

УДК 551.464

О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ ЧЕРНОМОРСКИХ ДОННЫХ ОСАДКОВ

*А. Е. Бабинец, В. А. Жоров, И. А. Ламанова, А. Ю. Митропольский,
А. А. Безбородов, Л. В. Соловьева, А. Д. Земляной*

На формирование верхней толщи донных осадков Черного моря оказывают влияние рельеф дна, течения, структура водных масс. Различные генетические типы осадков обладают разными химическим и петрографическим составом, сорбционными свойствами, а следовательно, и разной способностью к накоплению редких и рассеянных элементов.

Физические свойства черноморских осадков подробно описаны в монографии [2]. В настоящей работе приведены результаты исследования их дериватографическим, ИК-спектрометрическим, химическим и сорбционным методами. Эти сведения необходимы для оценки сорбционной активности твердой фазы осадков и влияния ее на гидрохимическое поведение минеральных и органических компонентов морской воды.

В июле — августе 1972 г. Морским гидрофизическим институтом АН УССР совместно с другими учреждениями АН УССР были проведены комплексные исследования Черного моря по программе «Юг». С целью изучения физико-химических особенностей осадков, относящихся по времени образования к современным, древнечерноморским и новоэвксинским отложениям, пробы отбирали с континентальных склонов и ложа дна котловины моря. Методы отбора проб и анализов изложены ранее [1—4, 8], местоположение станций указано в работе [4]. Геологическое описание образцов приведено в табл. 1. В дальнейшем эти образцы были изучены различными физико-химическими методами.

Анализируя дериватограммы по термическому проявлению процессов разложения осадков, последние можно разделить на восемь характерных типов (рис. 1, кривые I—VIII). Термическое разложение воздушно-сухих донных осадков является многостадийным процессом. При температуре 40—150° С наблюдается первый эндотермический пик, соответствующий потере межслоевой воды; убыль массы при этом достигает 2,8—4,1% (см. рис. 1, кривые I—VIII). Раздвоение эндотермического пика указывает на различную прочность связи воды в осадках: одна часть воды может быть связана с карбонатными фракциями осадков, другая — с глинистыми фракциями [12]. В процессе дальнейшего нагревания образцов наблюдается несколько стадий разложения донных осадков. Для всех образцов, за исключением 3-го, характерно наличие экзотермического пика в области 200—340° С и перегиба на кривых ТГ (см. рис. 1, кривые I, II, IV—VIII), что соответствует процессу распада органического вещества осадков. Подтверждают это следующие данные. Мы сняли дериватограммы чистой гидроокиси железа и образца гидроокиси железа, на котором было сорбировано органическое вещество морской воды в количестве 2,5%. Дериватограмма чистой гидроокиси железа имела один эндотермический пик в области 140° С и один экзотермический пик при 430° С. На кривой же ДТА второго образца существует дополнительный экзотермический пик в интервале температур 290—340° С, что и соответствует разложению органического вещества.

Рентгенограммы обоих образцов гидроокисей железа тождественны, т. е. фазовый состав образцов один и тот же.

На кривых ДТА (см. рис. 1, кривые I—VIII) и в данных табл. 2 обнаруживается соответствие между величиной экзотермического пика при 200—340° С и массой аминного азота в образце. Следующий экзоэффект, наблюдаемый при 385—440° С, соответствует потере массы образца на 1—1,5% и кристаллизации аморфной гидроокиси железа [13]. Такой эффект характерен для 1, 2, 4, 5, 7-го типов донных осадков. Отсутствие экзотермических эффектов в области приблизительно 400° С для 3, 4 и 8-го типов осадков при наличии в них, согласно химическому анализу, окислов железа

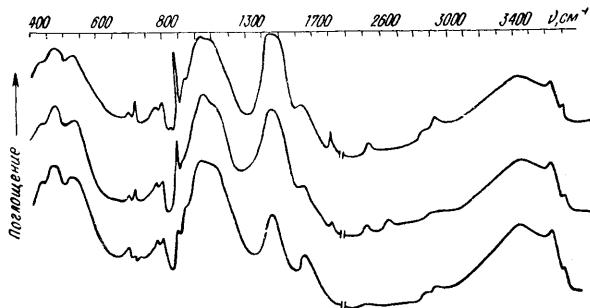


Рис. 1. Дериватограммы образцов черноморских донных осадков.

