моря.— Геохимия, 1980, № 4, с. 557—571.
 25. *Батоли В. В., Брусилковский С. А.* Пресные воды на дне Черного моря.— Природа, 1976, № 7, с. 50—51.
 26. *Батурин Г. Н.* Уран в современном морском осадкообразовании.— М. : Атомиздат, 1975.— 152 с.
 27. *Батурин Г. Н.* Фосфориты на дне океанов.— М. : Наука, 1978.— 232 с.
 28. *Безбородов А. А.* Распределение CO_2 в водах тропической Атлантики.— Мор. гидрофиз. исслед., Севастополь, 1980, № 2, с. 55—60.
 29. *Безбородов А. А.* Геохимическая эволюция и физико-химические равновесия урана, меди, цинка и молибдена в Черном море: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук.— Одесса, 1980.— 22 с.
 30. *Безбородов А. А., Еремеева Л. В.* Геохимия поверхности раздела океан — атмосфера.— Киев, 1981.— 56 с.— (Препринт / АН УССР. Ин-т геол. наук).
 31. *Безбородов А. А., Грамов В. В.* Возможный механизм соосаждения легко гидролизующихся элементов с гидроокисями.— Радиохимия, 1979, 21, № 4, с. 490—493.
 32. *Безбородов А. А., Жоров В. А.* О поведении меди и цинка в сероводородной зоне Черного моря.— Океанология, 1977, 17, № 4, с. 618—622.
 33. *Безбородов А. А., Жоров В. А., Комиссарова Л. Н.* О формах некоторых микроэлементов в морской воде.— Докл. АН СССР, 1976, 229, № 3, с. 618—624.
 34. *Безбородов А. А., Жоров В. А., Кобылянская А. Г.* Адсорбция микроколичеств урана, меди и молибдена на азарсиле.— Журн. физ. химии, 1976, 50, № 4, с. 1002—1004.
 35. *Безбородов А. А., Кобылянская А. Г., Жоров В. А.* К вопросу об изучении состояния микроколичества элементов в растворе.— Радиохимия, 1978, 20, № 2, с. 175—176.
 36. *Безбородов А. А., Кобылянская А. Г.* Некоторые равновесия соединений кремния в морской воде в константы образования ионных пар.— Океанология, 1980, 20, вып. 2, с. 242—246.
 37. *Безбородов А. А., Мартынова Н. Г., Хлыстов А. З.* Элементы карбонатной системы в Средиземном море.— В кн.: Франко-советские исследования взаимодействия океан-атмосфера. Севастополь : МГИ АН УССР, 1978, с. 158—166.
 38. *Безбородов А. А., Митропольский А. Ю.* Геохимическая эволюция микроэлементов в Черном море.— Киев, 1978.— 60 с.— (Препринт / АН УССР. Ин-т геол. наук).
 39. *Безбородов А. А., Митропольский А. Ю.* Цинк в отложениях Черного моря.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1979, № 4, с. 243—246.
 40. *Безбородов А. А., Хлыстов А. З., Мартынова Н. Г.* О насыщенности вод Ливонского и Генуэзского заливов карбонатом и фосфатом кальция.— Океанология, 1978, 18, вып. 5, с. 822—826.
 41. *Безруков П. Л., Лисицын А. П.* Классификация осадков современных морских водоемов.— Тр. Ин-та океанол. АН СССР. М., 1960, 32, с. 3—14.
 42. *Белов В. П., Филиппов Ю. Г., Шлык И. А.* Расчет водообмена через Керченский пролив.— Метеорология и гидрология, 1978, № 2, с. 52—59.
 43. *Белов И. В.* Цинк в современных отложениях Черного моря.— Докл. АН СССР, 1970, 193, № 2, с. 433—436.
 44. *Беллев Л. И.* О распределении и содержании микроэлементов группы тяжелых металлов в черноморских водах.— Киев : Наук. думка, 1966. (Тр. / АН УССР. МГИ; № 37).
 45. *Беллев Л. И.* Ускоренный метод упрощенного определения содержания микроэлементов в поверхностных черноморских водах.— Киев : Наук. думка, 1969. (Тр. / АН УССР. МГИ; № 42), с. 214—224.
 46. *Беллев Л. И., Овсяный Е. И.* Исследование микроэлементов в атмосферных осадках в прибрежном районе в связи с некоторыми вопросами химической океанографии.— Гидрохим. материалы, 1969, 51, с. 3—12.
 47. *Беллев Л. И., Овсяный Е. И.* О некоторых формах существования микроэлементов в водах Черного моря.— Мор. гидрофиз. исслед., 1971, № 4, с. 162—170.
 48. *Бибих В. А.* Особенности дигампки под юго-восточной части Черного моря.— Тр. АзЧерНИИ мор. рыб. хоз-ва и океанографии, 1964, № 23, с. 23—31.
 49. *Билык Н. А.* Химический состав и свойства термальных вод Арабатской стрелки.— Гидрохим. материалы, 1975, 62, с. 74—82.
 50. *Богуславский С. Г., Саркисян А. С., Джигоев Т. В., Копешников Л. А.* Анализ расчета течений Черного моря.— Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1976, 12, № 3, с. 337—340.
 51. *Богуславский С. Г., Богатко О. Я., Беляков Ю. М., Иванов Р. И.* Поверхностные течения Черного моря.— В кн.: Комплексные исследования Черного моря (международственная программа СКОИЧ). Севастополь, МГИ АН УССР, 1979, с. 37—49.
 52. *Бруевич С. В.* Погрешные опресненные воды под современными осадками Черного моря.— Докл. АН СССР, 1952, 84, № 3, с. 575—577.
 53. *Бруевич С. В.* Химия и биологическая продуктивность вод Черного моря.— Тр. Ин-та океанол. АН СССР, 1953, 7, с. 12—56.
 54. *Бруевич С. В.* К изучению химической стратификации в придонном слое и водной

