

УДК 551.465

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВЗВЕСИ АРАЛЬСКОГО МОРЯ В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ

© 2018 г. В. В. Гордеев¹, *, П. Н. Маккавеев¹, Л. Е. Рейхард¹, А. И. Коченкова¹¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия

*e-mail: gordeev@ocean.ru

Поступила в редакцию 28.12.2016 г.

После доработки 13.03.2017 г.

Представлены первые после начала усыхания Аральского моря в 1961 г. данные о содержаниях 22-х макро- и микроэлементов в морской взвеси. Концентрация взвеси в западном бассейне низкая и колеблется в узких пределах – от 0.2 до 1.14 мг/л, в среднем по 16 пробам около 0.7 мг/л. Микроскопические исследования показали наличие во взвеси микрочастиц разного генезиса. Среди биогенных частиц присутствуют опаловые панцири диатомей, отдельные кокколлиты, пыльца растений и др. Терригенные минералы представлены зернами кварца, полевых шпатов, амфиболов, пироксенов, глинистыми агрегатами. Среди хемогенных минералов обнаружены кристаллы гипса, целестина, стронцианита. Просмотр нефилтрованной воды под оптическим микроскопом показал наличие кристаллов гипса, что указывает на аутигенное минералообразование непосредственно в водной толще. Методом ИСП-МС (Agilent 7500) выполнен анализ 11 проб взвеси из слоя 0–10 м (кислородные воды) и 5-ти проб с горизонтов 18–38 м (сероводородные воды). Относительно кларков глин/сланцев аральская взвесь обеднена литогенными Fe, Al, Ti, Mg и немного обогащена Na и Mn. Сравнение с данными по содержанию тех же элементов в современных осадках Аральского моря [1] показало, что взвесь заметно беднее донных осадков Ca, Mg, Fe, Na и обогащена Mn. Относительно глин/сланцев аральская взвесь из кислородных вод обогащена Cu, Ni, Mo, Pb, W (в 1.5–4.0 раза), а взвесь во всем столбе воды заметно обеднена Cr, Be, V, Zr, Ta. Резко выделяется Mo, обогащающий взвесь из сероводородных вод почти в 37 раз, что объясняется двумя причинами: сероводородным заражением и высокой минерализацией вод.

DOI: 10.1134/S0030157418040032

Аральское море представляет собой уникальный морской бассейн, подвергающийся усыханию с удивительно высокой скоростью. С начала усыхания в 1961 г. общее понижение уровня (по состоянию на конец 2010 г.) составило 26.7 м, суммарная площадь поверхности моря уменьшилась в 8 раз, а его объем – в 12–13 раз [3]. Годовой речной сток в море из Амударьи и Сырдарьи, составлявший в 1960 г. около 56 км³, упал практически до нуля. Море ныне превратилось в гиперсоленый водоем с соленостью до 130 г/кг в западном бассейне и более 210 г/кг в восточном бассейне, что не могло не привести к глубокой трансформации всей геохимической системы Аральского моря. Это подтвердили недавние исследования по геохимии донных осадков моря [1].

Сотрудники ИО РАН во главе с д.г.н. П.О. Завьяловым с 2001 г. проводят регулярные исследования Аральского моря [3, 14]. Почти в каждой экспедиции важное место занимали работы на поперечном разрезе через Западный бассейн моря (рис. 1).

Существенное влияние на гидрохимический режим вод и геохимию воды и взвеси оказывает

наличие в глубоких водах моря анаэробных условий. В глубинных водах Арала сероводород был обнаружен в 2002 г. [3], хотя, скорее всего, сероводородное заражение существовало и раньше (с 1991 по 2001 гг. измерения не проводились). С 2002 по 2010 гг. глубина появления H₂S менялась от 35 до 15 м. В 2012 г. в пробах воды с глубины ощущался запах H₂S, хотя измерений в том году не проводилось. В октябре 2013 г. верхняя граница фиксировалась на 18 м (рис. 2, табл. 1). Указывалось на две основные причины появления сероводородного заражения: 1) устойчивая стратификация вод, 2) снижение до нуля концентрации растворенного кислорода (растворимость O₂ снижается с ростом солености) и высокое содержание ОВ.

