

УДК 550.4:556.314.6

Микроэлементы в иловых водах глубоководных отложений Черного моря

Л. В. Еремеева, А. А. Безбородов, А. Ю. Митропольский, Л. В. Соловьева

Исследование распределения и геохимического поведения микроэлементов в иловых водах морских осадков необходимо для выяснения многих вопросов, возникающих при изучении процессов морского осадкообразования и аутигенного минералообразования. Построение теории морского рудообразования невозможно без знания геохимии металлов в иловых водах.

Данные по распределению биогенных микроэлементов (P, Si, N) и галогенов (I, Br, F) довольно обширны, а по геохимии металлов в иловых водах — очень редки и фрагментарны. Систематического изучения геохимии металлов в иловых водах или обобщения отдельных результатов вообще не проводилось.

В нашей работе представлены результаты трехлетнего исследования геохимии микроэлементов — металлов в иловых водах глубоководных отложений Черного моря. Пробы отобраны на 83 станциях (рис. 1), охватывающих все литологические и стратиграфические типы верхнеолоценовых осадков, характерных для глубоководной части Черного моря. Иловые воды отжимались беспоршневым мембранным прессом с вкладышами из оргстекла в прессформах. Анализы проводили на спектрофотометре «Сатурн-1» с концентрированием методом жидкостной экстракции. Последняя проводилась диэтилдитиокарбаматом натрия и 8-оксихинолином. Хлороформные экстракты непосредственно вводились в электротермический атомизатор. В качестве ЭТ-атомизатора использовали печь Массмана с пиролизным покрытием. Всего проанализировано 130 проб на Mn, Cu, Zn, Pb, Ni, Al. Кроме того, определяли pH, Eh вод, содержание в них H₂S и в некоторых — органического углерода.

Распределение изучаемых микроэлементов по площади водоема сходно. Максимальные концентрации обнаружены в области, кольцом опоясывающей халистазы, а также в зоне раздела халистаз (рис. 1). Кольцо повышенных концентраций наибольшую ширину имеет в области раздела халистаз на северо-западе и в приобсфорском районе. В восточной половине моря оно значительно уже и в некоторых местах прерывается. На северо-западе максимальные концентрации отмечены на глубинах 400—600 м, а в других местах — 1200—1500 м. Конечно, для каждого элемента контуры схем распределения несколько различны, но в общих чертах правильно отражают установленные закономерности (рис. 1). Концентрация Mn в выделенной области составляет 80—100, Cu — 50—70, Zn — 60—80, Pb — 90—120, Ni — 50—70, Al — 60—80 мкг/л. К центру халистаз содержание микроэлементов уменьшается и составляет в среднем для Mn, Cu, Pb, Ni от 30 до 40, а для Zn, Al от 20 до 30 мкг/л. Примерно такое же содержание микроэлементов характерно для области, расположенной с внешней стороны кольца повышенных концентраций, вплоть до шельфа. К сожалению, пробами иловых вод из отложений шельфа мы не располагали.

Таким образом, в иловых водах Черного моря концентрация всех микроэлементов, за исключением Мп, значительно превышает (в 10—20 раз) их концентрацию в наддонной воде. Концентрация Мп в наддонной воде составляет 200—300 мкг/л, что обусловлено восстановительной средой, обеспечивающей накопление этого элемента в растворе. В иловой воде его концентрация уменьшается в 2—5 раз, видимо, в связи со значительным увеличением твердой фазы, на которой Мп адсорбируется, и увеличением щелочности, приводящим к выпадению $MnCO_3$. Для других элементов, которые активно выводятся из морской воды взвесью, в иловых водах создаются условия для концентрирования

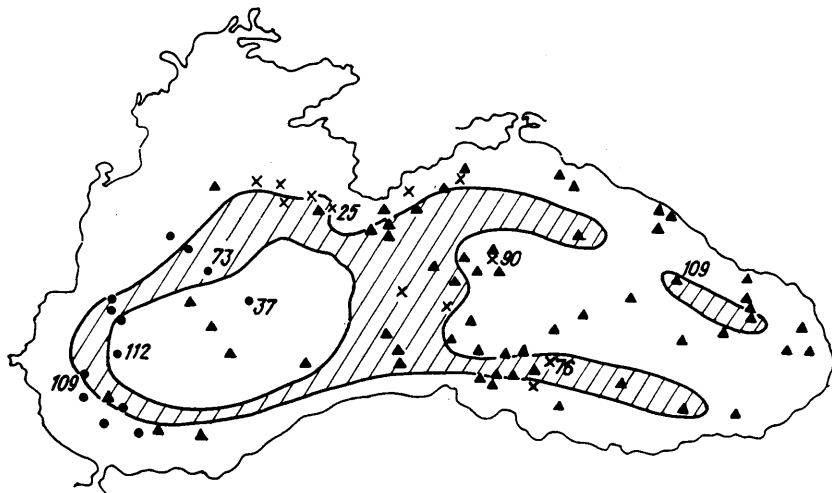


Рис. 1. Схема расположения станций; Δ — «Фаддей Беллинсгаузен», 1981 г., \times — «Гидролог», 1980 г., \bullet — «Фаддей Беллинсгаузен», 1980 г. Заштрихована область повышенных концентраций металлов в иловых водах