- толще Черного моря.— Тр. Ин-та океанол. АН СССР, 1962, 54, с. 32—38.
55. *Бруевич С. В., Блинов Л. К.* Определение кремниескислоты в морской воде.— Бюл. Гос. океаногр. ин-та, 1933, № 14, с. 41—47.
 56. *Бруевич С. В., Шишкина О. В.* О палеогидрологии Черного моря в позднечетвертичное время.— Докл. АН СССР, 1959, 127, № 3, с. 673—676.
 57. *Брусилковский С. А.* О проблеме субмаринной разгрузки вод в океанологии.— В кн.: Теа. докл. на IV науч. конф. по химии моря (Москва, 15—18 апр. 1968 г.). М., 1968, с. 26—28.
 58. *Буачидзе И. М., Джанджгава К. И.* Инженерно-геологические условия шельфа и побережья Грузии.— В кн.: Материалы Всесоюз. конф. по борьбе с загрязнением. Сухуми, 1979, с. 83—89.
 59. *Буачидзе И. М., Джанджгава К. И., Хачапуридзе Я. Ф.*— В кн.: Докл. симпозиума по инж.-геол. свойствам шельфовой зоны Черного моря (Батуми, 1971). Тбилиси, 1972, с. 97—101.
 60. *Бутузова Г. Ю.* К минералогии осадков Черного моря.— Литология и полезные ископаемые, 1971, № 4, с. 15—24.
 61. *Варшал Г. М., Кошчева И. Я. и др.* Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействие с ионами металлов.— Геохимия, 1979, № 4, с. 598—607.
 62. *Вернадский В. И.* История минералов земной коры. Т. 2. История природных вод.— Л.: Изд-во АН СССР, 1936.— Ч. 1. Вып. 3. 240 с.
 63. *Виноградова А. П.* Введение в геохимию океана.— М.: Наука, 1967.— 215 с.
 64. *Виноградова З. А., Еремича Н. З., Козан Г. М.* О вертикальном распределении микроэлементов, растворенных в морской воде Черного моря.— Докл. АН СССР, 1972, 204, № 3, с. 704—706.
 65. *Виноградова З. А., Козан Г. М.* Микроэлементы в планктоне и воде различных районов Черного моря.— Биология моря, Киев, 1971, № 22, с. 16—47.
 66. *Витюк Д. М.* Карбонаты во взвешенном веществе Черного и Азовского морей.— В кн.: Материалы Всесоюз. симпозиума по изуч. Чер. и Средизем. морей. Ч. 1. Океанография. Киев: Наук. думка, 1973, с. 74—76.
 67. *Волков И. И.* Определение различных форм соединений серы в морских осадках.— Тр. Ин-та океанол. АН СССР, 1959, 33, с. 61—78.
 68. *Волков И. И.* О свободном сероводороде и сернистом железе в иловых отложениях Черного моря.— Докл. АН СССР, 1959, 126, № 1, с. 163—166.
 69. *Волков И. И.* О распределении свободного сероводорода в осадках Черного моря.— Докл. АН СССР, 1960, 134, № 3, с. 194—208.
 70. *Волков И. И.* Сульфиды железа в осадках Черного моря.— В кн.: Морские геологические исследования. Тр. Ин-та океанол. АН СССР, 1961, 50, с. 68—92.
 71. *Волков И. И.* О свободном сероводороде и некоторых продуктах его превращения в осадках Черного моря.— Тр. Ин-та океанол. АН СССР, 1961, 50, с. 29—67.
 72. *Волков И. И.* Закономерности образования и превращения соединений серы в Черном море.— В кн.: Современные осадки морей и океанов. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 577—596.
 73. *Волков И. И.* Закономерности образования и химический состав конкреций сульфидов железа в отложениях Черного моря.— Тр. Ин-та океанол. АН СССР, 1964, 67, с. 101—134.
 74. *Волков И. И.* Основные закономерности распределения химических элементов в толще глубоководных осадков Черного моря.— Литология и полезные ископаемые 1973, № 2, с. 3—22.
 75. *Волков И. И.* Химические элементы в речном стоке и формы их поступления в море (на примере рек Черноморского бассейна).— В кн.: Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. М.: Наука, 1975, с. 85—113.
 76. *Волков И. И., Остроумов Э. А.* Конкрекции сульфида железа в отложениях Черного моря.— Докл. АН СССР, 1957, 116, № 4, с. 645—648.
 77. *Волков И. И., Севастьянов В. Ф.* Перераспределение химических элементов в диagenезе осадков Черного моря.— В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М.: Наука, 1968, с. 184—197.
 78. *Волков И. И., Соколова Е. Г., Тихомирова А. А.* Молибден в воде Атлантического океана и Средиземного моря.— Геохимия, 1973, № 3, с. 395—402.
 79. *Волков И. И., Фомина Л. С.* Рассеянные элементы в сапропелевых илах Черного моря и их взаимосвязь с органическим веществом.— Литология и полезные ископаемые, 1971, № 6, с. 3—15.
 80. *Волков И. И., Фомина Л. С.* Роль сульфидов железа при накоплении микроэлементов в осадках Черного моря.— Литология и полезные ископаемые, 1972, № 2, с. 18—24.
 81. *Гаркаленко И. А., Никифорчук А. Ф. и др.*— В кн.: Геология побережья и дна Черного и Азовского морей. III. Киев: Изд-во Киев. ун-та, 1969, с. 85—93.
 82. *Гаррелс Р. М., Крайдет Ч. Л.* Растворы, минералы, равновесия.— М.: Мир, 1968.— 370 с.
 83. *Гидрогеология СССР. Т. 8, Крым /* Под ред. В. Г. Ткачук.— М.: Недра, 1970.— 364 с.
 84. *Гинзбург-Карагичева Т. Л., Прянишников Н. Д., Радионина К. Ф.* Некоторые данные о микробиологических и химических исследованиях илов Черного моря.— Микробиология, 1934, 3, вып. 4, с. 29—47.
 85. *Глазголева М. А.* Формы миграции элементов в речных водах.— В кн.: К познанию диagenеза осадков. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 3—28.
 86. *Глазголева М. А.* Закономерности распределения элементов в современных осадках Черного моря.— Докл. АН СССР, 1961, 136, № 1, с. 195—198.
 87. *Глазголева М. А.* К геохимии осадков Черного моря.— В кн.: Современные осадки морей и океанов. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 448—476.
 88. *Глазголева М. А.* Цирконий в современных отложениях Черного моря.— Докл. АН СССР, 1970, 193, № 1, с. 184—187.
 89. *Глазголевский Н. Ф.* Водный и почвенный подземный сток в Аральское, Каспийское и Черное моря.— Докл. АН СССР, 1976, 227, № 4, с. 961—964.