Минерализация на ст. А2 в 2012 г. возрастала от 105.04 г/кг на поверхности до 144.33 г/кг на 38 м (плотность 1.1115 кг/дм³) (табл. 1). При этом глубже 20 м отмечалось резкое увеличение концентраций P-PO₄, Si-SiO₂, N-NH₄, Alk [5].

Особый интерес представляют знания о современном составе взвешенного вещества морских

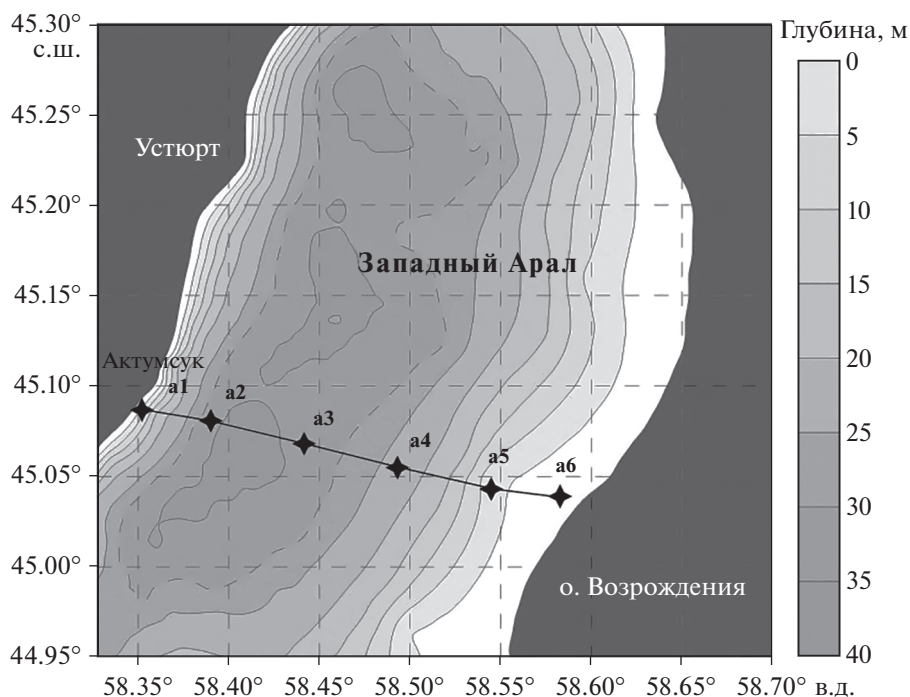


Рис. 1. Схематическая карта станций, на которых отбирались пробы воды 26–28.09.2012 г.

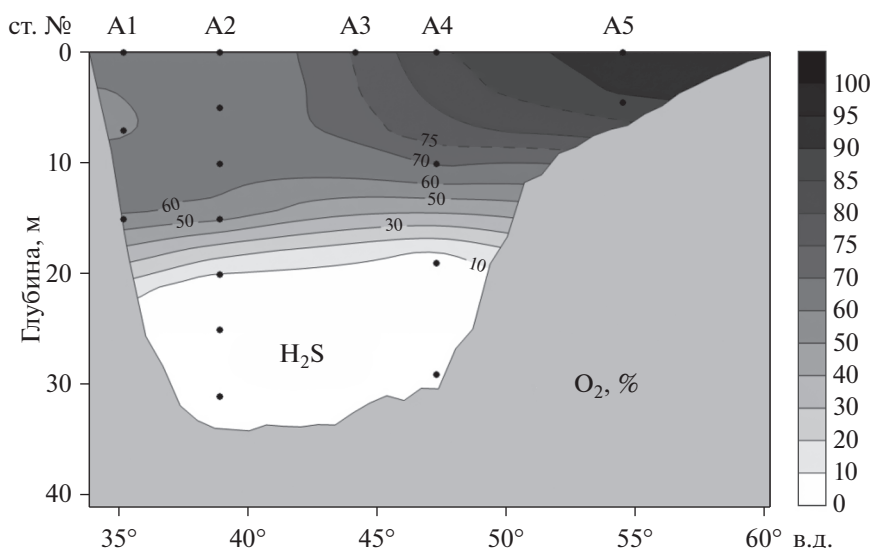


Рис. 2. Распределение насыщения вод растворенным кислородом (%) в октябре 2013 г. [5]. (На разрезе октября 2012 г. глубина дна на ст. а2 была 39 м).