в растворе. Естественно, для каждого типа отложений эти условия отличаются, что обуславливает различие в содержании микроэлементов в иловых водах черноморских осадков (табл. 1).

Концентрация микроэлементов увеличивается в ряду от сильноизвестковых кокколитовых до терригенных слабоизвестковых. Такое же положение характерно для распределения этих металлов в твердой фазе осадка без пересчета на бескарбонатное вещество [3, 5, 6]. Известно [3, 6], что концентрация органического вещества (ОВ) максимальна в центре халистаз. Следовательно, корреляция между содержанием ОВ в осадках и содержанием микроэлементов в иловых водах отсутствует.

Нетрудно заметить, что область максимальных концентраций микроэлементов практически совпадает с областью максимальных концентраций сероводорода [1]. Однако максимальные концентрации микроэлементов распространены более широко. В этом же месте наблюдаются наименьшие значения SO_4/Cl в иловых водах (как по результатам наших определений, так и по данным О. В. Шишкиной [10]). Повышенное содержание H_2S и пониженное значение SO_4/Cl свидетельствует об интенсивной сульфатредукции и объясняется присутствием свежего маломинерализованного вещества.

Наличие свежего ОВ по периферии халистаз обусловлено системой течений, существующих в Черном море, на северо-западе — малыми глубинами, а на других участках — сползанием осадков по континентальному склону к его подножью. В осадки центральных частей халистаз ОВ поступает уже частично метаморфизованным в результате длительного оседания в водной толще. Поэтому оно более высокомолекулярно и стабильно, а биохимические процессы разложения здесь замедлены. Свежее ОВ содержит больше низкомолекулярных соедине-

ний, менее стабильно и более растворимо. Оно интенсивно биохимически преобразуется и накапливается в иловых водах, способствуя переходу в раствор металлов путем образования металлоорганических комплексов.

1. Концентрация микроэлементов в иловых водах глубоководных черноморских осадков (мкг/л) (числитель — пределы, знаменатель — средние)

Тип осадка (1—3), суммарное содержание возрастного горизонта (количество проб)	Cu	Zn	Pb	Ni	Mn	Al
Сильноизвестковые кокколито- и сильноизвестковые, обогащенные органическим веществом (16) (известково-глинистый)	$\frac{25-65}{45}$	$\frac{20-67}{35}$	$\frac{36-96}{62}$	$\frac{24-52}{38}$	$\frac{30-80}{56}$	$\frac{11-60}{33}$
Известковые кокколито- с мелкими прослойками терригенного (16) (глинисто-известковый)	$\frac{27-50}{38}$	$\frac{26-82}{41}$	$\frac{48-120}{76}$	$\frac{34-73}{44}$	$\frac{36-90}{54}$	$\frac{30-78}{42}$
Терригенные слабоизвестковые (24) (глинистый)	$\frac{35-94}{55}$	$\frac{47-96}{58}$	$\frac{54-156}{92}$	$\frac{42-81}{53}$	$\frac{42-129}{74}$	$\frac{35-85}{56}$
Современные (56)	$\frac{25-94}{47}$	$\frac{20-96}{44}$	$\frac{36-156}{84}$	$\frac{24-81}{45}$	$\frac{30-129}{64}$	$\frac{11-85}{42}$
Древнечерноморские (46)	$\frac{10-64}{36}$	$\frac{20-71}{37}$	$\frac{44-108}{68}$	$\frac{30-52}{40}$	$\frac{26-78}{49}$	$\frac{22-55}{28}$
Сапропелевые (16)	$\frac{20-40}{28}$	$\frac{18-36}{30}$	$\frac{28-72}{54}$	$\frac{5-50}{34}$	$\frac{30-73}{54}$	$\frac{3-38}{16}$
Новоевксинские (28)	$\frac{31-69}{41}$	$\frac{20-82}{50}$	$\frac{37-120}{73}$	$\frac{30-80}{52}$	$\frac{36-130}{80}$	$\frac{8-64}{40}$

2. Содержание $S_{орг}$ и микроэлементов в поверхностных осадках Черного моря на некоторых станциях

№ станции	$S_{орг}$	Cu	Zn	Pb	Ni	Mn	Al
109	10	43	96	152	45	65	28
25	13	50	85	28	52	43	30
112	15	40	35	36	28	80	60
90	16	52	67	—	56	59	56
76	21	35	49	48	55	105	52
73	28	63	51	96	72	87	81

Примечание: содержание $S_{орг}$ в мг/л, микроэлементов — в мкг/л.