90. *Глазовский Н. Ф.* Роль подземных вод в геоморфологических процессах на шельфе.— В кн.: Геоморфология и палеогеография шельфа. М.: Наука, 1978, с. 47—54.
91. *Голайдазе Н. С., Лория Н. В., Супаташвили Г. Д.*— Сообщ. АН ГССР, 1975, 80, № 2, с. 397—400.
92. *Голомбов Я. К.* Формы кремнекислоты в морской воде: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— М.: ВНИРО, 1938.— 22 с.
93. *Гончар Г. Я.* О подземных водах прибрежной зоны северо-западной части Черного моря и Каховского водохранилища.— Геология побережья и дна Чер. и Аз. морей в пределах УССР, 1969, вып. 3, с. 136—142.
94. *Гончарова Г. О., Кужекова Н. И., Титькова Е. И., Коплин В. Г.* Взаимодействие ионов Ni, Co, Cu, Zn в растворах с гуминовыми кислотами.— Гидрохим. материалы, 1968, 48, с. 103—111.
95. *Горбенко Ю. А., Митропольский А. Ю.* Динамика распределения микроэлементов во взвеси Черного моря.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1975, № 8, с. 675—678.
96. *Горбенко Ю. А., Митропольский А. Ю.* Динамика накопления и распределения микроэлементов в морской взвеси.— Материалы по минералогии, петрографии и геохимии осадоч. пород и руд, 1976, вып. 4, с. 49—53.
97. *Горбенко Ю. А., Митропольский А. Ю., Подвинцев Ю. В.* Статистические модели представления биосистемы взвеси и осаждающихся на ней микроэлементов в Черном море (Севастопольская бухта).— В кн.: Математические методы в биологии. Киев: Наук. думка, 1977, с. 137—150.
98. *Горбенко Ю. А., Митропольский А. Ю.* Динамика распределения микроэлементов в биосистеме взвеси Черного моря.— В кн.: Геология морей и океанов: Тез. докл. I съезда сов. океанологов. М., 1977, вып. 3, с. 130—131.
99. *Гордеев В. В.* Микроэлементы во взвеси и воде центральной и юго-восточной части Тихого океана: Автореф. дис. ... канд. геогр. наук.— М., 1974.— 25 с.
100. *Гордеев В. В., Артемьев В. Е., Гурвич Л. М., Митропольский А. Ю.* Комплексные исследования в устьях рек бассейнов Черного, Азовского и Каспийского морей.— Геол. журн., 1978, 38, № 3, с. 130—132.
101. *Гордеев В. В., Митропольский А. Ю., Артемьев В. Е., Гурвич Л. М.* Некоторые результаты гидрогеохимических исследований твердого и жидкого стока рек Черноморско-Азовско-Каспийского бассейна.— В кн.: Гидрогеохимические методы исследований в целях поисков глубоководных залегающих рудных месторождений: Тез. докл. Всесоюз. совещ. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1978, с. 107—109.
102. *Гордеев В. В., Лисицын А. П.* Средний химический состав взвесей рек Мира и питание океанов речным осадочным материалом.— Докл. АН СССР, 1978, 238, № 1, с. 225—228.
103. *Гордеев В. В., Лисицын А. П.* Микроэлементы.— В кн.: Химия вод океана: В 2-х т. М.: Наука, 1979, т. 1, с. 337—375.
104. *Горская А. И.* Органическое вещество в современных морских отложениях.— В кн.: Превращение органического вещества современных осадков. М.: Гостехиздат, 1956, с. 78—93.
105. *Громов В. В., Слицын В. И.* Искусственные радионуклиды в морской среде.— М.: Атомиздат, 1975.— 224 с.
106. *Давыдов Ю. П., Ефременков В. Н.* Исследование гидролитических свойств четырехвалентного урана.— Радиохимия, 1975, 17, № 2, с. 155—165.
107. *Данильченко П. М., Чигирич Н. И.* К вопросу о происхождении сероводорода в Черном море.— Тр. Особой зоол. лаб. и Севастоп. биол. ст. АН СССР. Сер. 2, 1926, № 10, с. 28—43.
108. *Дацко В. Г.* О вертикальном распределении органического вещества в Черном море.— Докл. АН СССР, 1951, 77, № 6, с. 79—85.
109. *Дегенс Э. Г., Хант Д. М.* История Черноморского бассейна за последние 25 000 лет.— В кн.: Тез. докл. Междунар. геохим. конгр. М.: ВИНТИ, 1971, с. 35—38.
110. *Демина Л. Л., Гордеев В. В.* Формы железа и меди в водах Тихого океана.— В кн.: I съезд советских океанологов, 1977, вып. 2. М.: Наука, с. 197—198.
111. *Демина Л. Л., Гордеев В. В., Фомина Л. С.* Формы нахождения железа, марганца, цинка и меди в речной воде и их изменения в зоне смешения речных вод с морскими (на примере рек бассейнов Черного, Азовского и Каспийского морей).— Геохимия, 1978, № 8, с. 1211—1230.
112. *Денисова А. П., Назшина Е. П., Фельдман М. Б.* Влияние зарегулирования речного стока на динамику биогенных органических веществ и микроэлементов (на примере р. Днепр).— В кн.: Тр. IV Всесоюз. гидрол. съезда. Л.: Гидрометеоиздат, 1976, с. 274—279.
113. *Джамалова Р. Г., Зекцер И. С., Мехметели А. В.* Основные закономерности формирования и распределения подземного стока в Мировой океан.— Вод. ресурсы, 1978, № 6, с. 32—47.
114. *Джамалова Р. Г., Зекцер И. С., Мехметели А. В.* Подземный сток в моря и Мировой океан.— М.: Наука, 1977.— 93 с.
115. *Добржанская М. А.* О распределении кремния в Черном море.— Тр. Севастоп. биол. ст. АН УССР, 1948, 6, с. 82—95.
116. *Добржанская М. А.* Закономерности простративного распределения кислорода на различных глубинах Черного моря.— В кн.: Океанографические исследования Черного моря. Киев: Наук. думка, 1967, с. 73—85.
117. *Дроздова Т. В., Коченов А. В., Батурич Г. Н.* Об органическом веществе ископаемых костей рыб.— Геохимия, 1967, № 10, с. 741—749.
118. *Егоров Ю. В.* Статистика сорбций микрокомпонентов оксигидратами.— М.: Атомиздат, 1975.— 214 с.
119. *Егунов М. А.* Сернистое железо и водная окись железа в почвах лиманов Черного моря.— Ежегодник по геологии и минералогии России, 1897/1898, вып. 2, с. 47—59.
120. *Евлатьевский П. В., Аржанова В. С., Боданова Н. Н.* Микроэлементы в атмо-

- сферных осадках северо-западной части Тихого океана.— Иав. АН СССР. Сер. геогр., 1979, № 4, с. 84—89.
121. Емельянов Е. М. Некоторые данные по взвеси Черного и Средиземного морей.— Океанология, 1962, № 2, с. 497—508.
122. Емельянов Е. М., Митропольский А. Ю., Шимкус К. М., Атеф Амин Мусса. Геохимия Средиземного моря.— Киев: Наук. думка, 1979.— 132 с.
123. Емельянов Е. М., Тримонис Э. С., Шимкус К. М. Железо, алюминий, титан и марганец во взвеси Черного моря.— Геохимия, 1975, № 10, с. 1499—1515.
124. Емельянов Е. М., Тримонис Э. С., Шимкус К. М. Количественное распределение и абсолютные массы взвешенных Fe, Al, Ti, Mn в водах Черного моря.— Геохимия, 1976, № 9, с. 1375—1389.
125. Еремеев В. Н., Еремеева Л. В., Овсяный Е. И. Вертикальное распределение марганца, железа и ванадия в глубоководной части Черного моря.— В кн.: Комплексные исследования Черного моря. Севастополь: МГИ АН УССР, 1979, с. 98—109.
126. Еременко В. Я. Формы нахождения тяжелых металлов в природных водах.— Гидрохим. материалы, 1964, 36, с. 61—73.
127. Жигаловская Т. Н., Мазонько Э. П., Шилина А. И. Микроэлементы в природных водах и атмосфере.— Тр. Ин-та эксперим. метеорология, 1974, вып. 2, с. 184—193.
128. Жоров В. А., Безбородов А. А., Калашникова Ю. С. К вопросу о происхождении сероводорода в Черном море.— Вестн. АН УССР, 1979, № 9, с. 93—96.
129. Жоров В. А., Безбородов А. А., Попов Н. И. Диаграммы областей преобладания и равновесные соотношения неорганических форм кобальта и ванадия в океанской воде.— Океанология, 1976, 16, № 5, с. 808—814.
130. Жоров В. А., Совага Е. Е., Курчанова А. И. О степени насыщенности черноморских вод карбонатом кальция.— Геохимия, 1977, № 7, с. 1089—1097.
131. Зайцева Е. Д. Обменные катионы осадков Черного моря.— Тр. Ин-та океанол. АН СССР, 1962, 65, с. 74—87.
132. Земкович В. П. Морфология и динамика советских берегов Черного моря: В 2-х т.— М.: Изд-во АН СССР, 1960.— Т. 2.— 198 с.
133. Зернов С. А. К вопросу об изучении фауны Черного моря.— Зап. Рос. акад. наук. Сер. 8, 1913, 32, № 1, с. 72—89.
134. Насынов А. В., Безбородов А. А., Жоров В. А. Соосаждение урана с гидроксидом титана из морской воды.— Радиохимия, 1975, 17, № 4, с. 477—481.
135. Клещенко С. А. Исследование состава и геохимической эволюции поровых растворов донных морских отложений: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук.— Киев, 1979.— 25 с.
136. Клинг Р. К. Некоторые изменения водообмена южных морей Европы.— Вод. ресурсы, 1976, № 6, с. 67—77.
137. Коган Г. М. Определение некоторых микроэлементов в воде Черного моря.— В кн.: Вопросы биоокеанографии. Киев: Наук. думка, 1967, с. 49—63.
138. Коган Г. М. Микроэлементный сток реки Дунай.— В кн.: Тез. XI Междунар. конгр. по лимнол. и оуач. р. Дунай. Киев: Наук. думка, 1967, с. 51—57.
139. Коган Г. М. Микроэлементы в планктоне и воде районов гидрофронтов важнейших рек Черного моря: Автореф. дис. ... канд. биол. наук.— М., 1967.— 25 с.
140. Коган Г. М. Микроэлементный сток рек Днестра и Южного Буга.— В сб.: Биологические проблемы океанографии южных морей. Киев: Наук. думка, 1969, с. 163—165.
141. Колесников А. Г., Ермоленко А. И., Повойлова А. А. и др. К методике построения карт химических элементов для акватории океана, недостаточно освещенной наблюдениями.— Тр. МГИ АН УССР, 1976, № 3, с. 5—16.
142. Колесникова Т. Х., Коновалов Г. С. Вынос брома, йода, цинка и меди, растворенных в воде рек СССР.— Гидрохим. материалы, 1966, 42, с. 85—93.
143. Конкин А. М., Лукашин В. Н., Зверинская И. В. Цветные и редкие элементы во взвешенном веществе рек Черноморского побережья Кавказа.— В кн.: Тез. докл. Моск. гор. конф. молодых науч. работников по геологии, минералогии, геохимии и обогащению цветных, благородных металлов и алмазов (Москва, 24—27 апр. 1972 г.). М.: ЦНИГРИ, 1972, с. 152—154.
144. Коновалов Г. С., Иванова А. А., Колесникова Т. Х. Редкие и рассеянные элементы (микроэлементы) в воде и во взвешенных веществах рек ЕТС.— Гидрохим. материалы, 1966, 42, с. 94—111.
145. Коновалов Г. С., Коренева В. И. Содержание натрия, калия и микроэлементов в воде рек бассейнов Азовского, Черного и Каспийского морей.— Вод. ресурсы, 1980, № 2, с. 188—194.
146. Коченов А. В., Батурич Г. Н. и др. Уран и органическое вещество в осадках Черного и Средиземного морей.— Геохимия, 1965, № 3, с. 302—313.
147. Крайнов С. Р., Шаец В. М. Основы геохимии подземных вод.— М.: Недра, 1980.— 230 с.
148. Краускопф К. Факторы, контролирующие концентрацию тринадцати редких металлов в морской воде.— В кн.: Геохимия литогенеза. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 295—337.
149. Куделин Б. И., Зекцер И. С., Месхетели А. В. и др. Проблема подземного стока в моря.— Сов. геология, 1971, № 1, с. 81—93.
150. Лебедев Т. С. Зоны основных глубинных разломов Черноморско-Азовского региона.— Геофиз. сб., 1966, 15, с. 48—61.
151. Лебедев Т. С. Земная кора и важнейшие глубинные разломы Черноморско-Азовской провинции.— В кн.: Геология побережья и дна Черного и Азовского морей. Киев: Изд-во Киев. ун-та, 1967, вып. 1, с. 42—55.
152. Леонов А. К. Региональная океанография.— Л.: Гидрометеоздат, 1960.— Ч. 1. 765 с.
153. Леонтьев О. К., Сафьянов Г. А. Каньоны под морем.— М.: Мысль, 1973.— 261 с.
154. Линник П. Н., Набываев Б. И. Динамика различных форм марганца в зоне р. Днестр.— Гидробиол. журн., 1978, 14, № 1, с. 104—110.

