

УДК 551.465

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОСАДКОВ СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ЧЕРНОГО МОРЯ

© 2016 г. А. Г. Розанов<sup>1</sup>, Ю. Н. Гурский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет

e-mail: rozanov@ocean.ru

e-mail: yurgur@list.ru

Поступила в редакцию 19.05.2015 г.

После доработки 19.10.2015 г.

Представлены результаты химических определений Al, Fe, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Pb, Sb и As в черноморских осадках на разрезе от Керченского пролива до востока глубоководной впадины (2210 м). Изучены литологические и геохимические изменения в горизонтальном и вертикальном профилях осадков мощностью до 3 м. На фоне плейстоценового и голоценового осадконакопления, начиная с опресненных отложений новоэвксина, перекрытых древнечерноморскими слоями с повышенным количеством сапропеля и современными глинисто-карбонатными отложениями с кокколитофоридами, прослежены закономерности распределения названных металлов. При статистическом факторном анализе выявлено 5 факторов: два главных (75% суммарной дисперсии) и три второстепенных. I-й, ведущий, биогенный фактор (47% дисперсии) отражает взаимосвязь  $C_{орг}$ , Cu, Ni; II-й, терригенный фактор (28% дисперсии) объединяет Fe, Al, Cr, Sb. Химический состав осадков, наряду с закономерностями седиментации, отражает вторичные проявления диагенеза, оползневых процессов и явлений грязевого вулканизма.

DOI: 10.7868/S0030157416050117

### ВВЕДЕНИЕ

Черное море — объект пристального внимания отечественных ученых уже многие десятилетия, особенно с послевоенных лет, когда был создан Институт океанологии АН СССР и началось формирование советского научного флота. Этот удивительный внутренний водоем, крупнейший из известных бассейнов с сероводородным заражением вод и осадков, справедливо считают естественной природной лабораторией [3, 5, 6, 14, 22].

За минувшие годы накоплен огромный фактический материал по проблемам гидрологии, биологии, физики и химии Черного моря. Обширная и разносторонняя информация получена по геологическому строению черноморской впадины, процессам седиментации и диагенеза донных отложений и метаморфизации иловых вод [8, 16, 20–23, 27–31]. Углубленные научные исследования вызывают постановку ряда новых вопросов, требующих своего решения. Зачастую ответы на них можно получить лишь на основе целенаправленных экспедиционных работ, особенно в менее исследованных районах. В настоящей работе геохимические характеристики были получены для донных осадков северо-восточной части Черного

моря в ходе 100-го рейса НИС “Профессор Штокман” (2009 г.).

### ЦЕЛИ, ЗАДАЧИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Цель настоящей работы — попытаться выявить на основе современных методов исследования главные закономерности распределения, накопления и поведения 10 химических элементов в донных отложениях Черного моря на субмеридиональном разрезе от Керченского пролива до восточной части глубоководной впадины. Пробы донных отложений были отобраны на фациальном профиле (рис. 1), который охватывает в геоморфологическом отношении шельф от 100 м (ст. 44), континентальный склон (ст. 46), его подножие (ст. 47) и глубоководную впадину (станции 48, 50). Пробы отбирали с помощью дночерпателей, прямоточных геологических трубок большого диаметра (18 мм) и трубок Ниёмисте. Часть полученных материалов и предварительная информация опубликованы в кратких сообщениях [10, 13]. Были изучены следующие металлы: Al, Fe, Mn, Cu, Ni, Pb, Co, Sb, As, Cr. Основные задачи сводились к следующему:

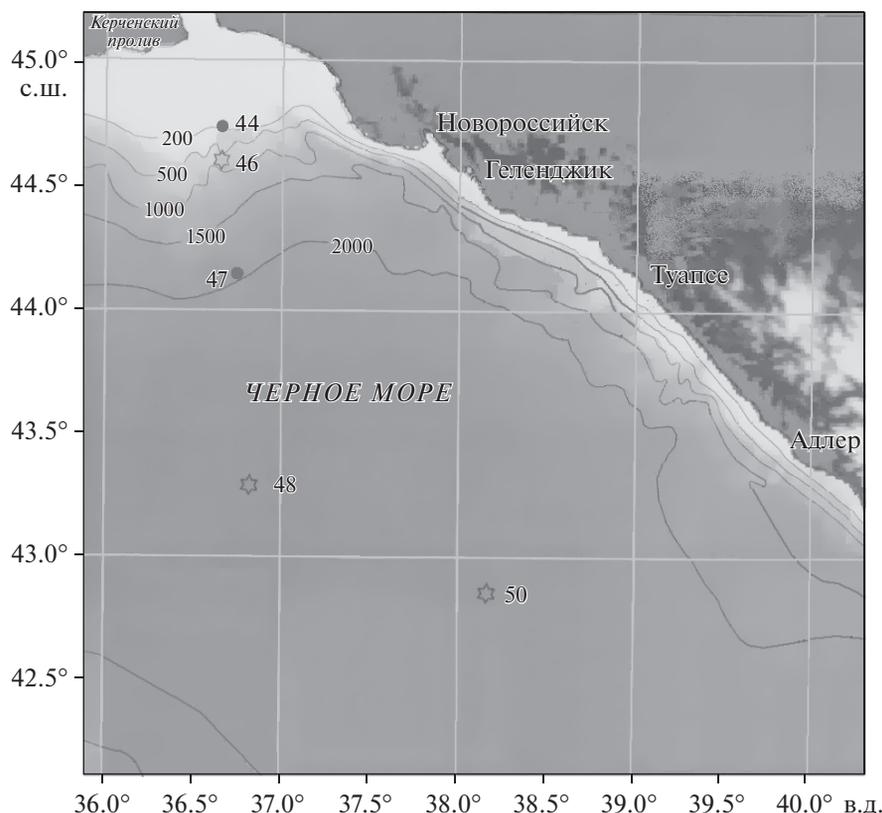


Рис. 1. Карта станций 100-го рейса НИС “Профессор Штокман”.

На первом этапе изучить фациальные, литологические, возрастные и физико-химические характеристики отобранных проб осадков из колонок донных отложений на профиле.

Получить количественные данные по распределению названных выше элементов в колонках донных отложений.

Изучить влияние факторов диагенеза (окислительно-восстановительные условия, количество ОВ, содержание  $\text{CaCO}_3$ ) на накопление и перераспределение химических элементов.

Оценить влияние фациальной обстановки (шельф, континентальный склон, впадина) на распределение отдельных химических элементов.

Выявить связь их поведения с литологией и стратиграфией донных отложений и их генетическими особенностями.

На основе методов математической статистики (факторный анализ) изучить взаимосвязь отдельных микроэлементов и роль литологии, карбонатности осадков и элементов — лидеров ( $\text{C}_{\text{орг}}$ , Fe, Mn, Al) в их поведении.

На борту судна, вслед за отбором проб донных отложений из дночерпателей и трубок, были проведены потенциметрические измерения Eh во влажном осадке с помощью платинового элект-

рода. Затем, уже в стационарной лаборатории ИО РАН, была определена влажность ( $\text{H}_2\text{O}$ ), в пробах высушенных осадков выполнили определения  $\text{C}_{\text{орг}}$  и  $\text{CO}_2$ , которые пересчитали на  $\text{CaCO}_3$ . После кислотного разложения проб было выполнено атомно-абсорбционное определение в осадках вышеуказанных химических элементов.

### СТРАТИГРАФИЯ И ЛИТОЛОГИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Литологическая характеристика отобранных проб осадков из 5 колонок донных отложений представлена в табл. 1. В таблице даны координаты станций и глубина отобранных колонок. Наряду с общим описанием осадков, приведены сведения об орудиях их сбора и возрасте осадков.

В осадках представлены все три стратиграфических горизонта донных отложений Черного моря: в голоцене — современные (с. о.) и древнечерноморские (д. ч.) отложения, а в плейстоцене — новоэвксинские (н.э.) отложения.

Современные отложения представлены серым глинистым илом со значительным количеством карбонатного материала: в основном — микрослоистым кокколитовым илом, в одном случае (на шельфе) — с примесью раковин.

Древнечерноморские отложения содержат серые глинистые илы, которые переслаиваются с сапропелево-глинистыми и глинисто-сапропелевыми микрослоистыми илами. На ст. 50 встречены песчано-алевритовые прослои с высокой влажностью.

Новоэвксинские отложения представлены светло-серым глинистым илом с сульфидами и характерным более мощным черным сульфидным прослоем, как правило, присутствующим на границе с древнечерноморскими отложениями.

Отобранные пробы осадков в литологическом отношении представлены разнообразным материалом: от песчаных и алевритовых осадков с ракушечником и серого глинистого ила до микрослоистых тонких разностей глинисто-кокколитового и глинисто-сапропелевого ила, а в новоэвксине — глинистым илом с гидротроилитом и сульфидами. В ряде случаев отобранный материал свидетельствовал о процессах вторичного характера: переотложении, оползнях и возможном внедрении глубинных поступлений, связанных с грязевым или газовой-грязевым вулканизмом (ст. 50 впадине) [7–9, 15, 16]. Следует отметить, что мощность голоценовых отложений резко возрастает у подножия склона на ст. 47 по сравнению со ст. 46, расположенной на склоне (вдвое и более), что косвенно может указывать на участие процессов вторичного характера. По консистенции: влажности и плотности — отобранные осадки изменялись от сильно обводненных полужидких илов до плотнейших глинистых и сульфидных образований с низкой влажностью, почти сухих.