Высказанные положения подтверждаются распределением аминокислот, содержание которых в иловых водах центральных районов моря ниже, чем в прибрежных [8].

Таким образом, накопление микроэлементов, так же как и ОВ в иловых водах, зависит не от общего его содержания в осадках, а от качественного состава. В этом случае должна наблюдаться корреляция между содержаниями металлов и ОВ в иловых водах. Однако полученные нами результаты не совсем явно показывают это (табл. 2). Наиболее заметно соблюдается прямая зависимость концентрации микроэлементов от содержания $S_{орг}$ в иловых водах для Mn и Al. Для Cu и Ni она выражена более слабо, а для Zn и Pb вообще отсутствует. Возможно, такое положение обусловлено малым количеством проб, в которых мы определяли ОВ, но скорее всего сказывается влияние какого-либо другого фактора.

Видимо, не последнюю роль в процессе накопления микроэлементов в иловых водах играет сероводород. Ранее мы показали, что Cu,

Zn, Pb образуют с ионом HS^- очень устойчивые в растворе комплексы, а Mn взаимодействует с этим ионом слабо [6]. Действительно, нами установлена довольно четкая корреляция между концентрацией в иловых водах Cu, Zn, Pb, Ni и иона HS^- , содержание которого определяли из данных по $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ и pH (рис. 2). Аналогичной зависимости для Mn и Al нет. Видимо, совместное влияние концентрации растворенного ОВ,

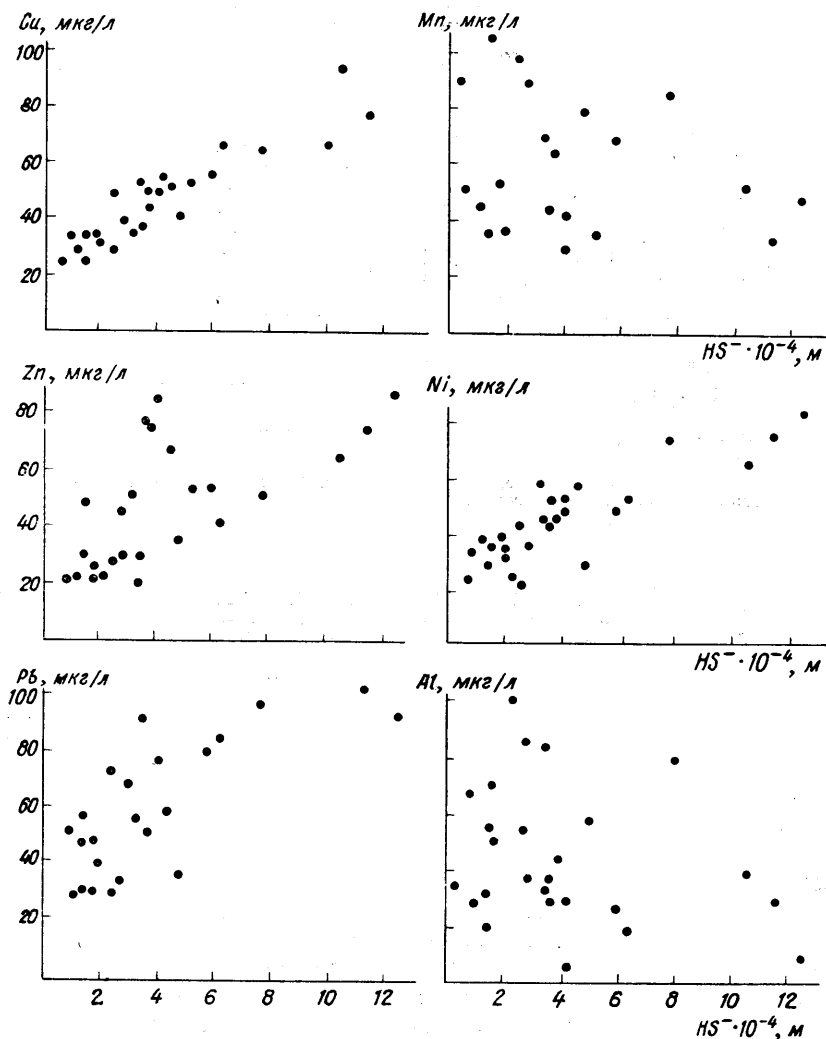


Рис. 2. Зависимость концентрации микроэлементов от содержания HS^- -иона в иловых водах поверхностных осадков Черного моря

HS^- -иона и типа осадка затушевывает однозначную зависимость содержания микроэлементов от каждого из перечисленных факторов в отдельности.