155. *Линник П. Н., Набиванец Б. И.* Динамика различных форм марганца в зоне реки Десны.— Гидробиол. журн., 1979, 15, № 1, с. 89—94.
156. *Лисицын А. П.* Осадкообразование в океанах.— М.: Наука, 1974.— 437 с.
157. *Лисицын А. П.* Процессы океанской седиментации: Литология и геохимия.— М.: Наука, 1978.— 392 с.
158. *Допатин В. Г.* Наносы рек СССР.— М.: Географгиз, 1952.— 336 с.
159. *Лубченко И. Ю.* Свинец в современных отложениях Черного моря.— Докл. АН СССР, 1970, 193, № 2, с. 441—444.
160. *Лубченко И. Ю., Белова И. В.* Миграция элементов в речных водах.— Литология и полез. ископаемые, 1973, № 2, с. 23—28.
161. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии.— М.: Химия, 1979.— 480 с.
162. *Мак Клейн Л., Баллашкель Е., Хюггинс О.* Химия карбоновых соединений урана.— В кн.: Химия ядерного горючего. М.: Госхимиздат, 1956, с. 59—90.
163. *Маловицкий Я. П., Непрохов Ю. П.* Сопоставление сейсмических и гравиметрических данных о строении земной коры Черноморской впадины.— В кн.: Строение Черноморской впадины. М.: Наука, 1966, с. 55—85.
164. *Мандыч А. Ф.* Величина твердого стока рек Западной Грузии.— Вестн. МГУ. Сер. геогр., 1967, № 12, с. 37—45.
165. *Матвеев А. А., Овсяный Е. И., Пономаренко Л. М.* Атмосферные выпадения как источник поступления вещества в Черное море.— В кн.: Комплексные исследования Черного моря. Севастополь: МГИ АН УССР, 1979, с. 134—141.
166. *Матвеева Л. И.* Поровые воды осадочной толщи Припятской впадины.— Минск: Наука и техника, 1973.— 126 с.
167. *Митропольский А. Ю.* Роль биосистемы взвесей Черного моря в формировании химизма прибрежных вод и естественном регулировании осадения микроэлементов на дно.— В кн.: Возможности за изпользование на морские ресурсы. Бургас, 1978, с. 14—15.
168. *Митропольский О. Ю., Усенко В. П.* Деяки физико-химич. особенности осадкоотворения в западной части Черного моря.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1973, № 41, с. 985—988.
169. *Мокиевская В. В.* Марганец в воде Черного моря.— Докл. АН СССР, 1964, 137, № 6, с. 1445—1447.
170. *Морозов Н. П.* К геохимии редких щелочных элементов в океанах и морях.— Океанология, 1968, 8, вып. 2, с. 243—251.
171. *Морозов Н. П.* О соотношении форм миграции микроэлементов в водах рек, аэлянов, морей и океанов.— Геохимия, 1976, № 8, с. 1259—1262.
172. *Морозов Н. П., Патин С. А., Никоенко Е. М.* Микроэлементы в воде, взвешях и гидробионтах Черного моря.— Океанология, 1976, № 9, с. 1394—1399.
173. *Морозов Н. П., Патин С. А., Петухов С. А.* Биогеохимические исследования металлов в Мировом океане в связи с мониторингом химических загрязнений морской среды.— В кн.: Химическое загрязнение морской среды. Л.: Гидрометеоиздат, 1979, с. 25—37.
174. *Наумов Г. Б., Коченов А. В., Герасимовский В. И. и др.* Уран в осадочных породах.— В кн.: Основные черты геохимии урана. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 238—289.
175. *Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Хадаковский И. Л.* Справочник термодинамических величин.— М.: Атомиздат, 1971.— 265 с.
176. *Неуймин Г. Г.* Стабильный глубоководный слой взвесей в Черном море.— Тр. МГИ АН УССР, 1970, № 1, с. 47—54.
177. *Овсяный Е. И.* Ванадий и молибден в воде Черного моря.— В кн.: Вопросы физики моря. Севастополь: МГИ АН УССР, 1972, с. 100—114.
178. *Овсяный Е. И.* Содержание и распределение пикеля, меди, ванадия, молибдена и марганца в воде Средиземного моря и Атлантического океана.— Мор. гидрофиз. исслед., 1978, № 4, с. 173—179.
179. *Овсяный Е. И.* Поступление микроэлементов в Черноморский бассейн с речным стоком.— В кн.: Комплексные гидрофизические и геохимические исследования Черного моря. Севастополь: МГИ АН УССР, 1980, с. 109—119.
180. *Овсяный Е. И., Ережеева Л. В.* Распределение микроэлементов в северозападной части Черного моря и речной сток.— В кн.: Комплексные гидрофизические и геохимические исследования Черного моря. Севастополь: МГИ АН УССР, 1980, с. 119—129.
181. *Овчинников И. М.* К вопросу о водном балансе Средиземного моря.— Океанология, 1974, 14, № 2, с. 250—255.
182. *Остроумова Э. А.* О формах соединений серы в отложениях Черного моря.— Тр. Ин-та океанол. АН СССР, 1953, 7, с. 93—107.
183. *Остроумов Э. А., Волков И. И., Фомина Л. С.* Распределение форм соединений серы в дольных отложениях Черного моря.— В кн.: Современные осадки морей и океанов. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 597—633.
184. *Перельман А. И.* Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза).— М.: Недра, 1968, с. 317—329.
185. *Печников Д.* Сток взвешенных наносов рек Болгарии: Автореф. дис. ... канд. геогр. наук.— Л., 1970.— 20 с.
186. *Пилипчук М. Ф.* Геохимия мышьяка в Черном море.— В кн.: Гидрологические и геологические исследования Средиземного и Черного морей. М.: Наука, 1975, с. 305—321.
187. *Пилипчук М. Ф., Волков И. И.* Распределение вольфрама в осадках Черного моря.— Докл. АН СССР, 1966, 167, № 2, с. 430—433.
188. *Пилипчук М. Ф., Волков И. И.* Распределение молибдена в осадках Черного моря.— Докл. АН СССР, 1966, 167, № 5, с. 112—115.
189. *Пилипчук М. Ф., Волков И. И.* Молибден в воде Черного и Азовского морей.— Геохимия, 1967, № 8, с. 977—985.
190. *Пилипчук М. Ф., Севастьянов В. Ф.* Мышьяк в современных осадках Черного моря.— Докл. АН СССР, 1968, 179, № 3, с. 697—700.
191. *Пищевецкий Б. И., Аношин Г. Н., Еренбург А. М.* О химических формах золота