Столь же велико разнообразие изученных отложений по цвету — от белых кокколитовых и серых глинистых илов до черных прослоев гидротроилитовых осадков, преобладающих в новоэвксинских отложениях. По окислительно-восстановительным характеристикам положительные величины Eh были встречены лишь на шельфе (ст. 44), где они достигали +280 мВ. В остальных колонках Eh изменялись в восстановительном диапазоне от –80 до –230 мВ, что находит свое объяснение в наличии или отсутствии свободного сероводорода, а также стационарности потенциалов платинового электрода при измерениях [19, 20].

“Прорыв” Босфора 11 тыс. лет тому назад изменил условия осадконакопления, превратив хорошо аэрированный новоэвксинский бассейн с низкой соленостью, в три раза меньшей, чем теперь, в современное Черное море. Поступление более плотных, соленых вод из Средиземного моря привело не только к осолонению Черного моря и иловых вод, но и к привносу дополнительных химических элементов, подъему глубинных вод, богатых биогенными элементами в эвфотический слой, увеличению первичной продукции и, как

следствие, содержания органического вещества в осадках. В Черном море сформировалась двухслойная структура, обусловившая стагнацию и появление сероводорода в глубинной воде. Одновременно формировалась новая структура донных отложений, которая включала появление древнечерноморских илов, обогащенных органическим веществом, и современных микрослоистых илов с чередованием глинистых и карбонатных кокколитовых микрослоев.

Наибольшее содержание ОВ в сапропелевых прослоях древнечерноморских отложений достигает по нашим данным [8, с. 66] 22.5% по  $C_{\text{орг}}$ , что в пересчете на органическое вещество, в зависимости от его состава, может достигать 40–45% [12]. Карбонатно-глинистые и глинисто-карбонатные осадки глубоководной впадины Черного моря содержат от 1–2 до 3–4%  $C_{\text{орг}}$ , а в среднем для всех осадков сероводородной зоны — 2.63% [4, 8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты исследования содержатся в табл. 2, где приведены концентрации 10 изученных металлов на натуральный осадок, и на рис. 2, где представлены батиметрический разрез (рис. 2а), распределение  $\text{CaCO}_3$  и  $C_{\text{орг}}$  (рис. 2б, 2в). На этом фациальном профиле наглядно показано изменение концентраций всех изученных металлов в пересчете на бескарбонатное вещество осадков (рис. 2г–2н).

В табл. 3 приведены средние и экстремальные значения параметров в отложениях различного возраста и в целом для всего изученного материала. Для сравнения в табл. 4 мы приводим средние концентрации тех же элементов по различным литературным данным соответственно для современных, древнечерноморских и новоэвксинских илов.

Более подробное рассмотрение результатов изучения химического состава осадков на исследованном субмеридиональном профиле (рис. 1) свидетельствует об их высокой карбонатности, достигающей 30–55%  $\text{CaCO}_3$  в верхнем 0.5 м слое и явно тяготеющей к прибрежной зоне. В основном это касается современных поверхностных осадков, представленных в шельфовой зоне ракушей (фазолиновый ил) или микрополосчатыми глинисто-кокколитовыми илами в глубоководных областях (табл. 1, рис. 2а, 2б). С увеличением глубины моря и возраста осадков содержание  $\text{CaCO}_3$  в них заметно уменьшается (от 20–25 до 1–2% в древнечерноморских и новоэвксинских отложениях). В осадках склона и подножия (станции 46, 47) современные осадки имеют большую мощность (около 1 м) за счет более высоких скоростей осадконакопления в прибрежной зоне [23]. Однако на склоне (ст. 46) и в основании крутого

Таблица 1. Характеристика донных отложений Черного моря

Орудие отбора	Горизонт, см	Возраст	Описание осадков	Eh, мВ	C <sub>орг</sub> , %	CaCO <sub>3</sub> , %
Станция № 44 (44° 42.1' с.ш., 36° 37.6' в.д.). Глубина 100 м, внешний шельф						
БК	0–2	с.о.	Коричневый сильно обводненный песчано-алевритовый карбонатный ил с раковинами фазеолин	+280	0.99	51.64
	2–4	»	Светло-серый влажный песчано-алевритовый карбонатный ил с раковинами фазеолин	+120	0.94	45.00
	4–7	»	Уплотненный глинистый ил	+80	0.94	39.00
	12–16	»	Серый глинистый ил с малым содержанием ракуши	+100	0.96	21.55
ТН	25–35	»	Серый глинистый ил с малым содержанием ракуши	+100	1.00	26.93
	40–50	»	Темно-серый глинистый ил с малым содержанием ракуши	–200	1.22	25.70
Станция 46 (44° 33.7' с.ш., 36° 36.9' в.д.). Глубина 706 м, континентальный склон						
ДЧ	0–3	с.о.	Глинистый микрослоистый, мягкий, пластичный ил с запахом H <sub>2</sub> S	–170	1.98	37.18
	15–25	»	Глинистый микрослоистый, мягкий, пластичный ил с запахом H <sub>2</sub> S, более темный	–180	2.15	31.61
ТБД	40–50	»	Глинистый микрослоистый, мягкий, пластичный ил с запахом H <sub>2</sub> S	–180	1.63	32.16
	70–75	»	Глинистый микрослоистый, мягкий, пластичный ил с запахом H <sub>2</sub> S	–160	1.95	34.93
	85–90	»	Мягкий серый глинистый ил	–120	1.47	17.05
	93–97	д.ч.	Черно-зеленый плотный органический прослой, сапропелево-глинистый ил	–190	3.53	20.30
	120–130	н.э.	Глинистый ил с примазками гидротроилита	–200	0.65	24.11
	245–255	»	Глинистый ил с включениями гидротроилита	–160	0.64	18.80
	280–290	»	Черный, плотный, рассыпчатый осадок без H <sub>2</sub> S (грейгит?)	–230	0.47	18.55
Станция 47 (44°05.5' с.ш., 36°47.8' в.д.). Глубина 2000 м. Подножие склона (оползень)						
ДЧ	0–5	с.о.	Микрослоистый кокколито-глинистый ил с запахом H <sub>2</sub> S	–150	2.80	42.16
ТБД	0–8	»	Микрослоистый кокколито-глинистый ил с запахом H <sub>2</sub> S	–150	2.51	37.93
	8–16	с.о.+д.ч.	Уплотненный микрослоистый кокколитовый ил и темно-зеленовато-серый глинистый ил В основании – сапропелевый микрослоистый ил	–200	3.25	52.30
	16–38	»	Серый глинистый очень мягкий однородный ил	–130	0.99	22.55
	38–56	»	Чередование микрослоистого кокколито-зеленовато-темно-серого глинистого и сапропелевого ила	–180	2.61	38.39

Таблица 1. Окончание

Орудие отбора	Горизонт, см	Возраст	Описание осадков	Eh, мВ	C <sub>орг</sub> , %	CaCO <sub>3</sub> , %
	89–102	»	Серый глинистый очень мягкий однородный ил	–180	0.83	23.20
	121–127	д.ч.	Уплотненный микрослоистый темно-зеленовато-серый глинисто-сапропелевый ил	–180	5.25	24.95
	147–156	»	Сапропелево-глинистый ил	–190	2.64	16.48
	212–237	»	Глинистый ил с тонкими прослоями сапропелевого ила	–200	4.06	18.64
	237–276	»	Глинистый ил с толстыми прослоями сапропелевого ила	–200	6.55	10.82
Станция 48 (43°26.2' с.ш., 36°30.5' в.д.). Глубина 2210 м, глубоководная впадина						
ДЧ	0–10	с.о.	Микрослоистый кокколитовый ил	–170	4.72	54.16
ТБД	10–15	»	Микрослоистый кокколитовый ил	–170	4.62	51.57
	15–25	»	Светло-серый, мягкий, однородный, зеленоватый кокколитово-глинистый ил	–180	1.24	18.95
	35–37	»	Глинистый ил с малым содержанием кокколита и сапропеля	–170	1.04	20.75
	69–71	д.ч.	Сапропелевый черный ил с зеленоватым оттенком	–190	7.52	2.07
	180–190	»	Мраморовидный черно-серый глинистый ил	–200	2.63	19.45
	218–222	»	Светло-серый глинистый ил с черным прослоем	–200	1.29	15.23
	223–227	»	Глинисто-сапропелевый ил с черным прослоем ОВ	–200	4.92	6.64
	240–242	н.э.	Светло-серый глинистый ил с сульфидными включениями	–200	1.13	17.80
	245–246	»	Светло-серый глинистый ил с сульфидным прослоем	–200	1.98	4.32
Станция 50 (42°54.7' с.ш., 37°47.5' в.д.). Глубина 2140 м, глубоководная впадина						
ТБД	0–5	с.о.	Микрослоистый глинисто-кокколитовый ил	–175	4.46	45.00
	25–30	»	Глинисто-кокколитовый ил	–200	3.96	55.02
	30–32	д.ч.	Глинисто-сапропелевый ил с органическими зеленовато-черными прослоями	–200	6.87	3.82
	50–60	»	Серый мягкий однородный глинистый ил с черным прослоем	–200	0.88	15.14
	170–180	»	Глинистый сильно обводненный ил с примесью алеврита и песка	–220	0.22	9.98
	200–210	»	Мягкий сапропелево-глинистый ил с органическими прослоями	–200	5.65	12.48
	230–240	»	Мягкий глинистый ил	–	1.51	11.64
	245–250	»	Плотный глинисто-сапропелевый ил, зеленовато-черный, почти сухой	–80	8.95	1.25

Примечание. Орудия для отбора проб донных осадков: БК – боксорер (пробоотборник коробчатого типа); ТН – трубка Неймисто; ДЧ – дночерпатель Океан; ТБД – трубка большого диаметра. Стратиграфия (возраст) донных отложений: с.о. – современные отложения; д.ч. – древнечерноморские отложения; н.э. – новоэвксинские отложения.