Распределение микроэлементов в иловых водах по глубине показано в табл. 1 и на рис. 3. Содержание всех металлов в иловых водах древнечерноморских отложений понижено относительно современных и новоевксинских. Наиболее низкие концентрации обнаружены в сапропелевых слоях, обогащенных ОВ. Распределение изучаемых микроэлементов в твердой фазе имеет обратный характер, т. е. максимум в древнечерноморских горизонтах, и особенно в сапропелях, и минимум — в новоевксинских [2, 6]. Следовательно, распределение микроэлементов в иловых водах по глубине не соответствует их распределению в осадках. Не наблюдается также зависимости концентрации микроэлементов от содержания ОВ, которое в твердой фазе осадка древнечер-

номорских горизонтов максимально [2, 6]. Видимо, как и в поверхностных осадках, концентрация микроэлементов в иловых водах определяется не количеством, а качеством ОВ. По данным работ [4, 9], отличительной особенностью ОВ древнечерноморских осадков является максимальное содержание битумов (до 40 % от всего $C_{орг}$). Содержание нерастворимых гуминов также увеличивается в древнечерноморских осадках по сравнению с современными, достигая 60 % от суммы всего $C_{орг}$. Органическое вещество сапропелей вообще отличается по составу от ОВ покрывающих и подстилающих осадков. В составе гуминовых

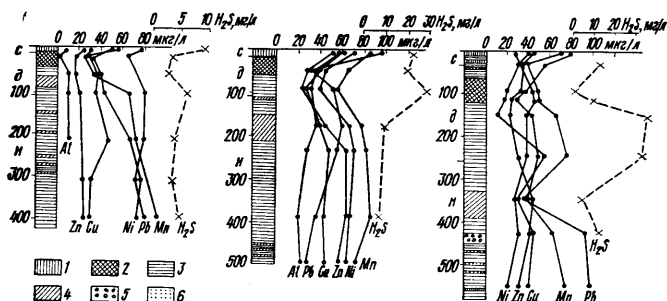


Рис. 3. Распределение микроэлементов в иловых водах по глубине

Осадки: 1 — кокколитовые, 2 — сапропелевые, 3 — терригенные, 4 — гидротрилитовые, 5 — ракушка, 6 — песок; с — современные, д — древнечерноморские, н — новоевксинские

кислот сапропелей отмечены только фракции с высоким молекулярным весом [11], что должно обусловить низкую активность биохимических процессов.

Сапропели обогащены липидами, липопротеидами и другими высокомолекулярными соединениями планктоногенной природы [11]. Кроме того, избыток ОВ оказывает консервирующее действие и замедляет ход реакций. Перечисленные факты свидетельствуют о замедленном темпе диагенеза сапропелевого ОВ.

Таким образом, состав ОВ древнечерноморских осадков, видимо, обеспечивает условия, при которых его деструкция и переход в раствор замедляются. Это в свою очередь отражается на эффективности выведения микроэлементов из твердой фазы в жидкую.

Видимо, качеством ОВ древнечерноморских осадков объясняется то, что в них не замечено увеличения интенсивности восстановления сульфатов по сравнению с современными [10]. Однако сумма всех производных сероводорода в этих осадках максимальна [2]. Следовательно, расход сероводорода на образование различных соединений серы здесь резко превышает его приход за счет сульфатредукции. В результате концентрация свободного H_2S , а значит и HS^- -иона в растворе понижается, что приводит к уменьшению комплексообразования, растворимости твердых соединений металлов и замедляет интенсивность их перехода из осадка в иловую воду. Действительно, на ст. 37 и 112 наблюдается корреляция между содержанием микроэлементов и H_2S в иловых водах (рис. 3). Однако на ст. 73 такой корреляции практически не прослеживается. Возможно, как и в поверхностных осадках, связь между содержаниями H_2S и металлов маскируется другими процессами. Во-первых, на изменение концентрации микроэлементов может влиять содержание и состав ОВ в иловых водах. Во-вторых, с глубиной в иловых водах повышается содержание щелочности, что приводит к осаждению карбоната кальция [10]. Микроэлементы могут активно соосаждаться с этим соединением и переходить из раствора в твердую фазу. Связывание микроэлементов иловых вод может происходить также сульфидами железа. При уменьшении комплексообразующих лигандов в растворе ($ОВ, HS^-$), микроэлементы могут образовать собственную

твердую фазу, например, в виде сульфидов (Cu, Zn, Pb) или карбоната (Mn).