- в морской воде.— Докл. АН СССР, 1965, 162, № 4, с. 915—918.
192. Приблуда В. Д. О программе и методике изучения элементов лодного баланса карстовых вод юго-западной части Горного Крыма.— В кн.: Тр. совещ. по общ. комплекс. изуч. режима поверхности и поддем. вод в карстовых районах. Л.: Гидрометеонадат, 1968, с. 37—43.
 193. Попов Н. И. Формы элементов и радионуклидов в морской воде.— М.: Наука, 1974.— 115 с.
 194. Прески Б., Треффи Дж. Судьба тяжелых металлов, принесенных в Мексиканский залив рекой Миссисипи.— В кн.: Химическое загрязнение морской среды: Тр. I Сов.-амер. симпози., Одесса, 24—28 мая 1974 г. М.: Гидрометеонадат, 1979, с. 81—99.
 195. Приблуда В. Д., Коджаспиров А. А., Дублянский В. Н. Баланс подземных вод юго-западной части Горного Крыма.— Геол. журн., 1979, 39, № 2, с. 38—46.
 196. Ресурсы поверхностных вод СССР.— Л.: Гидрометеонадат, 1971.— Т. 6. Вып. 2. 170 с.
 197. Родина А. Г. О роли отдельных групп бактерий в продуктивности водоемов.— В кн.: Биологические ресурсы водоемов, пути их реконструкции и использования. М.: Наука, 1966, с. 35—43.
 198. Розенгурт М. Ш., Ситников В. П. Перспективы влияния хозяйственной деятельности на водный баланс Черноморско-Азовского бассейна.— Пробл. экон. моря и Мирового океана, 1973, № 2, с. 71—75.
 199. Рябикин А. И., Романов А. С. Нейтронно-активационный анализ морской воды.— Геохимия, 1970, № 7, с. 78—87.
 200. Рябикин А. И., Романов А. С., Жидкова Л. Б. Вопросы гидрохимии и баланса мышьяка в водах Черного моря.— Тр. Гос. океаногр. ин-та, 1978, вып. 145, с. 83—94.
 201. Савич В. Т. Основные черты окислительно-восстановительного состояния современных морских осадков.— В кн.: Накопление и преобразование органического вещества в современных морских осадках. М.: Недра, 1964, с. 57—69.
 202. Салтыкова Л. В., Лазарева Е. А., Жариков В. Ф. и др. Содержание переходных элементов в некоторых морях.— Тр. Гос. океаногр. ин-та, 1979, вып. 149, с. 32—36.
 203. Сауков А. А., Айдинян Н. Х., Оагерова Н. А. Очерки геохимии ртути.— М.: Наука, 1972.— 178 с.
 204. Севастьянов В. Ф., Волков И. И. Перераспределение химических элементов в окисленном слое осадков при образовании железорудных конкреций в Черном море.— Тр. Ин-та океанол. АН СССР, 1967, 83, с. 135—152.
 205. Селезнева Е. С., Петрович О. П. Об удалении примесей из атмосферы облаками и осадками.— В кн.: Метеорологические аспекты загрязнения атмосферы. Л.: Гидрометеонадат, 1971, с. 253—259.
 206. Симонов А. И. Гидрология и гидрохимия устьевая взморья.— М.: Гидрометиздат, 1969.— 230 с.
 207. Скопинцев Б. А. Формирование современного химического состава вод Черного моря.— Л.: Гидрометеонадат, 1975.— 336 с.
 208. Скопинцев Б. А., Попова Т. П. О накоплении марганца в водах сероводородных бассейнов на примере Черного моря.— Тр. Геол. ин-та. АН СССР, 1963, вып. 97, с. 24—43.
 209. Скопинцев Б. А., Тимофеева С. Н. Органический углерод в водах северной части Черного моря.— Докл. АН СССР, 1960, 134, № 3, с. 841—849.
 210. Скопинцев Б. А., Тимофеева С. Н., Даниленко А. Ф., Соколова М. В. Органический углерод, азот, фосфор и их минеральные производные в воде Черного моря.— Океанология, 1967, 7, № 3, с. 72—81.
 211. Соколов В. С., Пилипчук М. Ф. Распределение германия в осадках Черного моря.— Докл. АН СССР, 1969, 185, № 3, с. 679—682.
 212. Соколова Е. Г., Пилипчук М. Ф. Селен в современных осадках Черного моря.— Докл. АН СССР, 1970, 193, № 3, с. 618—621.
 213. Сорokin Ю. И. Экспериментальные исследования бактериальной редукции сульфатов в Черном море при помощи ³⁵S.— Микробиология, 1962, 31, вып. 3, с. 68—76.
 214. Страхов Н. М. Об истинной роли бактерий в образовании карбонатных пород.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1948, № 3, с. 9—30.
 215. Страхов Н. М. Очерки карбонатонакопления в современных водоемах.— В кн.: Памяти акад. А. Д. Архангельского. М.: Изд-во АН СССР, 1951, с. 487—567.
 216. Страхов Н. М. Общая схема осадкообразования в современных морях и озерах малой минерализации.— В кн.: Образование осадков в современных водоемах. М.: Изд-во АН СССР, 1954, с. 455—552.
 217. Страхов Н. М. Формы железа в осадках Черного моря.— Докл. АН СССР, 1958, 118, № 4, с. 803—806.
 218. Страхов Н. М. Формы железа в отложениях Черного моря и их значение для теории диагенеза.— В кн.: К познанию диагенеза осадков. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 35—52.
 219. Страхов Н. М. Основы теории литогенеза: В 3-х т.— М.: Изд-во АН СССР, 1960.— Т. 1. 210 с.
 220. Страхов Н. М. К вопросу о факторах преобразования серы в отложениях Черного моря.— В кн.: Современные осадки морей и океанов. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 634—643.
 221. Страхов Н. М. О значении сероводородного заражения наддонной воды бассейна для аутигенного минералообразования в его осадках (на примере Черного моря).— В кн.: Современные осадки морей и океанов. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 521—548.
 222. Страхов Н. М. О некоторых новых чертах диагенеза черноморских отложений.— Литология и полез. ископаемые, 1963, №1, с. 3—21.
 223. Страхов Н. М. Геохимическая эволюция Черного моря в голоцене.— Литология и полез. ископаемые, 1971, № 3, с. 3—16.
 224. Страхов Н. М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза.— М.: Наука, 1976.— 300 с.