**Таблица 2.** Микроэлементы в донных отложениях Черного моря: Al и Fe в %, остальные элементы – в мкг/г ( $10^{-4}\%$ ) на натуральный высушенный осадок

№ станций	Горизонт, см	Al	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb	Co	Sb	As	Cr
44	0–2	3.85	2.10	410	21	21	15.3	8.0	0.15	16.9	28.9
	2–4	4.82	2.27	235	24	23	14.1	5.6	7.05	17.1	37.7
	4–7	4.58	3.95	265	24	40	12.6	10.5	3.65	8.4	41.4
	12–16	6.20	3.20	315	30	32	13.2	8.0	0.15	19.5	49.8
	25–35	6.04	3.30	330	27	31	11.3	8.8	0.15	52.6	46.8
	40–50	5.40	4.15	350	24	30	10.6	8.4	0.15	19.2	42.7
46	0–3	4.56	3.75	460	34	31	13.0	11.1	0.15	34.6	34.4
	15–25	5.56	2.94	430	33	34	11.7	15.8	0.15	16.7	39.3
	40–50	5.05	4.35	435	34	36	11.7	16.0	4.35	4.75	48.3
	70–75	5.20	3.34	380	34	40	11.1	7.7	0.15	18.5	33.9
	85–90	6.49	5.10	380	44	45	10.7	16.6	21.75	12.4	51.5
	93–97	5.94	4.60	380	42	47	9.3	16.2	0.15	12.5	54.5
	120–130	7.24	4.10	1060	29	3	11.7	14.7	0.6	34.2	50.1
	245–255	6.65	5.23	685	26	34	11.1	10.5	0.15	47.4	54.3
280–290	5.90	4.74	460	22	32	10.6	14.7	0.3	21.9	47.4	
47	0–5	4.17	3.03	400	42	34	13.8	9.4	1.5	10.5	25.9
	0–8	4.45	3.20	420	38	34	12.8	16.0	0.15	13.9	30.9
	8–16	2.80	2.92	400	38	30	10.4	38.0	2.3	11.2	21.9
	16–38	6.08	5.65	475	30	32	10.8	40.0	9.35	15.7	56.0
	38–56	3.92	3.40	430	38	37	8.2	19.2	0.15	21.6	27.9
	89–102	6.30	3.50	510	29	31	10.2	11.1	1.15	22.9	51.7
	121–127	5.06	3.50	470	60	83	12.8	49.0	0.15	18.0	45.4
	147–156	6.90	4.10	490	53	48	15.3	5.5	6.1	12.3	55.6
	212–237	6.40	3.40	380	52	46	11.0	42.9	1.5	14.5	48.9
	237–276	5.70	3.67	340	85	60	8.3	28.6	3.45	100.6	41.3
48	0–10	1.94	1.70	360	37	31	9.2	19.2	0.75	13.4	–
	10–15	2.43	1.92	370	42	43	7.3	–	–	15.8	13.6
	15–25	6.40	4.40	540	34	68	10.5	14.8	0.45	20.8	37.4
	35–37	6.80	3.45	520	32	33	12.4	17.2	1.35	11.3	45.8
	69–71	4.40	3.42	400	90	65	10.0	9.3	0.15	78.4	36.9
	180–190	7.03	4.44	1050	73	70	10.1	26.0	2.5	16.7	47.8
	218–222	7.02	4.73	950	62	55	12.9	38.0	4.8	10.1	42.6
	223–227	7.30	4.50	1200	71	88	9.77	31.5	6.7	22.8	55.5
	240–242	6.70	3.80	820	37	35	10.4	15.5	1.3	8.8	46.3
245–246	8.20	4.69	520	64	57	12.8	9.4	4.55	7.1	37.1	
50	0–5	3.30	2.45	410	52	43	12.2	12.1	0.7	19.7	18.9
	25–30	6.20	3.40	470	33	33	12.0	3.85	1.05	14.2	34.1
	30–32	5.62	4.60	410	88	74	8.9	3.45	3.65	37.2	29.9
	50–60	7.09	4.73	620	56	44	13.6	1.65	7.9	125.7	31.3
	170–180	6.90	3.75	540	25	28	7.6	1.65	8.35	10.1	22.3
	200–210	5.94	3.95	520	80	76	13.3	1.65	1.15	25.7	23.7
	230–240	7.55	4.60	610	47	38	19.7	15.4	1.35	16.2	23.3
	245–250	4.40	2.80	360	110	86	11.4	12.1	4.55	14.1	10.9

**Таблица 3.** Средние и экстремальные значения параметров в отложениях различного возраста. CaCO<sub>3</sub>, C<sub>орг</sub>, Al, Fe в %, остальные элементы: от Mn до Cr в мкг/г (10<sup>-4</sup>%); Eh в мВ

Возраст	с.о. + д.ч. + н.э.			Современные			Древнечерноморские			н.э.
	средние	min	max	средние	min	max	средние	min	max	
CaCO <sub>3</sub>	25.51	1.25	55.02	36.71	8.95	55.0	12.87	1.25	24.95	16.72
C <sub>орг</sub>	2.69	0.22	8.95	2.13	0.83	4.72	4.00	0.22	8.95	0.97
Al	5.59	1.94	8.2	4.82	1.94	6.80	6.23	4.40	7.55	6.94
Fe	3.74	1.7	5.65	3.13	1.70	5.65	4.12	2.80	5.10	4.51
Mn	501	235	1200	389	235	540	569	340	1200	709
Cu	45.26	21	110	45.63	21	52	64.94	21	110	35
Ni	43.74	3	88	34.86	21	68	59.56	28	88	32.2
Pb	11.53	7.3	19.7	11.56	7.3	15.3	11.54	7.6	19.7	11.32
Co	16.71	1.65	49.0	16.10	3.85	40.0	18.72	1.65	49.0	12.96
Sb	2.70	0.15	21.75	1.60	0.15	9.35	4.64	0.15	21.75	1.38
As	24.32	4.75	125.7	18.15	4.75	52.6	32.96	10.1	125.7	23.88
Cr	37.93	10.9	56.0	35.21	18.9	56.0	38.84	10.9	55.6	47.04
Eh	-142	-230	+280	-103	-200	+280	-185	-80	-220	-198

Примечание. Обозначения стратиграфии (возраста) донных отложений смотри в табл. 1; min – минимальные значения, max – максимальные значения.

склона проявлены склоновые явления, и современные илы зачастую перемешаны с древнечерноморскими илами (ст. 47). В осадках ложа (станции 48, 50) мощность современных осадков близка к 30–40 см. Однако мощность древнечерноморских отложений повышена: от 170 до 220 см за счет повышенного привноса терригенных осадков и явлений вторичного характера, что отражается как на текстуре осадков, так и на неравномерном распределении ряда элементов. В интервале 140–215 см ст. 48 цвет осадков становится мраморовидным за счет чередования черно-серых и сапропелевых прослоев и наличия древесных остатков. Возможно, здесь имеет место понижение рельефа в виде локальной впадины.

Наиболее высокое содержание органического вещества (C<sub>орг</sub>, рис. 2в), как уже отмечалось, характерно для древнечерноморских отложений, особенно в прослоях с сапропелем, несущим, начиная с 7 тыс. лет назад, большое число органических остатков [8, 22, 27]. Органические прослои присущи пограничным горизонтам, отмечающим конец древнечерноморского (7.5% C<sub>орг</sub> на 70 см ст. 48) и начало современного осадконакопления с кокколитами приблизительно 3.5 тыс. лет назад [22]. Распределение C<sub>орг</sub> зачастую отмечает и начало древнечерноморского сапропелевого осадкообразования на границе с новоэвксином (9% C<sub>орг</sub> на гор. 245–250 см ст. 50).

В среднем по изученным материалам содержания C<sub>орг</sub> составляют 1–2% для современных, 3.5% для древнечерноморских и 0.5–0.7% для верхних горизонтов новоэвксиновых осадков шельфа и склона. В глубоководной впадине более широкий диапазон концентраций C<sub>орг</sub> для современных

(0.8–4.7%), древнечерноморских (2.6–9%) и новоэвксиновых (1–2%) осадков (табл. 1, 3 и рис. 2в).

В пограничной зоне между плейстоценовыми и голоценовыми отложениями на распределение ОВ и сопутствующих ему элементов могут оказывать влияние диффузионные поступления Fe (II) из новоэвксиновых и H<sub>2</sub>S из древнечерноморских осадков [13, 20]. В этой зоне отмечены высокие скорости анаэробного окисления метана, поступающего из глубинных горизонтов, что также увеличивает долю сульфидов, образующихся за счет использования продуктов окисления метана [16]. По литературным данным содержание C<sub>орг</sub> в новоэвксиновых осадках в 10 раз меньше, чем в древнечерноморских и в 2.5 раза меньше, чем в современных осадках [2].