вод. Такая информация позволила бы ответить на вопрос: происходит ли и в какой мере формирование современного химического состава донных отложений в толще вод, или этот состав представляет собой результат процессов, протекающих уже в самом накопившемся на дне материале.

Цель данной работы состоит в получении информации о концентрации взвешенных веществ в морской воде, их вещественном и элементном

составе, и результатах сравнения химического состава взвеси и современных донных осадков.

МЕТОДЫ ОТБОРА ПРОБ И АНАЛИЗА

Работы по отбору проб воды выполнялись в конце октября 2012 г. на разрезе, проходящем через Западный бассейн примерно по 58° с.ш. (рис. 1). Отбор проб проводился пластиковыми батометрами Нискина емкостью 5 л с помощью ручной

Таблица 1. Минерализация вод на ст. А2 в октябре 2012 и 2013 гг. и концентрация сероводорода в октябре 2013 г. [5]

Горизонт, м	Минерализация, г/кг	Плотность, кг/дм ³	Горизонт, м	Минерализация, г/кг	Плотность, кг/дм ⁴	H ₂ S мг/л
2012			2013			
0	105.4	1.0869	0	114.39	1.0923	—
			5	113.59		—
10	105.64	1.0845	10	113.83	1.0919	—
			15	114.76	1.0923	—
			20	115.67	1.0925	13.744
35	128.74	1.1014	25	118.47	1.0969	25.872
38	144.33	1.1115	31	126.83	1.1024	48.192

лебедки, установленной на надувной лодке. В береговой лаборатории проводилась фильтрация проб воды через ядерные фильтры с размером пор 0.4 мкм. Для удаления с фильтров солей после окончания фильтрации через фильтры пропускали деионизованную воду. Всего было отобрано 16 проб, как с поверхности, так и с разных глубин.

Вещественный состав микрочастиц взвеси Аральского моря исследовался методом оптической микроскопии с применением поляризационного микроскопа ПОЛАМ Л-213М, оснащенного видеокамерой ТС-300 и программным обеспечением Микро-Анализ View, а также методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и сопутствующего электронно-зондового микроанализа на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 (Чехия), оснащенного универсальной платформой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy (Oxford Instruments, Великобритания). Материал взвеси изучался на ядерных фильтрах, а также непосредственно в пробах нефилтрованной воды. Методика электронно-микроскопических исследований изменялась в зависимости от задачи: для визуализации морфологии и рельефа поверхности микрочастиц методом СЭМ выбранные участки фильтров напылялись золотом (толщина покрытия 15 нм), для установления химического состава взвеси методом рентгеноспектрального микроанализа и последующей идентификации минералов — углеродом (аналитик В.А. Карлов).

Элементный состав взвеси на фильтрах определялся методом индуктивно-связанной плазмы — масс-спектрометрии (ИСП-МС) на спектрометре Agilent-7500 (Япония). Индий использовался в качестве внутреннего стандарта. Фильтры со взвесью растворялись в смеси малых количеств HNO₃ + HF + H₂O₂ в тefлоновых стаканах в ультразвуковой ванне “Сапфир” при $t = +65^{\circ}\text{C}$. Для контроля качества анализов использовались

стандарты донных отложений рек и прибрежных зон морей GSD-2-GSD-12 (Китай).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Концентрация взвеси. Концентрация взвеси в воде Аральского моря колеблется в узких пределах — от 0.2 до 1.14 мг/л, в среднем 0.66 мг/л для 11-и проб поверхностной взвеси и 0.74 мг/л для 5-ти глубинных проб (табл. 2).