225. *Страхов Н. М., Белова М. В., Глазалева М. А. и др.* Распределение и формы нахождения элементов в поверхностном слое современных черноморских отложений.— Литология и полезные ископаемые, 1971, № 2, с. 3—31.
226. *Супаташвили Г. Д., Жеозадае Г. М., Карсанидзе Н. К.* Некоторые вопросы распределения мышьяка в пресных водах Грузии.— Геохимия, 1974, № 12, с. 1869—1878.
227. *Супаташвили Г. Д., Карсанидзе Н. К., Тетришвили М. С.* Хром в пресных водах Грузии.— Тр. Тбил. ун-та, 1973, вып. 149—150, с. 169—172.
228. *Супаташвили Г. Д., Голадзе Н. С., Григалашвили К. И.* Титан в поверхностных водах Грузии.— Геохимия, 1979, № 4, с. 622—628.
229. *Сухоруков В. Ф., Емельянов Е. М.* Бор в донных осадках северо-восточной части бассейна Атлантического океана.— Докл. АН СССР, 1969, 187, № 5, с. 1153—1157.
230. *Тагеева Н. В., Тиложирова М. М.* Гидрогеохимия донных осадков Черного моря.— М.: Изд-во АН СССР, 1962.— 147 с.
231. *Титов А. Г.* К вопросу о нахождении серного колчедана на дне Черного моря.— Изв. Асс.ц. НИИ при физ.-мат. фак. Моск. ун-та, 1928, вып. 1/2, с. 27—35.
232. *Товстоляг Е. С., Еременко В. Я., Назарова А. А.* Комплексные соединения тяжелых металлов с аминокислотами, встречающимися в природных водах.— Гидрохим. материалы, 1971, 56, с. 86—95.
233. *Тримонис Э. С.* Некоторые особенности современного карбонатакопления в Черном море.— Океанология, 1973, 13, вып. 5, с. 821—828.
234. *Трубча Н. А.* Фотометрические и кинетические методы определения меди и марганца и их применение для исследования закономерностей распределения этих элементов в Днепровско-Бугском лимане: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1977.— 24 с.
235. *Финенко Э. З.* Содержание органического вещества в sestone Черного и Азовского морей.— В кн.: Исследования планктона Черного и Азовского морей. Киев: Наук. думка, 1965, с. 54—67.
236. *Флоровская В. Н., Гурский Ю. Н.* Особенности состава органического вещества глубоководных осадков Черного моря.— В кн.: Химические ресурсы морей и океанов. М.: Наука, 1970, с. 93—114.
237. *Фомина Л. С., Волков И. И.* Редкоземельные элементы в осадках Черного моря.— Литология и полезные ископаемые, 1970, № 2, с. 148—160.
238. *Фюрон Р.* Введение в геологию и гидрогеологию Турции.— М.: Изд-во иностр. лит., 1955.— 144 с.
239. *Химия океана: В 2-х т. Химия морской воды.*— М.: Наука, 1979.— Т. 1.— 518 с.
240. *Хмаладзе Г. Н.* Выносы наносов реками Черноморского побережья Кавказа.— Л.: Гидрометеонадат, 1978.— 167 с.
241. *Халодов В. Н., Туровский Д. С., Градусов Б. П. и др.* О вероятном составе вавсей, поступающих в миоценовые палеобасейны юга СССР.— Докл. АН СССР, 1976, 231, № 5, с. 1210—1213.
242. *Хрусталева Ю. П., Щербак Ф. А.* О балансе седиментационного материала в Азовском море.— Океанология, 1968, 8, вып. 3, с. 237—252.
243. *Чухров Ф. В.* О пирротине и пирите в керченских рудах и о некоторых общих вопросах генезиса сульфидов железа.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1936, № 1, с. 743—754.
244. *Шимкус К. М., Емельянов Е. М.* Некоторые черты палеогеографии и глубоководного осадкообразования в Черном море в позднечетвертичное время.— Балтика, Вильнюс, 1974, вып. 5, с. 251—263.
245. *Шимкус К. М., Емельянов Е. М., Тримонис Э. С.* Донные отложения и черты позднечетвертичной истории Черного моря.— В кн.: Земная кора и история развития Черноморской впадины. М.: Наука, 1975, с. 84—97.
246. *Шимкус К. М., Комаров А. В., Гракова И. В.* К стратиграфии глубоководных верхнечетвертичных осадков Черного моря.— Океанология, 1977, 17, вып. 4, с. 675—678.
247. *Шишкина О. В.* Хлоридно-натрий-кальциевые воды в четвертичных отложениях Черного моря.— Докл. АН СССР, 1957, 116, № 2, с. 259—262.
248. *Шишкина О. В.* Метаморфизация химического состава иловых вод Черного моря: Сообщение 1.— В кн.: К познанию диатомеиза морских осадков / Под ред. Страхова Н. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 148—157.
249. *Шишкина О. В.* Сульфаты в иловых водах Черного моря.— Тр. Ин-та океанол. АН СССР, 1959, 33, с. 57—65.
250. *Шишкина О. В.* Окислительно-восстановительный потенциал верхней десятиметровой толщи четвертичных отложений Черного моря.— Докл. АН СССР, 1961, 139, № 5, с. 1218—1220.
251. *Шишкина О. В.* Некоторые результаты исследования иловых вод Черного моря: Сообщение 2.— Тр. Ин-та океанол. АН СССР, 1962, 54, с. 47—57.
252. *Шишкина О. В.* К определению интенсивности обмена химическими элементами на границе раздела придонные воды — морские осадки.— В кн.: Химические процессы в морях и океанах. М.: Наука, 1966, с. 63—78.
253. *Шишкина О. В., Павлова Г. А., Быкова В. С.* Распределение фтора в иловых водах и осадках Черного моря.— Тр. Ин-та океанол. АН СССР, 1967, 83, с. 74—85.
254. *Шишкина О. В.* О палеохимии Черного моря по данным геохимии иловых вод.— В кн.: Геология морей и океанов: Тез. докл. I съезда сов. океанологов. М.: Наука, 1977, вып. 3, с. 100—102.
255. *Шнюков Е. Ф.* Эзогенная металлогения шельфа Украинской ССР.— В кн.: Тр. I съезда сов. океанологов. М.: Наука, 1977, с. 217—218.
256. *Шнюков Е. Ф., Безбородов А. А. и др.* Геохимическая эволюция урана в Черном море.— Геол. журн., 1979, 39, № 6, с. 1—9.
257. *Шнюков Е. Ф., Лялько В. И.* Подземный сток на шельфе Украинского Причерно-