Распределение металлов, представленное в концентрациях, рассчитанных на бескарбонатное вещество осадков, свидетельствует об источниках поступления и преобразования в ходе поставки и накопления преимущественно терригенного и, в меньшей степени, биогенного бескарбонатного материала. В этом отношении алюминий может рассматриваться как реперный литогенный элемент, индикатор терригенного стока. Повышенные концентрации алюминия в осадках (рис. 2г) тяготеют к берегу (8–9% на бескарбонатный осадок, станции 44–47). Преимущественно они прослеживаются в новоэвксиновых и перекрывающих их нижних слоях древнечерноморских отложений и подповерхностных слоях современных отложений на станции 46 и 48. Их естественные концентрации в натуральном осадке зачастую понижены (табл. 2) за счет

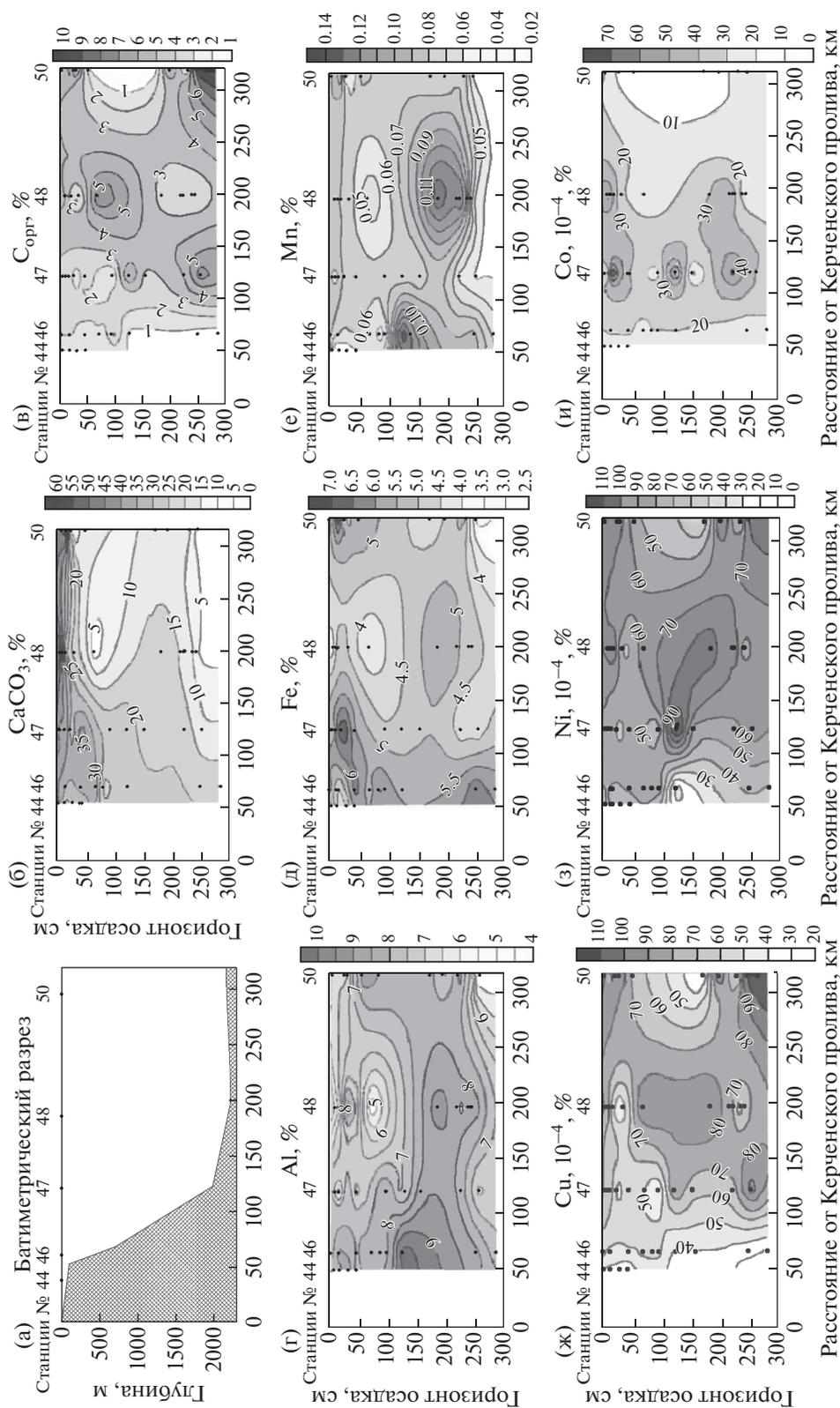


Рис. 2. Распределение химических компонентов в донных осадках на субмеридиональном разрезе Керченского пролива до глубоководной части Черного моря (концентрации металлов пересчитаны на бескарбонатное вещество осадков): (а) – батиметрический разрез (глубина моря в м), (б) –  $\text{CaCO}_3$ , %, (в) –  $\text{Co}$ , %, (г) –  $\text{Al}$ , %, (д) –  $\text{Fe}$ , %, (е) –  $\text{Mn}$ , %, (ж) –  $\text{Cu}$ ,  $10^{-4}$ %, (з) –  $\text{Ni}$ ,  $10^{-4}$ %, (и) –  $\text{Co}$ ,  $10^{-4}$ %, (к) –  $\text{Cr}$ ,  $10^{-4}$ %, (л) –  $\text{Pb}$ ,  $10^{-4}$ %, (м) –  $\text{Sb}$ ,  $10^{-4}$ %, (н) –  $\text{As}$ ,  $10^{-4}$ %, (о) –  $\text{Mg}$ , %.

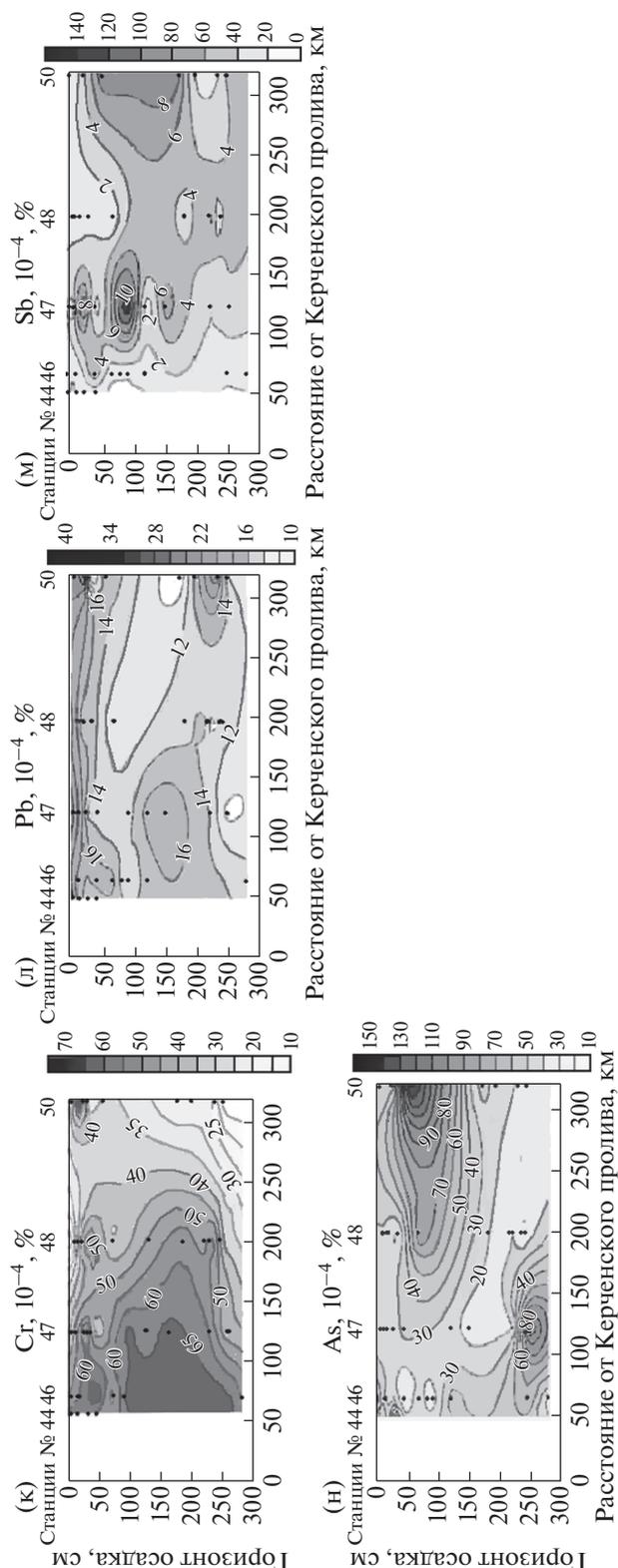


Рис. 2. (Окончание.)

разбавления автохтонным карбонатным материалом (раковины, кокколиты).