объясняется результатами табл. 3. По сведениям работы [10], степень метаморфизации осадков характеризуется величиной отношения $C_{\text{орг}}/N_{\text{амин}}$ (в частности, $C_{\text{орг}}/N_{\text{амин}} \approx 7$ свойственно фитопланктону — основному поставщику органического вещества морской воды). Из табл. 3 видно, что для осадков 3, 6 и 8-го типов значения коэффициента $C_{\text{орг}}/N_{\text{амин}}$ равны 56—80, а это отвечает состоянию биохимической стабилизации и минимальным скоростям диагенетических процессов. В этих условиях наиболее устойчивой формой минеральных компонентов осадков являются кристаллические фазы. Дальнейший ход кривых ДТА (см. рис. 1, кривые I—VIII) соответствует разложению простых карбонатов [5, 12—15] и глинистой фракции осадков [2—11]. Были сняты и изучены ИК-спектры образцов донных осадков. На рис. 2 приведены ИК-спектрограммы некоторых образцов. Отнесение частот колебаний в ИК-спектрах проводили по данным [9] (см. табл. 2).

Из анализа спектрограмм (см. рис. 2, табл. 2) следует, что основными структурными единицами черноморских донных осадков являются алюмосиликаты, карбонаты, кварц с небольшими примесями органических веществ и сульфатов. На основании анализа и сопоставления ИК-спектров все изученные образцы донных отложений были разделены на три группы. В качестве оценивающего параметра x было взято отношение интенсивностей в максимуме полос поглощения $\nu = 879 \text{ см}^{-1}$ (OCO_2) и $\nu = 801 \text{ см}^{-1}$ ($-\text{Si}-\text{O}$) соответственно. Отношение $x = I_1/I_2$ изменялось в широких пределах — от 0,5 до 5. К первой группе были отнесены образцы осадков, имеющие значения $x > 2$, ко второй — с $x = 1—2$ и к третьей — с $x < 1$ (см. рис. 2).

Первая группа характерна для поверхностных образцов грунта западной части Черного моря. Вторая — для поверхностных и глубоко расположенных слоев осадков центрального и восточного районов моря. К третьей группе относятся образцы донных осадков с глубоких горизонтов по всей площади глубоководной части моря, а также некоторые образцы, взятые с поверхности грунта в точках, расположенных на крутых склонах котловины вдоль Южного побережья Черного моря. В табл. 4 приведены результаты химического анализа трех групп черноморских донных осадков. Как видно из таблицы, в ряду I—II—III наблюдается возрастание содержания двуокиси кремния, карбоната магния, окислов железа и алюминия. В этом же ряду заметно уменьшение содержания органического вещества и карбоната кальция.

Сорбционные свойства донных осадков помогают уточнить гидрохимические представления о поведении элементов на границе жидкой и твердой фаз. С этой целью мы изучили поведение урана в морской воде в присутствии черноморских донных осадков. Сопоставление результатов распределения ионов урана между водной фазой и черноморскими донными осадками позволило выявить влияние изменения химического состава твердой фазы на поглощение ионов. Состав осадков варьировал в широких пределах. Содержание SiO_2 изменялось в интервале 17,8—40,6, CaCO_3 — 19,3—49,9, $\text{C}_{\text{орг}}$ — 2,8—3,0, Al_2O_3 — 13,8—27,2%. Опыты по сорбции урана донными осадками проводили по методике [7], уран анализировали по методике [6].