В 70-е годы прошлого столетия, когда уже начавшееся усыхание еще слабо сказывалось на величине площади моря, концентрация взвеси отличалась исключительной контрастностью: от более 100 мг/л в предустьевых областях Амударьи и Сырдарьи до 1 мг/л в глубоководных частях [9, 10]. Учитывая аридный климат водосбора, частые пылевые бури в бассейне и особую роль эолового фактора как источника осадочного материала в море (по оценке Хрусталева [9] в Аральское море ежегодно поступало 36 млн т эолового материала, или 25.6% от общей поставки), можно было ожидать более высокие концентрации взвеси. Одна из возможных причин наблюдаемых низких концентраций взвеси в морской воде может быть связана с существенно более грубым гранулометрическим составом аэрозолей в этом регионе, что приводит к ускоренному осаждению значительных масс выпавших в море аэрозолей на дно. В целом, наблюдаемые в настоящее время концентрации взвеси в водах западного бассейна типичны для внутренних морей России, например для Белого моря [4].

2. Результаты микроскопических исследований. В процессе микроскопических исследований было установлено, что в составе взвеси Аральского моря присутствуют микрочастицы различного генезиса — различные биогенные компоненты, обломочные зерна терригенных минералов и гли-

Таблица 2. Концентрация взвеси и химических элементов во взвеси Аральского моря в октябре 2012 г.

№ п/п	Станция	Горизонт, м	Концентрация взвеси, мг/л	%										мкг/г											
				Fe	Na	Mg	Al	Ca	Ti	Mn	Cu	Ni	Co	Cr	Be	Mo	W	V	Zr	Nb	Ta	Tl	Pb	Th	U
1	a1	0	0.74	1.44	0.60	1.00	4.80	2	0.28	0.10	89	—	16	170	1	9	4.60	46	123	15.8	0.70	0.27	56	11.3	3.60
2	a1	0	0.68	1.00	2.00	1.60	4.80	2	0.20	0.094	52	32	11	57	1.40	6.40	3.50	37	175	16.8	0.76	0.73	23	15.4	3
3	a1	10	0.67	0.95	0.85	1.00	5.40	2.50	0.21	0.01	52	33	11	51	1.80	5.50	11.3	40	133	0	3.30	0.30	21	7	3.70
4	a1	18	0.7	0.65	0.8	0.92	4.20	2.60	0.10	0.103	57	108	12	62	1	25	3.50	21	58	8.80	0.69	0.31	48	5.40	4.90
5	a2	0	0.82	0.50	3.20	1.50	2.50	1.70	0.11	0.087	44	75	8	47	1	5	2.70	21	75	9.50	0.32	0.24	19	4.90	2.90
6	a2	0	0.57	0.70	1.00	0.90	4.10	1.80	0.10	0.098	50	90	11	51	1.30	5.50	2.60	26	52	9.60	0.56	0.53	52	2.10	4.20
7	a2	0	0.65	0.50	1.40	0.83	3.80	4.20	0.09	0.088	52	68	10	56	1.20	5.40	3.20	17	50	8.60	0.59	0.31	42	5.50	3.10
8	a2	10	0.65	0.90	1.35	1.10	5	1.60	0.18	0.091	60	40	18	60	1.10	7.20	3.70	40	115	10.5	0.46	1.14	35	3.80	3.40
9	a2	20	0.36	0.67	1.40	1.20	7	2	0.09	0.16	120	167	17	98	3.10	23.4	4.20	23	54	10.8	0.89	1.10	75	1	5.80
10	a2	30	0.9	0.50	1.70	0.95	2.20	1.60	0.08	0.16	64	88	9	31	0.80	24.5	2.20	17	34	5.50	0.36	0.11	36	0.80	3.80
11	a2	35	1	0.72	0.50	0.94	2.10	1.80	0.07	0.055	95	81	23	48	0.70	145	2.50	20	45	6	0.45	0.30	72	0.60	4
12	a2	38	0.77	0.67	1	1.25	2.10	1.45	0.07	0.07	105	100	19	47	0.80	78	2.20	20	32	5.20	0.42	0.13	71	0.60	5.60
13	a3	0	1.14	3.06	0.32	0.63	2.20	1.50	0.14	0.063	30	30	6	38	0.60	3.80	1.80	27	62	6.70	0.28	0.09	33	2.90	2.30
14	a3	0	0.29	1.10	1.3	1.10	8.80	2.60	0.19	0.29	110	170	22	85	—	9.50	5.50	28	88	18	1.30	1.38	100	5.20	5.20
15	a4	0	0.83	0.78	0.83	1.20	3.90	1.70	0.13	0.081	41	36	8	46	0.90	5.20	2.90	28	133	11.2	0.54	0.24	22	7.10	10.7
16	a6	0	0.2	1.48	4.9	3.10	—	3	0.42	0.26	—	80	31	120	3.80	2.40	10.50	45	320	31	1.60	1.00	103	10.5	12