В древнечерноморских осадках уменьшение содержания алюминия происходит также за счет

повышенного количества органического вещества. В связи с этим обращает на себя внимание “линза” пониженного содержания Al на ст. 48 (4.4% в натуральном осадке и 5% в бескарбонатном, см. табл. 2, рис. 2г). Центром ее является отмеченный выше сапропелевый прослой на гор. 69–71 см с содержанием ОВ 13.5%. Такой же центр пониженных концентраций Fe и Mn прослеживается на рис. 2д и 2е. Ему соответствует “линза” повышенной концентрации  $C_{орг}$  на рис. 2в. Обращает внимание общее сходство форм распределения Al, Fe и Mn на соответствующих схемах профиля. По этим схемам прослеживается источник и общее направление поставки терригенного материала из прибрежной зоны в наиболее глубоководный участок моря у ст. 48 с соответствующей стратиграфической привязкой, как было отмечено для алюминия.

К рассмотренному типу можно отнести распределение Fe и Cr (рис. 2д и 2к), которые обнаруживают максимальные концентрации (5–6% Fe и до  $60\text{--}65 \times 10^{-4} \%$  Cr) в прибрежной зоне (станции 44–47). Причем хром, как элемент менее подвижный, преимущественно фиксируется вблизи континента. При переходе в зону пелагиали к южной части профиля и древнечерноморским отложениям их концентрации снижаются до 4–5% и менее  $30 \times 10^{-4} \%$  соответственно.

Содержание Mn, геохимия которого в Черном море постоянно пополняется новыми данными [26], приведено в табл. 2 и 3. Полученные нами средние и максимальные концентрации Mn (500 и 1200 мкг/г, или г/т) удивительным образом совпали с данными Волкова [3] для глубоководных илов Черного моря.

Наибольшие средние концентрации отмечены в новоэвксинских отложениях. Далее следуют древнечерноморские отложения. Наименьшие средние концентрации наблюдаются в современных отложениях (табл. 3). Однако максимальное количество Mn и близкое к нему высокое содержание Mn отмечено в глинисто-сапропелевых древнечерноморских и в верхних слоях новоэвксинских отложений (табл. 2).

В расчете на бескарбонатное вещество (рис. 2е) на изученном разрезе в северо-восточной части Черного моря концентрации Mn в современных поверхностных осадках составляют 0.05%. В прибрежных осадках эти величины поднимаются до 0.06% в современных осадках и до 0.1% — в новоэвксинских (ст. 46, гор. 120–130 см).

Отмечено повышенное содержание Mn (0.1%) в низах древнечерноморских отложений ст. 48, возможно связанных с процессами переотложения. В колонке они представлены глинистыми мраморовидными и глинисто-сапропелевыми илами. Это отражает известную закономерность о

**Таблица 4.** Среднее содержание элементов в осадках Черного моря по опубликованным данным ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{C}_{\text{орг}}$ , Al, Fe в %, остальные элементы – в мкг/г ( $10^{-4}\%$ ))

Элементы	Современные кокколитоные илы					Древнечерноморские сапропелевые илы				
	Гавшин В.М. и др. [5]	Общая выборка [3, 6, 17]	Хирст Д. [28]	Глаголева М.А. [7]	Гавшин В.М. и др. [5]	Данные ГИ Болг. АН [5]	Волков И.И. [3]	Хирст Д. [28]		
$\text{CaCO}_3$	60.54 ± 8.90	–	57.95 ± 5.86	57.40(62)	7.00 ± 5.38	–	13.23	–		
$\text{C}_{\text{орг}}$	5.57 ± 0.92	–	3.51 ± 2.19	3.7	16.85 ± 2.54	10.59	10.67	8.13 ± 2.27		
Al	1.98 ± 0.74	–	–	–	4.98 ± 0.62	5.70	–	–		
Fe	1.72 ± 0.22	–	2.16 ± 0.25	1.91	3.13 ± 0.26	3.72	3.45	4.37 ± 0.58		
Mn	311 ± 24	363 ± 10	266 ± 52	360	255 ± 31	278	440	736 ± 341		
Cu	47 ± 4	64 ± 3	38 ± 8	25	140 ± 12	145	106	138 ± 36		
Ni	51 ± 10	64 ± 3	64 ± 19	40	132 ± 12	116	92	192 ± 37		
Pb	27 ± 7	21 ± 1	8 ± 6	–	–	–	–	13 ± 3		
Co	20 ± 6	23 ± 1	23 ± 13	16	26 ± 6	23	30	38 ± 17		
Sb	1.12 ± 0.31	–	–	–	3.8 ± 0.6	–	–	–		
As	11.1 ± 4.1	–	–	–	22.1 ± 7.5	–	–	–		
Cr	27 ± 10	32 ± 2	12 ± 3	32	57 ± 6	85	68	178 ± 22		
Новоэвксинские глинистые илы										
Элементы	Виноградов А.П. [1]	Турекиан К., Веполь К. [32]	Гавшин В.М. и др. [5]	Данные Болгар. АН [5]	Хирст Д. [28]	Волков И.И. [3]	Митропольский А.Ю. и др. [15]	Купер Дж. [27]		
$\text{CaCO}_3$	–	–	15.8 ± 8.5	14.3	10.48	14.75	–	10.45		
$\text{C}_{\text{орг}}$	–	–	0.97 ± 0.30	0.95	0.90 ± 0.54	0.75	–	–		
Al	10.45	8.0	7.50 ± 2.10	8.70	7.40 ± 1.32	–	–	8.39		
Fe	3.33	4.72	3.99 ± 1.00	3.98	4.01 ± 1.06	4.14	–	4.96		
Mn	670	850	583 ± 50	648	1116 ± 322	790	–	600		
Cu	57	45	47 ± 3	50	40 ± 24	44	33	52		
Ni	80	95	84 ± 6	95	104 ± 34	–	36	110		
Pb	27 ± 7	21 ± 1	8 ± 6	–	–	–	–	13 ± 3		
Co	20	19	17 ± 2	27	–	17	–	–		
Sb	2	1.4	–	–	–	–	–	–		
As	6.6	13.0	–	–	–	–	–	–		
Cr	100	90	68 ± 5	78	157 ± 44	96	102	–		

том, что количество марганца в морских осадках обычно нарастает по мере измельчения составляющих его частиц [2]. Марганец активно участвует в диагенетических процессах, связанных с переносом растворенного  $Mn^{2+}$  и отложением на окислительном барьере в виде  $Mn^{4+}$  [8, 9, 11]. Перенос его в иловых водах морских осадков зачастую осуществляется в форме растворимых гуматов. В процессах, связанных с перераспределением марганца и переводом его в твердую фазу, возможно появление вернадита и  $Mn^{3+}$  в качестве промежуточных продуктов, с участием бактерий [3, 6, 18, 26]. Замечено проявление климатической зональности при распределении марганца в морских осадках и преимущественное накопление его в морях гумидной зоны [2, 26]. Поэтому следует считаться с многофакторным воздействием на поведение и распределение марганца в морских осадках.

Содержание микрометаллов, представленных в табл. 2, 3 и на рис. 2, указывает на их генетические связи с условиями осадконакопления. Максимальные и высокие концентрации меди и никеля приурочены к низам древнечерноморских отложений из глубоководных колонок, представленных глинисто-сапропелевыми илами с высоким содержанием ОВ (табл. 2, 3). Это проявлено и в бескарбонатном веществе (рис. 2). Содержание Си (рис. 2ж) увеличивается в донных осадках по мере роста ОВ, достигая максимальных значений в древнечерноморских и верхних горизонтах новоэвксинских отложений  $(80-90) \times 10^{-4}\%$ . Схожая картина проявлена для Ni (рис. 2з), максимальная концентрация которого достигает  $90 \times 10^{-4}\%$ .

Поведение кобальта имеет несколько иной характер, хотя и здесь наибольшие средние и максимальные концентрации приурочены к древнечерноморским отложениям, повышенные к современным, пониженные — к отложениям новоэвксина. В региональном плане наибольшие количества Со обнаружены в голоценовых отложениях у подножия склона на ст. 47. На этой станции и ст. 48 повышенное содержание Со приурочено к подповерхностным, промежуточным и углубленным до 2.4 м слоям осадков, представленных глинистыми и глинисто-сапропелевыми илами. В южной части профиля концентрации Со заметно понижены ( $10 \times 10^{-4}\%$  на рис. 2и).

Свинец, в отличие от других микроэлементов (Sb, As), не испытывает резких колебаний концентраций от слоя к слою. Поражает близость средних содержаний Pb для всех трех стратиграфических горизонтов (табл. 2 и 3). В бескарбонатном веществе количество Pb повышено (рис. 2л) в современных отложениях, особенно в верхних слоях. Виден рост количества Pb при приближении к берегу. Максимум Pb = 15.3 мкг/г (29 мкг/г

на б/к вещество) отмечен на шельфе (ст. 44, гор. 0–2). Здесь возможно влияние керченского железорудного района и техногенных загрязнений, связанных с активным судоходством. Другой максимум Pb = 19.7 мкг/г приурочен к нижним горизонтам ст. 50, самой южной станции профиля. Здесь между плотными сапропелевыми и глинисто-сапропелевыми слоями были обнаружены сильно обводненные илы с примесью алеврита, песка и металлоносными прослоями, что отражает необычное явление, не связанное с нормальным процессом седиментации. Высказано предположение о проявлении здесь грязевого вулканизма [4, 8, 15], с которым может быть связано резкое повышение концентраций широкого спектра макро- и микроэлементов (Al, Fe, Mn, Pb, Sb, As, Co, Cr), как в самих обводненных илах, так и на плотностных барьерах в толще древнечерноморских отложений большой мощности ( $>2.2$  м).