- морья и возможности его практического использования.— *Вісн. АН УРСР*, 1980, № 6, с. 35—39.
258. *Шуйский Ю. Д.* Процессы и скорости абразии берегов Черного и Азовского морей.— *Изв. АН СССР. Сер. геогр.*, 1974, № 6, с. 18—27.
259. *Шуйский Ю. Д.* Питательное обломочным материалом северо-западного и крымского районов шельфа Черного моря.— В кн.: *Исследования динамики рельефа морских побережий*. М.: Наука, 1979, с. 89—97.
260. *Шуйский Ю. Д.* Опыт изучения баланса осадочного материала в береговой зоне Черного моря.— *Геол. журн.*, 1981, 47, № 2, с. 23—35.
261. *Шуменко С. И., Шижус К. М.* Известковый наупланктон мезо-кайнозойских пород Черного моря.— В кн.: *Тр. I съезда сов. океанологов*. М.: Наука, 1977, вып. 3, с. 103.
262. *Печников Д.* Плуващи наносы на река Дунав.— *Гидрол. и метеорол. (НРБ)*, 1961 № 2, с. 23—35.
263. *Пърличев Д. и Марков Хр.* Рельеф на дъното пред българската черноморски бряг.— *Природа, Варна*, 1972, № 4, с. 55—57.
264. *Рождественски А. В.* Езерните и речните води на българските Черноморие.— *Рибно стопанство*, 1971, № 1, с. 1—4.
265. *Bertine K. K.* The deposition of molybdenum in anoxic waters.— *Mar. Chem.*, 1972, 1, N 1, p. 43—53.
266. *Bertz Michael.* Separation of naturally occurring high molecular weight metall complexes from seawater.— *Mar. Chem.*, 1979, N 2, p. 165—170.
267. *Bondar C., State J.* The Danube River contribution with and silts to the Black Sea.— *Cerc. Mar.*, 1977, 10, p. 51—66.
268. *Borole D. V., Krishnaswami S., Somayajulu B. L. K.* Investigations of dissolved uranium, silicon and on particulate trace elements in estuarine.— *Estuar. and Coast. Mar. Sci.*, 1977, 5, N 6, p. 743—754.
269. *Brewer P. G., Spencer D.* Distribution of some trace element in Black Sea and their flux between dissolved and particulate phases.— In: *The Black Sea: geology, chemistry and biology*, Tusla, Okl. USA, 1974, p. 137—143.
270. *Bukry D.* Coccolith intrusion in the Black Sea since the ice age.— *Oceanus*, 1970, 15, N 4, p. 20—22.
271. *Chester R., Hughes M. I.* A chemical technique for separation of ferromanganese minerals and absorbed trace elements from sediments.— *Chem. Geol.*, N 2, N 3, p. 142—151.
272. *Deuser W. G.* Organic carbon budget of the Black Sea.— *Deep-Sea Res.*, 1971, 18, N 10, p. 995—1004.
273. *Tikai Pinasuka.* On the chelation of some Radium clides in Seawater medium.— *Rapp. et proc-verb. réun. Commiss. int. explor. sci. Mer. mediterr.*, Monaco, 1969, N 5, p. 935—938.
274. *Georgescu I. I., Lupan S., Salagean M. et al.* Chemical composition of Danube water, algae and sediments of the Black Sea.— *Thalassia Jugosl.*, 1973, 9, N 1/2, p. 87—97.
275. *Goldberg F.* Minor elements in the water.— In: *Chemical oceanography* / Ed. by Riley J. P. and Scirrow G. L., Acad. Press, 1965, vol. 1, p. 163—196.
276. *Goldberg E., Arrhenius G. O. S.* Chemistry of Pacific pelagic Sediments.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1958, 13, N 2/3, p. 153—242.
277. *Hirst D. M.* Biochemistry of sediments from eleven Black Sea cores.— In: *The Black Sea*.— *Geol., chem. and biol.* Tusla, Okl. USA, 1974, p. 430—456.
278. *Krauskopf K. B.* Factors controlling the concentrations of 13 trace metals in seawater.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1956, 9, N 1/2, p. 1—32.
279. *Manheim F. T., Chan K. M.* Interstitial waters of Black Sea sediments.— In: *The Black Sea — geology; chemistry and biology*. Tusla, Okl. USA, 1974, p. 155—182.
280. *Martin J.-M., Meybeck M.* Elemental mass-balance of material carried by major world River.— *Mar. chem.*, 1979, 7, p. 173—206.
281. *Martin J.-M., Meybeck M., Pusset M.* Uranium behaviour in the Zaire estuary.— *Neth. J. Sea Res.*, 1978, 12, N 3/4, p. 338—344.
282. *Muller I., Stoffers P.* Mineralogy and petrology of Black Sea basin sediments.— In: *the Black Sea — geology, chemistry and biology*, Tusla, Okl. USA, 1974, p. 89—96.
283. *Rankama K., Sahama Th. G.* *Geochemistry*.— Chicago: Univ. Chicago press, 1950.— 912 p.
284. *Riurile Romanici / Red. C. Diaconu.*— Bucuresti, 1971.— 752 p.
285. *Sholkovitz E. R.* Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1976, 40, N 7, p. 831—845.
286. *Sillen I. G., Martell A. B.* Stability constants of metallion complexes.— London: Chem. Soc., 1964.— 740 p.
287. *Slawey I. R., Jeffrey L. N., Hood D. W.* Evidence for organic complexed copper in seawater.— *Nature*, 1967, 214, N 5086, p. 377—378.
288. *Spenser D. W., Brewer P. G.* Vertical Advection diffusion and redox potentials as controls at the distribution of trace metals dissolved in waters of the Black Sea.— *J. Geophys. Res.*, 1971, 76, N 24, p. 5877—5892.
289. *Spencer D. W., Brewer P. G., Sachs.* Aspects of the distribution and trace element composition of suspended matter in the Black Sea.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1972, 36, N 1, p. 71—86.
290. *Sugawara K., Okada S., Tanaka M.* Geochemistry of molybdenum in natural waters (2).— *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 1961, 9, N 1, p. 114—128.
291. *Wasilenchuk D. G., Windom H. L.* Factors controlling the estuarine chemistry of arsenic.— *Estuar. and Const. Mar. Sci.*, 1978, 7, N 5, p. 455—464.
292. *Wilson D. E.* An Equilibrium model describing the influence of humic materials on the Speciation of Cu, Zn, Mn in freshwaters.— *Limnol. and Oceanogr.*, 1978, N 3, p. 499—507.
293. *Wilson D. E., Kinney P.* Effect of polymeric charge variation on the proton metal ion equilibria of humic materials.— *Limnol. and Oceanogr.*, 1977, N 2, p. 281—289.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5	Часть II. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА	43
Часть I. ОБЩАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ, ГИДРОЛОГИЧЕСКАЯ И ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА	9	Глава IV. Геохимия основных осадкообразующих компонентов (CaCO_3 , SiO_2 в аморф., $\text{C}_{\text{орг}}$, S, P, Fe, Ti, Mn) в воде, взвеси и верхнем слое осадков Черного моря	44
Глава I. Краткая характеристика геологического строения и гидрохимической обстановки водоеборного бассейна	10	Карбонаты Ca	44
Рельеф и геологическое строение обрамления впадины Черного моря	10	Карбонаты Ca в морской воде	44
Речной сток водосборного бассейна	12	Карбонаты Ca во взвеси	45
Микроэлементы в речном стоке	14	Распределение карбонатов в осадках	46
Трансформация микроэлементного состава в процессе смешения речной и морской воды	20	Кремнезем	47
Миграция и поступление абсолютных масс микроэлементов в конечный бассейн стока	22	Кремнезем в морской воде	47
Атмосферные выпадения как источник поступления микроэлементов	26	Распределение кремнезема в осадках	48
Влияние процессов абразии на поступление микроэлементов в море	27	Органическое вещество	48
Субмаринная разгрузка вод как источник поступления микроэлементов	28	Взвешенное и растворенное органическое вещество	48
Глава II. Краткая характеристика гидрологического и гидрохимического режимов Черноморского бассейна	32	Распределение $\text{C}_{\text{орг}}$ в осадках	50
Гидрологический режим	32	Сера	51
Гидрохимический режим бассейна седиментация	35	Сера в морской воде	51
Глава III. Краткая характеристика геологического строения Черноморской впадины	37	Распределение серы в осадках	52
Рельеф, геологическое строение и история развития Черноморской впадины	37	Фосфор	54
Донные осадки Черного моря	40	Фосфор в морской воде	54
Современные черноморские отложения	40	Распределение фосфора в осадках	54
Древнечерноморские отложения	41	Железо	55
Новозавклиевские отложения	41	Железо в морской воде и взвеси	55
Вещественно-генетические типы осадков	41	Распределение железа в осадках	57
		Титан	59
		Титан в морской воде и взвеси	59
		Распределение титана в осадках	60
		Марганец	61
		Марганец в морской воде и взвеси	61
		Распределение марганца в осадках	61
		Глава V. Микроэлементы в черноморской воде	63
		Формы нахождения микроэлементов в черноморской воде	63
		Пространственное распределение микроэлементов на поверхности моря	74
		Распределение микроэлементов в водной толще	78
		Распределение микроэлементов в биосистеме взвеси Черного моря	82