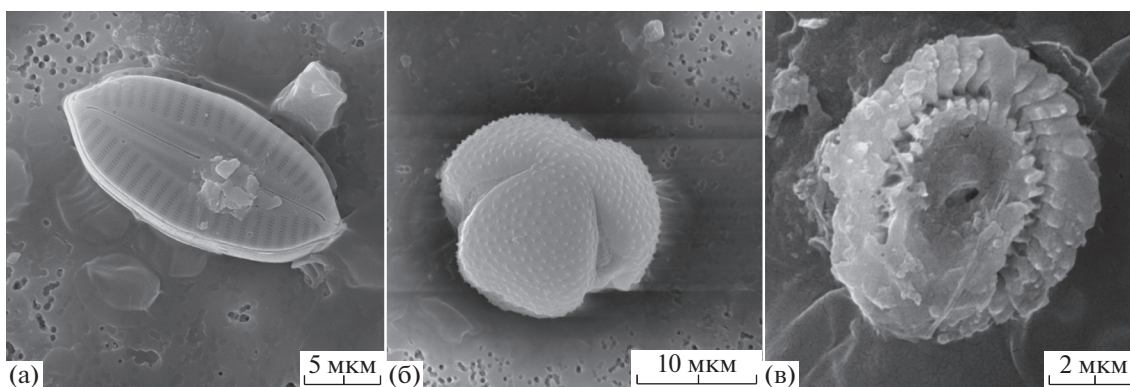


Рис. 3. Микрочастицы взвеси Аральского моря биогенного происхождения. (а) – Опаловый панцирь диатомовой водоросли *Navicula palpebrahois* var. *minor*, (б) – пыльцевое зерно растения семейства сложноцветных (*Asteraceae*), (в) – кокколит.

нистые агрегаты, а также кристаллы аутигенных (хемогенных) минералов.

Биогенные компоненты представлены опаловыми ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) панцирями пеннатных и центральных диатомей различной сохранности (рис. 3а), частицами аттрита, пыльцевыми зернами растений семейства сложноцветных (*Asteraceae*) (рис. 3б), единичными кокколитами карбонатного состава (рис. 3в). Панцири диатомей принадлежат эвригалинным видам: *Nitzschia sigmaformis*, *Navicula palpebrahois* var. *Minor*, *Navicula radiosafallax*, *Actinocyclus ostonarius* и др. (определения к.б.н. Сапожникова Ф.В.).

Терригенные минералы представлены обломочными зёрнами кварца, полевых шпатов, амфиболов и пироксенов, а также литокластами карбонатных пород. Кварц (рис. 4а) является наиболее распространенным минералом взвеси в изученных нами участках Аральского моря. Он встречается как в поверхностных, так и в придонных горизонтах в виде обломочных зёрен размером до 30×40 мкм неправильной, изометричной, оскольчатой формы, иногда с раковистым изломом и характерными выбоинами, наличие которых позволяет предположить эоловый характер переноса данных зёрен. Минералы группы полевых шпатов (как плагиоклазы, так и калиевые полевые шпаты (рис. 4б) встречаются чаще во взвеси из поверхностных горизонтов в виде зёрен размером до 20×30 мкм неправильной, угловатой формы, иногда с корродированной внешней поверхностью. Амфиболы присутствуют во взвеси в виде зёрен размером до 30×40 мкм удлиненно-призматической и призматической формы со ступенчатыми сколами по плоскостям спайности. Пироксены отмечены в виде зёрен размером 20×50 мкм удлиненно-вытянутой, иногда столбчатой формы с неровными зубчатыми окончаниями, в микрорельефе поверхности которых отчетливо выделяются плоскости спайности.