Таблица 1
Петрографическая характеристика черноморских донных осадков

Номер станции	Горизонт отбора пробы, см	Глубина моря, м	Длина колонки, см	Характеристика осадков
443	0—4	1420	318	Ил глинистый, зеленовато-серый тонкослоистый
	300—302	1420	318	Ил глинистый с белыми и бурыми прослойками
446	0—18	420	280	Ил глинистый, зеленовато-серый, тонкослоистый
	260—270	420	280	Ил глинистый с белыми и бурыми прослойками
447	22—34	1380	136	Ил глинистый, зеленовато-серый, однородный
	111—123	1380	136	Ил черный с пятнами
448	20—25	410	294	Ил известково-глинистый, тонкослоистый с белыми прослойками, мягкий
	290—294	410	294	Ил однородный, серый, отмечается газовыделение
449	0—10	1640	240	Ил известково-глинистый, зеленовато-серый, полужидкий
	237—239	1640	240	Ил серый на темном фоне, текстура полосатая в черных полосах содержит гидротроилит
452	247—259	2080	259	Ил известково-глинистый из переслаивающихся слоев светло-серого, темно-серого, черного и красноватого цветов
458	0—18	2150	247	Ил известково-глинистый, зеленовато-серый, кочковатый, полужидкий
	0—14	2150	247	Ил известково-глинистый, светло-серый, однородный
	30—35	2150	247	Ил известково-глинистый, тонкослоистый, зеленовато-серый
485	91—111	2020	210	Ил известково-глинистый, светло-серый с ритмичными полосами черного цвета
	195—200	2020	210	Ил черный известково-глинистый, плотный, имеются тонкие прослон светло-серого цвета
456	0—15	350	260	Ил известково-глинистый, темно-серый, полужидкий
	15—260	350	260	Ил известково-глинистый, зеленовато-серый, тонкослоистый, мягкий
477	0—15	480	207	Ил зеленовато-серый, жидккий, скрытослоистый, присутствуют карбонаты
	72—207	480	207	Ил карбонатно-глинистый, светло-серый, плотный, текстура полосатая, светлые и темные полосы и корочки
458	230—247	2150	247	Ил известково-глинистый, переслаивающиеся зеленовато-бурые тонкослоистые прослои

Результаты сорбции представлены в виде известного в радиохимии соотношения $\varepsilon = K_\alpha [m]$, где ε и K_α соответственно равны отношениям количеств и концентраций ионов урана в сорбенте и в растворе, $[m]$ —

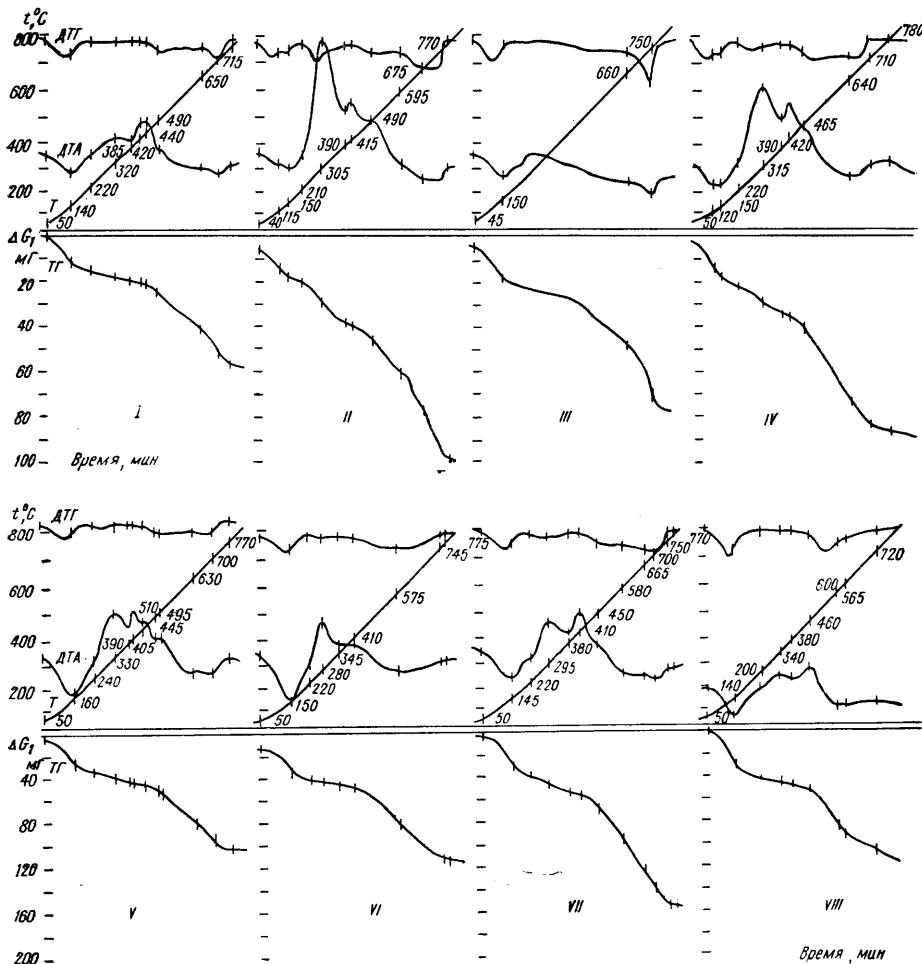


Рис. 2. ИК-спектры поглощения черноморских донных осадков.
Сверху вниз — тип I—III.