Глава VI. Микроэлементы в верхне-четвертичных осадках Черного моря	86
Распределение микроэлементов в поверхностном слое осадков	86
Цирконий	86
Германий	87
Хром	88
Ванадий	88
Галлий	89
Редкоземельные элементы	91
Бериллий	92
Медь	92
Никель	94
Цинк	94
Свинец	96
Кобальт	96
Молибден	97
Селен	98
Вольфрам	99
Мышьяк	100
Бор	100
Золото	101
Уран	102
Общие закономерности распределения	

элементов в поверхностном слое осадков	104
Распределение микроэлементов в толще черноморских отложений	105
Микроэлементы в мелководных отложениях	114
Микроэлементы в иловых водах	115

Глава VII. Основные черты геохимии Черного моря

Основные черты геохимии макрокомпонентного состава	122
Влияние геохимических барьеров на геохимию бассейна	123
Влияние основных питающих артерий на ход седиментогенеза и геохимию осадков	125
Роль органического вещества в геохимии бассейна	125
Баланс микроэлементов в Черном море	126
Summary	130
Список литературы	131

CONTENTS

Preface	5	PART II. GEOCHEMICAL CHARACTERISTIC	43
PART I. GENERAL, GEOLOGICAL, HYDROLOGICAL AND HYDROCHEMICAL CHARACTERISTICS	9	Chapter IV. Geochemistry of Main Sediment-Forming Components (CaCO₃, SiO₂ amorph, C org, S, P, Fe, Ti, Mn) in Wafer, Suspension and Upper Layer of the Black Sea Sediments	44
Chapter I. Brief Characteristic of Geological Structure and Hydrochemical Condition of Catch Basin	10	Ca Carbonats	44
Relief and Geological Structure of the Black Sea Trough Framing	10	Ca Carbonates in the Sea Water	44
River Run-off of the Catch Basin	12	Ca Carbonates in Suspension	45
Trace Elements in the River Run-off	14	Carbonate Distribution in Sediments	46
Transformation of Trace Elements Composition in the Process of River and Sea Water Mixing	20	Silica	47
Migration and Supply of Absolute Masses of Trace Elements to the Terminal Run-off Basin	22	Silica in the Sea Water	47
Atmospheric Precipitation as a Spource of Trace Elements Supply	26	Silica Distribution in Sediments	48
Effect of Ahrasion Processes on Trace Elements Supply to the Sea	27	Organic Matter	48
Submarine Discharge as a Source of Trace Elements Supply	28	Suspended and Dissolved Organic Matter	48
Chapter II. Brief Characteristic of Hydrological and Hydrochemical Regimes of the Black Sea Basin	32	Org Distribution in Sediments	50
Hydrological Regime	32	Sulphur	51
Hydrochemical Regime of Sedimentation Basin	35	Sulphur in the Sea Water	51
Chapter III. Brief Characteristic of the Black Sea Trough Geological Structure	37	Sulphur Distribution in Sediments	52
Relief, Geological Structure and History of Development of the Black Sea Trough	37	Phosphorus	54
Bottom Sediments of the Black Sea	40	Phosphorus in the Sea Water	54
Recent Black Sea Deposits	40	Phosphorus Distribution in Sediments	54
Older Black Sea Deposits	41	Iron	55
New-Euxinian Deposits	41	Iron in the Sea Water and Suspension	55
Substance-Genetic Types of Sediments	41	Iron Distribution in Sediments	57
		Titanium	59
		Titanium in the Sea Water and Suspension	59
		Titanium Distribution in Sediments	60
		Manganese	61
		Manganese in the Sea Water and Suspension	61
		Manganese Distribution in Sediments	61
		Chapter V. Trace Elements in The Black Sea Water	63
		Forms of Trace Elements Occurrence in the Black Sea Water	63
		Space Distribution of Trace Elements on The Sea Surface	74
		Trace Elements Distribution in the Water Mass	78

Trace Elements Distribution in the Bio-system of the Black Sea Suspension . . .	82
---	----

Chapter VI. Trace Elements Distribution in the Upper Quaternary Sediments of the Black Sea 86

Trace Elements Distribution in the Surface Layer of Sediments	86
Zirconium	86
Germanium	87
Chromium	88
Vanadium	88
Gallium	89
Rare-Earth Elements	91
Beryllium	92
Copper	92
Nickel	94
Zinc	94
Lead	96
Cobalt	96
Molybdenum	97
Selenium	98
Tungsten	99
Arsenic	100
Boron	100
Gold	101

Uranium	102
General Regularities of Trace Elements Distribution in the Surface Layer of Sediments	104
Trace Elements Distribution in the Black Sea Sediments Mass	105
Trace Elements in the Shallow-Water Deposits	114
Trace Elements in the Mud Waters	115

Chapter VII. Main Features of the Black Sea Geochemistry 122

Main Features of Geochemistry of Macro-component Composition	122
Effect of Geochemical Barriers on the Basin Geochemistry	123
Effect of Basic Supply Arteries on the Course of Sedimentogenesis and Geochemistry of Sediments	125
Role of Organic Matter in the Basin Geochemistry	125
Trace Elements Balance in the Black Sea	126
Summary	130
References	131

АЛЕКСЕЙ ЮРЬЕВИЧ МИТРОПОЛЬСКИЙ
АЛЕКСЕЙ АЛЕКСЕЕВИЧ БЕЗБОРОДОВ
ЕВГЕНИЙ ИВАНОВИЧ ОВСЯНЫЙ

ГЕОХИМИЯ ЧЕРНОГО МОРЯ

*Утверждено к печати учеными советами
Института геологических наук
и Морского гидрофизического института
АН УССР*

Редактор *Л. Н. Полетаева*
Оформление художника *В. Г. Самсонова*
Художественный редактор *И. Т. Лагутин*
Технический редактор *Г. М. Терезюк*
Корректоры *Л. Н. Якута, Э. М. Киянская,
Е. А. Дубарь*

Информ. бланк № 5246

Сдано в набор 24.02.82. Подписано в печать 27.10.82.
БФ 00338. Формат 70×108/16. Бум. тип. № 1. Обыкн.
нов. гарн. Выс. печ. Усл. печ. л. 10,53. Усл. др.-отт.
11,32. Уч.-изд. л. 15,04. Тираж 1000 экз. Заказ № 2-408.
Цена 2 руб. 80 коп.

Издательство «Наукова думка», 252001, Киев, ГСП,
Регина, 3.

Отпечатано с матриц Головного предприятия РПО
«Поліграфкнига» на книжной фабрике «Коммунист»,
310012, Харьков-12, Зингельса, 11.