Во взвеси также присутствуют глинистые микроагрегаты неправильной формы, размер которых достигает 50×80 мкм. Они состоят из глинистых чешуек неправильной формы и содержат обломки биогенного происхождения в виде фрагментов опаловых панцирей диатомей разного размера и формы (рис. 4а). Данные по изучению состава глинистых минералов донных осадков Аральского моря [9, 10] позволяют предположить наличие в глинистых агрегатах взвеси таких минералов, как гидрослюда, каолинит, хлорит, монтмориллонит и смешанно-слоистые минералы типа монтмориллонит-гидрослюда.

В исследованных образцах взвеси Аральского моря были обнаружены кристаллы и кристаллические агрегаты аутигенных (хемогенных) минералов, таких как гипс ($\text{Ca}[\text{SO}_4]2\text{H}_2\text{O}$), целестин (SrSO_4) и стронцианит (SrCO_3). Первоначально кристаллы гипса были обнаружены методом оптической микроскопии непосредственно в пробах нефильтрованной морской воды. Кристаллы гипса представлены отдельными идиоморфными кристаллами ромбовидной и удлиненно-призматической формы (рис. 5а), обломками кристаллов, кристаллическими агрегатами сложной формы, а также двойниками типа “ласточкин хвост” длиной от первых микрон до 100 мкм (рис. 5б). Целые неповрежденные кристаллы и их агрегаты, возможно, образовались в результате хемогенной садки, тогда как обломки кристаллов, скорее всего, являются продуктом эолового переноса из прибрежных районов моря.

Целестин присутствует во взвеси в виде сростков кристаллов розетковидной и радиально-лучистой формы размером до 20 мкм (рис. 5в). Стронцианит (SrCO_3) образует редкие кристаллические агрегаты сноповидной формы (до 15 мкм в длину), состоящие из тонких шестоватых кристаллов (рис. 5а), содержащих примесь кальция (до 1.4%).

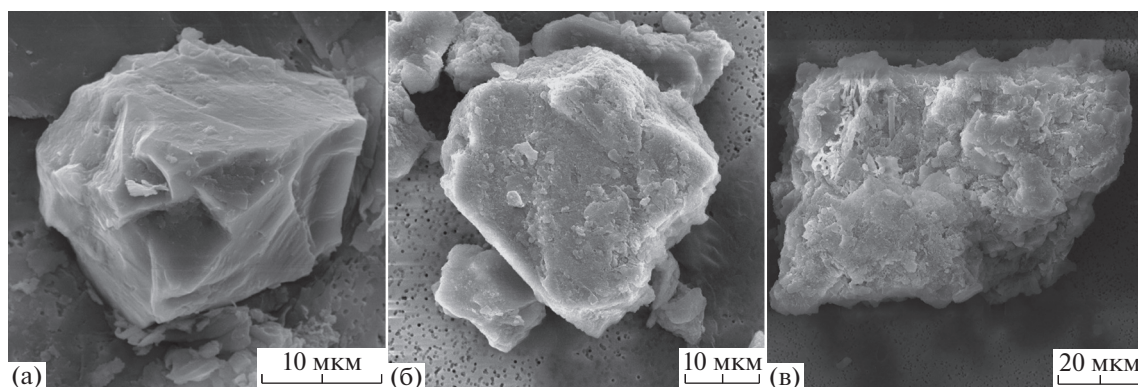


Рис. 4. Микрочастицы взвеси Аральского моря терригенного происхождения (а) – Обломочное зерно кварца, (б) – обломочное зерно калиевого полевого шпата, (в) – полиминеральный агрегат глинистых частиц, содержащий обломки панцирей диатомей.