Таблица 2
Частоты ИК-спектров поглощения образцов черноморских донных осадков
(ст. 449, горизонт 0—10 см)

$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
< 400	Me—O	1090 пл.	$\nu_1(\text{OCO}_2)$, $\nu(\text{O—SO}_3)$
428 сл.	Al—O, Me^{2+} —O	1450 о. с.	$\nu_3(\text{OCO}_2)$
472 сл.	Me—O, Me—OH	1630 о. сл.	$\delta\text{H}_2\text{O}$
530 сл.	Me—O, $\nu(\text{O—SO}_3)$	1790 сл.	
692 о. сл.	$\nu_4(\text{OCO}_2)$	3400 сп. ш.	
707 о. сл.			
782 сл.	$\nu_3(\text{O—CO}_2)$, Si—O—	3620 о. сл.	νOH , H_2O
801 сл.	—SiO—кварц	3692 о. сл.	$\nu\text{Al—OH}$
878 о. с.	$\nu_2(\text{OCO}_2)$		
920 пл.	Al—OH		
1030 о. с.	SiO—кварц		
	$\nu_1(\text{OCO}_2)$		

удельное содержание сорбента в системе. При изучении распределения урана в сорбционной системе морская вода — донный осадок установлено, что коэффициенты распределения не зависят от удельного содержания сорбента в системе до $5 \cdot 10^{-3}$ г. Для четырех изученных осадков эти коэффициенты изменяются в довольно узких пределах — ($2,94 \div 4,1 \cdot 10^5$) (табл. 5). Высокие значения коэффициентов распределения урана свидетельствуют о том, что донные осадки селективно извлекают некоторые легкосорбируемые формы уранила из морской воды, так как из общего количества урана, присутствующего в ней, донными осадками максимально выводится 18—21%.

Таблица 3
Химический состав черноморских лонных осадков, относящихся к определенным дериватографическим типам (вес. %)

Тип*	Сорг	Nамин	Коэффициент C/N	SiO ₂	CaCO ₃	MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	U, 10 ⁻⁴ %	П.п.п.
I	3,5	0,09	26,2	33,6	20,7	3,5	6,0	24,4	3,1	17,6
II	4,5	0,3	11,0	17,8	49,8	4,4	2,8	13,8	4,1	30,4
III	2,5	0,03	80,3	38,0	28,1	4,6	7,1	18,1	—	22,1
IV	5,5	0,19	29,0	48,6	14,4	5,1	4,9	22,5	6,4	19,8
V	2,1	0,11	19,1	37,8	21,2	4,2	5,4	22,3	5,2	19,0
VI	4,2	0,07	60,0	45,7	13,0	6,2	5,0	24,1	—	—
VII	3,8	—	22,1	38,4	17,2	5,5	5,1	26,0	4,8	17,3
VIII	3,4	—	56,0	52,0	9,0	6,0	12,0	24,9	5,5	12,9

* К каждому дериватографическому типу осадков относится два—семь образцов донных отложений.

Таблица 4
ИК-спектральная и химическая характеристика черноморских донных осадков

ИК-спектральный тип	Значения параметра $x = I_1/I_2$	Содержание, вес. %										
		Сорг	Nамин	Коэффициент C/N	SiO ₂	CaCO ₃	MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	П.п.п.	U, 10 ⁻⁴ %	Молярное соотношение в осадке CaCO ₃ /SiO ₂
I	>2	4,5	0,3	15,0	17,9	49,8	4,4	2,8	13,8	30,4	4,1	~1,7
II	1—2	3,1	0,2	15,5	36,2	23,4	5,3	5,2	22,0	21,7	4,8	~0,4
III	<1	3,4	0,17	20,0	41,5	12,6	6,4	5,9	25,7	16,3	4,9	~0,2

В донных осадках мы определили уран [3] и измерили суммарную β -активность. Нам не удалось выявить корреляцию между физико-химическими особенностями осадков, содержанием в них урана и суммарной β -активностью. Но результаты табл. 6, несомненно, представляют интерес. Видно, что более высокие концентрации урана приурочены к прибосфорскому и центральным районам моря — ($4,3 \div 6,4 \cdot 10^{-4}$ %), гораздо меньше урана содержится в осадках придунайского района, по периферии южного и восточного районов. Значения суммарной β -активности были выше для прибосфорского и центральных районов моря и гораздо ниже для периферических. Наблюдаемые факты можно объяснить следующим образом. Повышенные содержания урана в осадках прибосфорского района обусловлены поступлением больших количеств

урана в этот район с солеными средиземноморскими водами, в которых содержание урана примерно в 2 раза выше, чем в поверхностных черноморских водах. Затем в сероводородных условиях Черного моря уран интенсивно выделяется в осадок благодаря изменению его форм существования и возрастанию сорбционной способности минеральных взвесей относительно этих форм [3]. Выявлена корреляция между содержанием в осадках урана, суммарной β -активностью и географическим распределением этих показателей.