Сурьма и мышьяк также обнаруживают повышенные концентрации на ст. 50 и у подножия склона на ст. 47, хотя и на разных горизонтах. Sb (рис. 2м) и As (рис. 2н) испытывают большие колебания от слоя к слою с явной тенденцией роста концентраций в направлении пелагиали: Sb =  $8 \times 10^{-4}\%$  и As =  $(80-90) \times 10^{-4}\%$ . В поведении As прослеживается очевидный рост в верхней части древнечерноморских осадков пелагиали (ст. 50) и в нижних горизонтах ст. 47 у подножия склона. Сурьма на этой станции проявляет сходство в распределении по колонке с поведением кобальта (рис. 2и).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежние данные по химическому составу осадков Черного моря были получены в основном в западной и северо-западной частях моря [3–6, 14, 15, 17, 18, 21–25]. В табл. 4 приводится сравнение литературных данных по составу макро- и микроэлементов в донных осадках Черного моря, полученных разными исследователями.

**Современные отложения.** При сравнении полученных результатов с данными различных исследователей, таких как В.М. Гавшин, А.С. Лапухов, А.С. Сараев и др. [5], Д. Хирст [28] и рассматривая обобщенную выборку для кокколитовых илов в современных осадках, составленную по совокупности из различных источников, представленных в нашем литературном списке [3, 6, 17 и др.], мы приходим к заключению о том, что для Mn, Cu, Ni, Pb, Co, Sb, As и Cr наши результаты вполне сопоставимы с данными названных авторов. Небольшие отличия связаны в основном с меньшим средним содержанием  $CaCO_3$  и  $C_{орг}$  в наших образцах.

В то же время наши результаты по содержанию Fe примерно в 1.5–2 раза, а по содержанию Al —

в 2–3 раза выше литературных данных. Это связано, по всей вероятности, со специфическими особенностями исследуемого нами района и с тем, что названные авторы приводят выборочные анализы преимущественно по кокколитовым высококарбонатным илам, а наши результаты охватывают более широкий спектр отложений. Наряду с кокколитовыми илами они включают и глинистые, и алевритовые илы, и осадки с ракушечником, в том числе из зоны шельфа и континентального склона и его подножия.

Попробуем сопоставить наши данные по древнечерноморским отложениям с данными Гавшина и др. [5], Хирста [28], Волкова [3] и результатами Болгарской академии наук (цитируем по [5]). Прежде всего, следует отметить, что если по карбонатности наши пробы сопоставимы, по крайней мере, с данными Волкова [3], то по содержанию ОВ, основанными на  $C_{орг}$ , они в 2–4 раза ниже рассматриваемых литературных данных. Поэтому можно ожидать большего сходства средних концентраций лишь по элементам, связанным с терригенной частью осадка.

Действительно, концентрации Al, Fe, Pb обнаруживают близкий порядок, как и данные по Mn, хотя по нашим данным в глубоководной впадине (станции 48, 50), на границе с новоэксином и на плотностных границах содержания марганца существенно возрастают. Наши концентрации мышьяка и сурьмы повышены в древнечерноморских отложениях. Они примерно в 1.5 раза выше данных Гавшина и др. [5].

Количество хрома, напротив, обнаруживает понижение в древнечерноморских илах по сравнению с литературными данными в 1.5–4 раза, особенно на ст. 50.

Тем не менее, при сравнении их с материалами из других районов Черного моря, можно утверждать, что по главным породообразующим элементам, таким как алюминий, железо, марганец мы имеем вполне сопоставимые с литературными данными результаты.

Новоэксинские отложения у нас были встречены на двух станциях: 46 и 48, всего 5 проб. В научной литературе данные по новоэксинским глинистым илам и сходным образованиям более представительны. Перечень их приводится в табл. 4.

В новоэксине, в осадках, образовавшихся в бассейне с пониженной соленостью, карбонатностью и малым количеством ОВ, повышен фон главных элементов — лидеров, связанных с терригенными осадками: Al, Fe, Mn. Количество Cu и Ni здесь понижено, что указывает на их связь с “группой углерода” —  $C_{орг}$ . Это отражает влияние климата — низкие температуры и понижение уровня моря при последнем оледенении на 90 м.

В новоэксинских отложениях наши данные по  $CaCO_3$  и  $C_{орг}$  вполне сопоставимы с литературными данными, поэтому можно ожидать большей близости и по другим компонентам. Действительно, Al, Fe, Mn, Sb обнаруживают близкие по величине порядки концентраций. Однако наши данные по Cu, Co, Pb в 1.5–2 раза, а по Ni, Cr — в 2–3 раза ниже средних концентраций при сравнении с данными, приведенными в литературе. Напротив, наши данные по As в 2–3 раза выше. Эти различия связаны с региональными особенностями исследуемого материала.

Сопоставляя в целом материалы по распределению металлов в голоценовых и плейстоценовых отложениях, можно отметить, что в современных отложениях наши данные по Al и Fe в 1.5–3 раза превышают данные [3, 5, 17 и др.], что связано с их более высокой, чем наши пробы, карбонатностью. Медь и никель дают сопоставимые результаты по современным и новоэксинским осадкам, но в древнечерноморских отложениях Cu и Ni понижены в 1.5–2 раза из-за меньшего количества у нас образцов с высоким содержанием ОВ.

Большинство других элементов, таких как Pb, Sb, As, Cr дают в голоценовых осадках сопоставимые с литературными данными результаты, а в новоэксине (верхний плейстоцен) они примерно вдвое ниже. Содержание сурьмы от равных концентраций иногда снижается на порядок. Sb, As испытывают большие колебания от слоя к слою в колонках, иногда на порядок и более, что связано с литологической неоднородностью осадков. Наши данные отражают основные особенности седиментации в Черном море: накопление ОВ в древнечерноморских осадках впадины и высокую карбонатность в современных осадках. Это отражается на поведении макро- и микроэлементов.

Если отойти от сопоставления с литературными данными и провести сравнение наших материалов по распределению химических элементов из голоценовых и плейстоценовых отложений, можно заметить, что в новоэксине, в осадках, образовавшихся в бассейне с пониженной соленостью, карбонатностью и малым количеством ОВ, заметно повышен фон главных элементов — лидеров, связанных с терригенными осадками: Al, Fe, Mn. Количество Cu и Ni здесь понижено, что указывает на их связь с “группой углерода” —  $C_{орг}$ . Это отражает влияние климата — низкие температуры и понижение уровня моря при последнем оледенении на 90 м. В древнечерноморских осадках повышено содержание меди и никеля, связанных с ОВ, а в осадках глубоководной впадины — мышьяка.

Для выявления геохимических закономерностей поведения и взаимосвязи отдельных химических элементов в донных отложениях Черного

моря был использован один из современных методов статистической обработки материалов – метод факторного анализа [8]. Факторный анализ выявил 5 факторов [13].

Исходя из процентного соотношения факторных нагрузок было установлено, что на первые два фактора приходится 3/4 (75%) всей суммарной дисперсии признаков. Причем, на первый – главный фактор, приходится около 47% суммарной дисперсии, а на второй – около 28%. На каждый из трех других факторов приходится менее 5% факторной нагрузки и они имеют второстепенное значение. Методическую сторону и результаты факторного анализа мы обсуждали в нашей работе [13]. Здесь мы рассмотрим подробнее два главных фактора (табл. 5).

Первый фактор условно может быть назван биогенным. Он указывает на четко выраженную связь поведения Cu и Ni с содержанием органического вещества (по  $C_{орг}$ ) в осадках. Эти два элемента явно накапливаются в осадках, обогащенных органическим веществом. А поскольку наибольшее количество органического вещества чаще всего связано с плотными сапропелевыми прослоями древнечерноморских илов, то можно говорить о преимущественном накоплении Cu и Ni в древнечерноморских отложениях.

Иллюстрацию указанной зависимости можно проследить на конкретных примерах. Если обратиться к значениям факторов для отдельных проб и выделить пробы с наибольшими значениями факторных нагрузок, т.е. те, которые вносят наибольший вклад в данный фактор, то можно увидеть яркую иллюстрацию названной зависимости (вспомогательный материал по факторному анализу мы не приводим, чтобы не перегружать статью). В первом факторе максимальная факторная нагрузка, равная 3.64, пришлось на пробу с гор. 245–250 ст. 50, расположенную в основании колонки. На этом горизонте отмечены максимальные концентрации  $Cu = 0.011\%$  и  $C_{орг} = 8.95\%$  и близкая к максимуму концентрация  $Ni = 0.0086\%$ . В табл. 2 и 3 содержания микроэлементов приведены в мкг/г ( $Cu = 110$  и  $Ni = 86$  мкг/г), или  $10^{-4}\%$ .

На этой же глубоководной ст. 50 (глубина 2140 м), на двух вышележащих горизонтах: 200–210 и 30–32 см, также относящихся к древнечерноморским отложениям, отмечены высокие значения I-го фактора: 1.88 и 1.74. Им соответствуют и повышенные, близкие к максимальным концентрации меди, никеля и  $C_{орг}$ :  $Cu = 0.008–0.009$ ,  $C_{орг} = 5.7$  и  $6.9\%$ ,  $Ni = 0.0075$ .