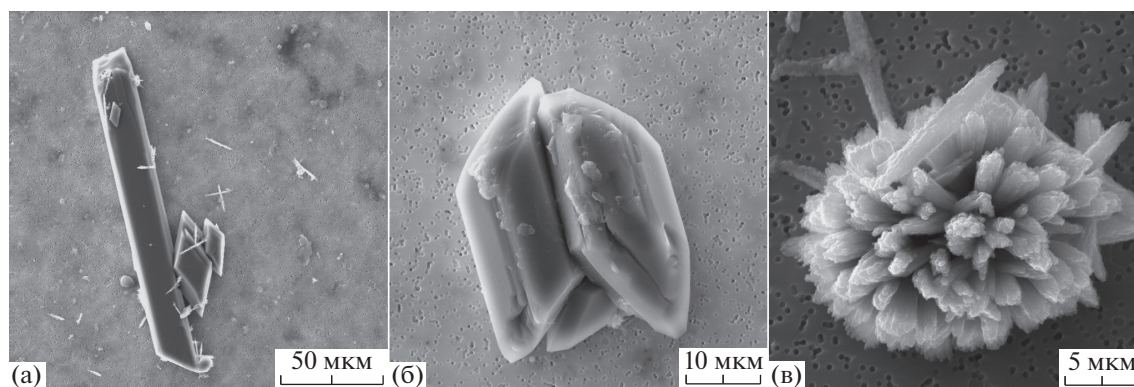


Рис. 5. Кристаллы хемогенных минералов. (а) – Кристаллы гипса удлиненно-призматической и ромбовидной формы, а также кристаллические агрегаты стронцианита, (б) – двойник гипса “ласточкин хвост”, (в) – кристаллический агрегат целестина сложной формы.

Гипс. Идиоморфные кристаллы гипса и их агрегаты возможно образовывались в поверхностном слое воды в результате хемогенной садки, тогда как обломки кристаллов скорее всего являются продуктом эолового переноса из прибрежных районов моря [6]. Данные по изучению хемогенных минералов в донных осадках Аральского моря подтверждают активную садку минералов из групп карбонатов и сульфатов, в том числе и гипса, в тех же точках, что и изученные пробы взвеси, например, на ст. А2 [3].

Стронцианит. По данным Батурина с соавторами [1], стронцианит является одним из минералов, входящих в состав солевого осадка, являющегося конечным продуктом усыхающей аральской воды.

Результаты микроскопического изучения поликомпонентного состава взвеси подтверждают, что микрочастицы в донные осадки Аральского моря поступают из различных источников – в процессе эолового переноса с окружающих

участков суши, за счет абразии дна и берегов моря, в процессе биогенного осаждения, а также в результате хемогенного (аутигенного) минералообразования, которое интенсивно происходит не только в донных осадках Аральского моря, но и непосредственно в водной толще.

3. Элементный состав взвеси Аральского моря. Данные о содержании во взвеси 22-х химических элементов представлены в табл. 2 и 3 и на рис. 6. Отдельно показаны диапазоны колебаний и средние содержания для верхнего 10-метрового слоя вод и для глубинных вод от 18 до 38 м.

Как было упомянуто выше, на горизонтах от 18 м и глубже почти отсутствует растворенный кислород и возрастает концентрация сероводорода. Рассмотрение и сопоставление средних содержаний макро- и микроэлементов во взвеси Арала с осадочными породами (глины и сланцы по [2]) и донными осадками современного Аральского моря [1] позволяют прийти к следующим заключениям.