Таблица 5
Сорбция урана из черноморской воды донными осадками

Сорбент	$m, \text{г}$	[$m], \text{г/мл}$	K_α
Осадок ст. 477, горизонт 170—180 см	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^5$
	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^5$ (среднее $2,94 \pm 0,5 \cdot 10^5$)
	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^5$
Осадок ст. 448, горизонт 20—25 см	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^5$ (среднее $3,4 \pm 1,00 \cdot 10^5$)
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^5$
Осадок ст. 446, горизонт 0—16 см	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^5$
	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^5$ (среднее $3,23 \pm 0,83 \cdot 10^5$)
	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^5$
Осадок ст. 448, горизонт 290—294 см	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^5$
	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^5$ (среднее $4,10 \pm 1,2 \cdot 10^5$)
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^5$
	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^5$

Таблица 6
Распределение урана и суммарной β -активности в черноморских осадках

Район моря	Номер станции и горизонт отбора пробы, см	Среднее содержание урана, $10^{-4} \%$	Средняя суммарная β -активность, имп/мин
Прибосфорский	443 (0—4; 300—302); 446 (0—18, 260—270); 447 (22—34)	5,2	4,3
Западный (центральная часть)	450 (223—240); 452 (247—259)	4,3	4,4
Центральный	458 (0—18, 230—247)	6,4	4,4
Восточный (центральная часть)	485 (0—18, 30—35)	5,8	4,1
Придунайский	Среднее	5,4	4,3
	448 (20—25, 290—294); 449 (0—10, 237—239)	2,8	2,7
Южный	456 (0—18)	4,8	3,0
Восточный	470 (0—16); 477 (0—15, 170—180); 485 (91—111, 195—200)	4,3	3,2
	Среднее	3,9	2,9

Таким образом, изучены химические, термические, функциональные и сорбционные особенности черноморских донных осадков. Термические свойства осадков говорят о том, что содержащаяся в донных осадках

вода в некоторых образцах имеет различную природу связи. На дериватограммах экзотермические эффекты при 200—340° С относятся к активному органическому веществу, характеристика которого дается по содержанию аминного азота. Установлена корреляция между величиной экзоэффекта и массой аминного азота в образце. Несмотря на то, что во всех образцах, согласно результатам химического анализа, присутствуют окислы железа, термический анализ позволяет выявить разности, имеющие в своем составе аморфные гидроокислы железа. Величины экзотермических эффектов находятся в антибатной зависимости от значений коэффициентов метаморфизации. Содержание двуокиси кремния в образцах колеблется в интервале 18—42 %. При этом, по данным рентгенофазового анализа, в образцах донных отложений присутствует кварц.

ИК-спектрометрические исследования дополняют химические и термические свойства осадков. В ИК-спектрах интенсивность полосы поглощения кварца при приблизительно 800 см⁻¹ изменяется незначительно от образца к образцу. По величине отношения интенсивностей полос поглощения функциональных групп CO₃²⁻ (кальцита) и SiO₂ (кварца) все образцы разделены на три группы, для которых коэффициент χ уменьшается в ряду I>II>III; аналогичные зависимости характерны для аминного азота, кальцита, молярного соотношения в осадке кальцит/кварц кристаллический. По данным ИК-спектров, обратная зависимость наблюдается в этом ряду для коэффициента метаморфизации, общего содержания двуокиси кремния, карбоната магния, окислов железа и алюминия, урана. Если термический анализ однозначно выявляет активные формы органического вещества и гидроокислов металлов, а также зависимость между проявлением экзоэффектов и коэффициентов метаморфизации, то ИК-спектры позволяют выявить тесную корреляцию между активным органическим веществом и кальцитом.