Таким образом, в древнечерноморских отложениях происходит много различных процессов, способных замедлять переход металлов из осадка в воду или усиливать их осаждение в твердую фазу, по сравнению с современными. Это подтверждается нашими исследованиями [6], которые показали, что в современных осадках присутствует значительно больше подвижных форм Cu, Zn чем в древнечерноморских.

В иловых водах нижних слоев древнечерноморских отложений и верхних — новоевксинских содержание микроэлементов опять повышается (рис. 3, табл. 1), что может происходить по следующим причинам: 1) вследствие увеличения количества комплексообразователей в виде растворенного ОВ, содержание которого в иловых водах новоевксинских осадков в 2—3 раза превышает его содержание в растворе вышерасположенных осадков [7]. Этот процесс объясняется длительным временем разложения ОВ осадка и замедлением его минерализации до конечных продуктов распада благодаря восстановительной обстановке; 2) в результате прекращения осаждения CaCO_3 и полного затухания процессов образования сульфидов железа, что уменьшает связывание микроэлементов в твердую фазу.

Таким образом, в иловых водах черноморских глубоководных отложений создаются условия, обеспечивающие профиль распределения микроэлементов по глубине, характеризующейся минимумом в древнечерноморских осадках. Благодаря градиенту концентраций микроэлементы диффундируют из современных и верхних слоев новоевксинских осадков в древнечерноморские и сапропелевые и здесь связываются в твердую фазу. Диффузионные процессы в ходе диагенеза во многом обуславливают накопление изучаемых микроэлементов в твердой фазе древнечерноморских и особенно сапропелевых осадков.

Summary

Microelement (metal) distribution in silt waters is studied for the Black Sea deep-water deposits. Areas of maximal concentrations in surface deposits are identified, depth distribution profiles are shown. Type of deposit, quantity and quality of organic matter, concentration of hydron sulphide are discussed for their effect on the metal accumulation rate in the liquid phase of the deposit.

1. Волков И. И. О свободном сероводороде и некоторых продуктах его превращений в осадках Черного моря // Тр. Ин-та океанологии АН СССР.— 1961.— Т. 50.— С. 29—67.
2. Волков И. И. Основные закономерности распределения химических элементов в толще глубоководных осадков Черного моря // Литология и полез. ископаемые.— 1973.— № 2.— С. 3—22.
3. Глаголева М. А. К геохимии осадков Черного моря // Современные осадки морей и океанов.— М.: Изд-во АН СССР, 1961.— С. 448—476.
4. Горькова И. М., Душкина Н. А., Рябичева Е. Н. Изменение структурно-механических свойств четвертичных илов Черного моря в процессе диагенеза // К познанию диагенеза осадков.— М.: Изд-во АН СССР, 1959.— С. 112—143.
5. Лубченко И. Ю. Свинец в современных отложениях Черного моря // Докл. АН СССР.— 1970.— Т. 193, № 2.— С. 441—444.
6. Митропольский А. Ю., Безбородов А. А., Овсяный Е. И. Геохимия Черного моря.— Киев: Наук. думка, 1982.— 143 с.
7. Стариков Н. Д. Органическое вещество в жидкой фазе морских и океанических осадков // Тр. Ин-та океанологии АН СССР.— 1961.— Т. 50.— С. 130—169.
8. Старикова Н. Д., Коржикова Л. И. Содержание и состав аминокислот в воде, взвеси, осадках и грунтовых растворах Черного моря // Геохимия.— 1972.— № 2.— С. 230—240.
9. Фроловская В. Н., Гурский Ю. Н. Органическое вещество в глубоководных осадках Черного моря // Там же.— 1966.— № 1.— С. 49—55.
10. Шишкина О. В. Геохимия морских и океанических иловых вод.— М.: Наука, 1972.— 228 с.
11. Шербаков Ф. А., Курпин П. Н., Потапова Л. И. и др. Осадконакопление на континентальной окраине Черного моря.— М.: Наука, 1978.— 212 с.

Мор. гидрофиз. ин-т АН УССР, Севастополь
Ин-т геол. наук АН УССР, Киев

Статья поступила
16.03.84