Можно предположить, что повышенные содержания металлов, не только Cu и Ni, но и Sb и As, как и резко восстановительная обстановка, приводящая к появлению гидротроилита, не очень свойственного для древнечерноморских

**Таблица 5.** Факторы и факторные нагрузки (см. текст)

Признаки	Фактор I	Фактор II
CaCO <sub>3</sub>	–0.324	0.414
C <sub>орг</sub>	0.802	0.265
Al	–0.109	–0.457
Fe	–0.019	–0.654
Mn	0.003	–0.044
Cu	0.842	0.029
Ni	0.818	–0.128
Pb	0.067	0.008
Co	0.18	–0.048
Sb	0.146	–0.501
As	0.103	–0.014
Cr	–0.224	–0.607
Eh	–0.088	–0.064
Доля суммарной дисперсии, %	46.844	27.881

отложений, а также газовых включений и обводненных алевритово-песчаных прослоев связано с влиянием грязевого вулканизма в данном районе. Приведем краткие сведения по этому вопросу.

Процессы грязевого вулканизма, наиболее широко развитые в районах Южного Каспия и Прикаспия, на Апшероне, Бакинском архипелаге и в Западной Туркмении, зачастую связаны со средними и крупными газонефтяными месторождениями (Локбатанское с дебитом до 20000 т в сутки и др.). Только в Азербайджане известно более 200 грязевых вулканов. Действие грязевых вулканов выражается в эруптивном выбросе на поверхность земли в период активной деятельности грязи, воды, газа, обломков пород, а в спокойные фазы – незначительного количества этих продуктов по образовавшимся эруптивным каналам. Последние образуются вследствие высокого давления в нижележащих породах, которое может в 1.7–2 раза превышать гидростатическое. Аномально высокое давление возникает в основном вследствие активных тектонических движений и при генерировании газов за счет минерализации ОВ, заключенного в осадочных породах [7, 9 (раздел 13.3.6)]. При этом газы на 99.9% представлены метаном и небольшой примесью тяжелых углеводородов.

Состав отложений подводных грязевых вулканов исследовался сотрудниками Московского университета [7, 8 (гл. 4, 6), 9 (гл. 9, 13), 15] начиная с 70-х гг. в Каспийском, Средиземном и Черном морях. Было установлено, что воды грязевых вулканов представлены в основном двумя типами: слабоминерализованными щелочными и высокоминерализованными хлоркальциевыми. Те и другие сходны по составу с типичными водами нефтяных месторождений: в них также содержатся в повышенных концентрациях йод, бром, бор,

нафтеновые кислоты,  $\text{NH}_4$ , независимо от стратиграфической принадлежности и географического положения, а в отложениях сохраняется восстановительная обстановка.

В Средиземном море на вершине одной из диапировых структур, осложняющих северный склон Средиземноморского вала, на глубине 1805–1815 м (гора св. Сергия) были подняты колонки донных отложений, представленных голубовато-серым песчано-глинистым терригенным илом с линзовидной текстурой (грязевулканическая брекчия). В осадках обнаружен  $\text{H}_2\text{S}$ , величина  $\text{pH} = 5.8\text{--}7.2$ ;  $\text{Eh}$  от  $-60$  до  $-207$  мВ. Минерализация придонных рассолов в 2 раза, а иловых рассолов на глубине 50–80 см – в 3 раза превышают нормальную соленость средиземноморских вод. Рассолы на 98% состоят из  $\text{NaCl}$ , величина  $\text{Alk}$  повышена в 4 раза вследствие сульфатредукции, тогда как концентрации остальных макроионов резко понижены. В составе рассолов повышены содержания  $\text{Mn}$  и  $\text{Fe}$  до 5–8 мг/л. Концентрации  $\text{Pb}$  ( $>1$  мг/л) и  $\text{Zn}$  (до 12 мг/л) повышены в десятки раз по сравнению с нормальными иловыми водами. Содержание  $\text{Fe}$  в осадках – около 6%. На порядок и более повышено содержание подвижных форм металлов в осадках, в особенности  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Fe}$ .

В Черном море проявления грязевого вулканизма (газонасыщенные колонки с газовыми гидратами, вулканической брекчией, специфическими бактериальными матами и аномалиями в составе осадков и иловых вод) были выявлены и исследовались нами в центральных и периферийных частях глубоководной впадины, на континентальном склоне к ЮЗ и ЮВ от Крыма, южнее Керченского полуострова и в других районах [7, 8]. На Ялтинском полигоне и в глубоководных колонках в районе прогиба Сорокина (к ЮВ от Крымского полуострова) исследовались иловые воды из кратера и окрестностей грязевых вулканов Корнев, Одесса, Казаков, Двуреченский. Отмечено резкое повышение концентраций  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ , а также аномальное распределение  $\text{Sr}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{B}$  на нескольких станциях, особенно в нижних горизонтах колонок.

На Сочинском полигоне в нескольких колонках, отобранных с глубин более 2 км в придонной и иловой воде, методами ИСП, ИСП-МС исследовали 18 микроэлементов, в распределении которых в ряде случаев также можно предположить влияние глубинных – эпигенетических факторов. Более полная информация по этому вопросу представлена в работах Глазовского [7], Иванова [15] и в монографии Гурского [8, 9].

Вернемся однако к рассмотрению результатов факторного анализа наших данных.

На ст. 47, гор. 121–127 и ст. 48, гор. 223–227 см, также повышены значения I-го фактора: 1.7 и 1.6.

Они представлены также древнечерноморскими отложениями с сапропелевыми прослоями, в которых повышено содержание  $\text{OB}$ :  $C_{\text{орг}} = 5.25$  и 4.92, а содержания  $\text{Cu}$  и  $\text{Ni}$  составляют 0.006–0.007 и 0.0083–0.0088% соответственно.

Как показали исследования процессов поставки осадочного материала на нижнем этаже маргинального фильтра в системе иловая вода – осадок вдоль широтного фациального профиля, протянутого от устья р. Риони до глубины 1800 м, биогенный процесс и фактор также играют ведущую роль в процессах седиментации и диагенеза донных отложений Черного моря [11].

Второй фактор включает совокупность следующих взаимосвязанных признаков:  $\text{Fe}$  ( $-0.65$ ),  $\text{Cr}$  ( $-0.61$ ),  $\text{Sb}$  ( $-0.5$ ),  $\text{Al}$  ( $-0.46$ ) (табл. 5). Все они вошли в фактор с отрицательным знаком. И не случайно  $\text{CaCO}_3$ , как и  $C_{\text{орг}}$  имеют другой – положительный знак. Это указывает на то, что указанные элементы, в отличие от I-го фактора, связаны преимущественно с другой, не биогенной и не карбонатной, а с терригенной частью осадка.

Иллюстрацией проявления второго фактора может служить проба осадков, представленная мягким серым глинистым илом, отобранная в средней части континентального склона на ст. 46 с глубины 700 м из верхнего слоя древнечерноморских осадков, на границе с современными отложениями, на гор. 85–90 см (табл. 2). Значение второго фактора на этом горизонте составило  $-4.09$ . Величины концентраций каждого из макрометаллов (железо, алюминий) и микроэлементов – металлов: хрома, сурьмы здесь явно повышены:  $\text{Fe} = 5.1\%$ ,  $\text{Al} = 6.49\%$ ,  $\text{Cr} = 51.5$  мкг/г,  $\text{Sb} = 21.75$  мкг/г. Осадок на этом горизонте имеет невысокую карбонатность (17%) и низкое содержание  $C_{\text{орг}} = 1.47\%$ .

Другой пример – проба мягкого серого глинистого ила, отобранного на границе современных и древнечерноморских отложений у подножия континентального склона на гор. 16–38 см ст. 47 (глубина моря 2000 м). При карбонатности 22.5% и содержании  $C_{\text{орг}} = 0.99\%$  здесь концентрации  $\text{Fe} = 5.65\%$ ,  $\text{Al} = 6.08\%$ ;  $\text{Cr} = 56$  и  $\text{Sb} = 9.35$  мкг/г. Эти количества металлов явно выше средних содержаний и приближаются к соответствующим экстремальным концентрациям этих элементов (табл. 3).

Три других фактора ранее обсуждались в нашей работе [13]. Там было показано, что они имеют существенного значения, т.к. на каждый из них приходится менее 5% факторной нагрузки и они описывают лишь локальные изменения отдельных признаков.

Результаты факторного анализа по бескарбонатному веществу, как и соответствующие парные корреляции и дендрограммы, подтвердили все основные закономерности, полученные при обоб-

шении материалов по натуральным осадкам [13]. Произошло лишь частичное перераспределение признаков и факторных нагрузок от главных факторов в натуральном осадке между второстепенными факторами в бескарбонатном веществе.

Таким образом, результаты статистической обработки фактического материала по натуральному осадку и бескарбонатному веществу подтвердили на количественном уровне основные выводы и закономерности, выявленные при непосредственном рассмотрении данных по отдельным колонкам и стратиграфическим горизонтам на изученном фациальном профиле.

### ВЫВОДЫ

1. Представлены результаты стратиграфических, литологических и химических исследований донных осадков в северо-восточной части Черного моря на фациальном субмеридиональном профиле, направленном к югу от Керченского пролива.