Сорбционные свойства осадков показали наличие в черноморской воде двух равновесных сорбционных форм урана, одна из которых селективно выделяется твердой фазой; при этом коэффициент распределения достигает больших величин — порядка приблизительно 10⁵. Содержания в осадках урана и значения суммарной β -активности их определяются главным образом физико-географическими условиями, и большие значения этих параметров характерны для прибосфорского и центральных районов моря, а меньшие — для придунайского и периферийских районов.

Описанные методы исследования и получаемые при этом результаты помогут в разрешении таких сложных вопросов морской химии, как вопрос о роли термодинамических, кинетических равновесий в преобразовании макро- и микрокомпонентов в черноморской воде и о механизме распределения и выведения некоторых из них в условиях Черного моря.

ЛИТЕРАТУРА

1. Архангельский И. В., Жоров В. А., Комиссарова Л. Н. и др. Термическая устойчивость комплексных карбонатов скандия.—Журн. неорган. химии, 1971, т. 16, вып. 3, с. 636—641.
2. Бабинец А. Е., Митропольский А. Ю., Ольштынский С. П. Гидро-геологические и геохимические особенности глубоководных отложений Черного моря. Киев, «Наукова думка», 1973, 200 с.
3. Бабинец А. Е., Жоров В. А., Безбородов А. А. и др. Уран в Черном море.—Геол. журн., 1975, т. 35, вып. 6, с. 15—27.
4. Баранник В. П., Жоров В. А., Митропольский А. Ю., Мильдзин-Хова Н. Н. Исследование фазового состава глубоководных черноморских донных осадков.—Морские гидрофиз. исследования, 1975, № 1, с. 156—169.
5. Берг Л. Г. Введение в термографию. М., Изд-во АН СССР, 1961, 368 с.
6. Жаров П. Н. Определение урана адсорбционно-колориметрическим методом в водах, породах и растениях.—Радиохимия, 1975, вып. 4, с. 590—596.

7. Касьянов А. В., Безбородов А. А., Жоров В. А., Кобылянская А. Г. Соосаждение урана с гидроокисью титана из морской воды.— Радиохимия, 1975, т. 17, с. 477—481.
8. Комиссарова Л. Н., Тетерин Э. Г., Шацкий В. М., Жоров В. А. О карбонатах скандия.— Журн. неорган. химии, 1972, т. 17, вып. 2, с. 367—371.
9. Накамото К. Инфракрасные спектры неоганических и координационных соединений. М., «Мир», 1966, 411 с.
10. Старикова Н. Д. Некоторые данные по органическому веществу жидкой фазы осадков Черного и Азовского морей.— В кн.: Химия моря. М., 1960. (Труды океанограф. комиссии, т. 10, вып. 2), с. 30—39.
11. Сташук М. Ф., Супрычев В. Л., Хитрая М. С. Минералогия, геохимия и условия формирования донных отложений Сиваша. Киев, «Наукова думка», 1964, с. 174.
12. Цветков А. И., Вальяхихина Е. П., Пилойн Г. О. Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. М., «Наука», 1964, 168 с.
13. Цымбал Е. П., Смышляев С. И., Дворникова Л. М. Термографическое исследование аморфной гидроокиси железа.— Журн. неорган. химии, 1970, т. 15, вып. 12, с. 3175—3177.
14. Янатьева О. К., Рапопорт Г. С. и др. Физико-химические исследования карбонатов кальция и магния применительно к условиям получения совелита.— Журн. прикладной химии, 1961, т. 34, с. 2347—2350.
15. Янатьева О. К., Рассонская И. С. Исследование метастабильных равновесий и твердых фаз в системе $MgCO_3$ — $CaCO_3$ — H_2O .— Журн. неорган. химии, 1961, т. 6, с. 1424—1430.

Институт геологических наук АН УССР,
Морской гидрофизический институт
АН УССР

Статья поступила
7.VI 1976 г.

ON PHYSICOCHEMICAL PECULIARITIES OF THE BLACK SEA BOTTOM SEDIMENTS

*A. E. Babinets, V. A. Zhorov, I. A. Lamanova, A. Ju. Mitropol'skij,
A. A. Bezborodov, L. V. Solov'eva, A. D. Zemljanoj*

Summary

The samples of the Black Sea bottom sediments are studied by the thermal, chemical, IR-spectral and sorption methods. A definite correspondence is found between the depth of diagenetic processes in the sediments and their physicochemical peculiarities. The bottom sediments are highly efficient sorbents for definite uranium forms which are in the marine water.