2. Получены количественные данные по распределению 10 химических элементов: Al, Fe, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Pb, Sb, As в пяти колонках донных отложений, представляющих шельф, континентальный склон, подножие склона, глубоководную впадину и три стратиграфических горизонта верхнеплейстоценовых и голоценовых отложений: новоэвксинские, древнечерноморские и современные осадки. Получена дополнительная информация по карбонатности осадков, содержанию в них органического вещества (по  $C_{орг}$ ) и величинам окислительно-восстановительного потенциала (Eh).

3. Проведено сопоставление полученных результатов с литературными данными по осадкам Черного моря. Установлена удовлетворительная сходимость по содержанию большинства изученных элементов. Выявленные различия находят объяснение в региональных и литологических особенностях исследуемых материалов.

4. Установлено, что формирование химического состава осадков определяется, прежде всего, факторами седиментогенеза, связанными с геологической историей бассейна, стратиграфическими, литологическими и генетическими особенностями донных отложений. Дальнейшая эволюция осадочного материала сопровождается перераспределением химических элементов в толще донных отложений. Это обусловлено развитием диагенетических процессов, связанных с количеством ОВ, его составом и окислительно-восстановительными условиями, а также геоморфологией дна и тектонической обстановкой. Она определяет изменения уровня моря, склоновые, оползневые процессы. Важную роль играет грязевой вулканизм.

5. Применение методов математической статистики, основанное, прежде всего, на факторном анализе, позволило выявить два главных фактора: биогенный и терригенный. Первый фактор, на который приходится 47% общей факторной изменчивости признаков, связан с распределением и поведением органического вещества, которое отражает условия и седиментации, и диагенеза донных отложений. С ним в наибольшей степени связано распределение меди и никеля в донных отложениях. Второй фактор (28% суммарной дисперсии) определяется главным образом процессами седиментации и распределением терригенного материала в осадках. Он характеризует поведение Fe, Al, Cr, Sb в донных отложениях. Три других, второстепенных фактора, каждый из которых имеет менее 5% дисперсии, отражают поведение отдельных малых элементов.

В заключение хочется выразить надежду, что представленный материал позволит восполнить недостаток геохимической информации в сравнительно слабо изученном и весьма важном для нашей страны северо-восточном районе Черного моря.

Авторы благодарят своих коллег: В.В. Гордеева, Л.Л. Демину и Е.А. Гудкову.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-05-00494).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах горных пород земной коры // *Геохимия*. 1962. № 7. С. 555–571.
2. *Батулин Г.Н.* Геохимия железомарганцевых конкреций океана. М.: Наука, 1986. 328 с.
3. *Волков И.И.* Основные закономерности распределения химических элементов в толще глубоководных осадков Черного моря // *Литология и полезные ископаемые*. 1973. № 2. С. 3–22.
4. *Волков И.И.* Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 272 с.
5. *Гавшин В.М., Ланухов А.С., Сараев С.В. и др.* Геохимия литогенеза в условиях сероводородного заражения (Черное море). Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1988. 194 с.
6. *Геохимия позднекайнозойских отложений Черного моря* / Ред. Батулин Г.Н. М.: Наука, 1982. 242 с.
7. *Глазовский Н.Ф.* Условия образования и действия грязевых вулканов Южнокаспийского региона // *Комплексные исследования Каспийского моря*. Вып. 5. М.: Изд-во МГУ, 1976. С. 201–211.
8. *Гурский Ю.Н.* Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 1. Методы изучения и процессы формирования химического состава иловых вод в отложениях Черного, Азовского, Каспийского, Белого, Балтийского морей. М.: ГЕОС, 2003. 332 с.
9. *Гурский Ю.Н.* Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 2. Иловые воды Красного и Средиземного морей. Закономерности формирования и

- классификация вод литогидросферы М.: ГЕОС, 2007. 450 с.
10. Гурский Ю.Н., Гудкова Е.А., Розанов А.Г. Геохимические индикаторы осадконакопления в северо-восточной части Черного моря // Минеральные индикаторы литогенеза. Сыктывкар. 2011. Коми НЦ УрО РАН. Материалы Российского совещания с международным участием. С. 72–73.
  11. Гурский Ю.Н., Лисицын А.П. Геохимические особенности процессов на нижнем этапе маргинального фильтра в системе река – море // Докл. РАН. 2011. Т. 436. № 3. С. 368–376.
  12. Гурский Ю.Н., Потапова Л.И. Процесс преобразования органического вещества Черного моря по данным люминисцентно-микроскопического изучения // Геохимия. 1972. № 8. С. 997–1005.
  13. Гурский Ю.Н., Розанов А.Г., Гудкова Е.А. Поведение химических элементов в осадках Черного моря к югу от Керченского пролива // Геология морей и океанов. Материалы XIX Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. М.: ГЕОС, 2011. Т. IV. С. 28–32.
  14. Димитров П., Димитров Д. Черное море, потоп и древние мифы. Варна: Славена, 2008. 89 с.
  15. Иванов М.К., Басов Е.И. Позднечетвертичный грязевой вулканизм в Черном море // Литология и полезные ископаемые. 1996. № 2. С. 215–222.
  16. Лейн А.Ю., Русанов И.И., Павлова Г.Ю. и др. Об источниках энергии в процессе диагенеза (на примере Черного моря) // Литология и полезные ископаемые. 2011. № 2. С. 154–169.
  17. Митропольский А.Ю., Безбородов А.А., Овсяный Е.И. Геохимия Черного моря. Киев: Наукова думка, 1982. 144 с.
  18. Пахомова С.В., Розанов А.Г., Якушев Е.В. Растворенные и взвешенные формы железа и марганца в редокс-зоне Черного моря // Океанология. 2009. Т. 49. № 6. С. 835–850.
  19. Розанов А.Г. Окислительно-восстановительные процессы в морских осадках и методы их исследования // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1988. С. 5–44.
  20. Розанов А.Г. Иловые воды, диагенез осадков и обмен химическими компонентами на границе вода–дно // Химия морей и океанов. М.: Наука, 1995. С. 307–328.
  21. Страхов Н.М. О некоторых новых чертах диагенеза черноморских отложений // Литология и полезные ископаемые. 1963. № 1. С. 7–27.
  22. Страхов Н.М. Геохимическая эволюция Черного моря в голоцене // Литология и полезные ископаемые. 1971. № 3. С. 3–17.
  23. Страхов Н.М. Проблемы геохимии современного океанического литогенеза. М.: Наука, 1976. 300 с.
  24. Шимкус К.М. Процессы осадконакопления в Средиземном и Черном морях в позднем кайнозое. М.: Научный мир, 2005. 278 с.
  25. Щербаков Ф.А., Курпин П.Н., Потапова Л.И. и др. Осадконакопление на континентальной окраине Черного моря. М.: Наука, 1978. 212 с.
  26. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия марганца. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН. Геопринт, 2014. 540 с.
  27. Cooper J.A., Dasch E.J., Kaye M. Isotopic and elemental Geochemistry of Black Sea sediments // The Black Sea – geology, chemistry and biology/ Eds. Degens E.T., Ross D.A. Tulsa: Amer. Ass. of Petrol Geol., 1974. P. 554–565.
  28. Hirst D.M. Geochemistry of sediments from eleven Black Sea cores // The Black Sea – geology, chemistry and biology/ Eds. Degens E.T., Ross D.A. Tulsa: Amer. Ass. of Petrol Geol., 1974. V. 20. P. 430–456.
  29. Jorgensen B., Butcher M., Luschen H. et al. Anaerobic methane oxidation and a deep H<sub>2</sub>S sink generate heavy sulphides in Black Sea sediments // Geochem. Cosmochim. Acta. 2004. V.68(9). P. 2095–2098.
  30. Ross D.A., Degens E.T. Recent sediments of Black Sea // The Black Sea – geology, chemistry and biology / Eds. Degens E.T., Ross D.A. Tulsa: Amer. Ass. of Petrol Geol., P. 183–199.
  31. Rozanov A.G., Volkov I.I., Yagodinskaya T.A. Forms of iron in surface layer of Black Sea sediments // The Black Sea – geology, chemistry and biology / Eds. Degens E.T., Ross D.A. Tulsa: Amer. Ass. of Petrol Geol., 1974. V. 20. P. 532–541.
  32. Turekian K.K., Wedepohl K.H. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust // Bull. Geol. Soc. Amer. 1961. V. 72. 175 p.

## Geochemical Peculiarities of the Sediments in the Northeastern Part of the Black Sea

A. G. Rozanov, Yu. N. Gursky

We present the results of chemical determinations of Al, Fe, Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Pb, Sb, and As in the sediments of the Black Sea over a section from the Kerch Strait of the eastern part of a deep depression (2210 m). We studied the lithological and geochemical variations in the horizontal and vertical profiles of sediments up to three meters thick. We traced the regularities of the distributions of the studied metals on the background of the Pleistocene and Holocene sedimentation beginning from the freshwater deposits during New Euxineos covered with the ancient Black Sea layers with increased concentration of sapropel and modern clayey carbonate deposits with coccolithophorids. We used the statistical factor analysis to reveal five factors: two main (75% of the total dispersion) and three secondary. The first leading biogenic factor (47% of dispersion) reflects the correlation between C<sub>org</sub>, Cu, Ni; the second terrigenous factor (28% of dispersion) unites Fe, Al, Cr, Sb. The chemical composition of the sediments reflects the manifestation of diagenesis of landslide processes and mud volcanism along with the regularities of sedimentation.