Таблица 3. Средние содержания химических элементов во взвеси верхнего (0–10 м) и придонного (18–38 м) слоев воды глубоководной впадины Аральского моря в сравнении с их кларками в глинах/сланцах [2] и донных осадках современного моря в центральном бассейне (глубина 7 м) и во впадине [1]

Элемент		Взвесь Арала		Глины и сланцы	Донные осадки Арала	
		0–10 м	18–38 м		7 м	впадина
Al	%	2.2–8.8 ср. 4.53	2.1–7.0 ср. 4.1	8.86	3.76	2.81
Fe	%	0.5–3.06 ср. 1.13	0.5–0.9 ср. 0.69	4.71	1.12	1.54
Ca	%	1.5–4.2 ср. 2.24	1.45–2.6 ср. 1.7	2.21	10.72	10.36
Na	%	0.32–4.9 ср. 1.6	0.5–1.7 ср. 1.2	1.65	1.8	1.98
Mg	%	0.63–3.1 ср. 1.27	0.94–1.25 ср. 1.09	1.02	4.53	7.05
Ti	%	0.09–0.28 ср. 0.19	0.07–0.18 ср. 0.1	0.51	0.186	0.108
Mn	%	0.01–0.29 ср. 0.115	0.05–0.16 ср. 0.12	0.097	0.023	0.02
Cu	мкг/г	30–100 ср. 58	64–120 ср. 88	36	14.2	15
Ni	мкг/г	32–170 ср. 65	40–167 ср. 95	47	23.3	22.5
Co	мкг/г	8–31 ср. 14	9–23 ср. 17	19	7.6	6.3
Cr	мкг/г	38–170 ср. 71	31–98 ср. 57	76	37.2	29.6
Be	мкг/г	0.6–3.8 ср. 1.4	0.7–31 ср. 1.5	2.8	1.1	0.45
Mo	мкг/г	2.4–9.5 ср. 5.9	23.4–145 ср. 59.2	1.6	2.7	51.5
W	мкг/г	1.8–10.5 ср. 4.7	2.2–4.2 ср. 3.0	2.6	0.9	0.7
V	мкг/г	17–46 ср. 32	17–40 ср. 24	120	55	51
Zr	мкг/г	50–320 ср. 120	32–115 ср. 56	190	55	25
Nb	мкг/г	6.7–31 ср. 13.8	5.2–10.8 ср. 7.6	11	5.6	2.5
Ta	мкг/г	0.28–3.3 ср. 0.9	0.36–0.89 ср. 0.52	1.4	0.36	0.19
Tl	мкг/г	0.09–1.38 ср. 0.56	0.11–1.14 ср. 0.56	1.3	–	–
Pb	мкг/г	19–103 ср. 46	36–75 ср. 60	14	10.1	7.1
Th	мкг/г	2.1–15.4 ср. 6.9	0.6–3.8 ср. 1.4	10	4.8	2.2
U	мкг/г	2.3–12 ср. 5.4	3.4–5.8 ср. 4.5	4.5	3.1	10.1

Аральская взвесь обеднена по отношению к глинам/сланцам терригенными Al, Fe, Ti, Mg и немного обогащена Na и Mn. Содержание Ca во взвеси из слоя 0–10 м практически совпадает с кларком глин и сланцев (2.24% против 2.21%), а взвесь из сероводородных вод немного обеднена этим элементом (1.7%) (табл. 3). Данные о содержаниях аморфного (биогенного) кремнезема и S_{org} во взвеси, к сожалению, отсутствуют. Никакой информации об их высоких содержаниях ни во взвеси, ни в донных осадках Аральского моря в литературе найдено не было. Следует, однако, помнить, что представленные выше результаты микроскопических исследований показали довольно частую встречаемость во взвеси опаловых панцирей диатомей.

Ранее Хрусталевым [9, 10] было установлено, что вода Аральского моря сильно пересыщена карбонатом кальция (в открытом море пересыщение достигало 130–150%), что приводило к по-

всеместному образованию хемогенного $CaCO_3$ (и $MgCO_3$). Этот автор отмечал, что аральская взвесь обеднена органическим веществом, но отличается высокой карбонатностью. Наши данные (табл. 2 и 3) не дают оснований считать, что в настоящее время аральская взвесь является высоко карбонатной.

Таким образом, почти кларковые содержания во взвеси Ca (Mg), отсутствие данных о содержании аморфного кремнезема и ОВ не позволяют определенно ответить на вопрос о том, за счет каких компонентов аральская взвесь оказывается обедненной литогенными элементами – Al, Fe, Mg и Ti.

Донные осадки глубоководной впадины в результате усыхания моря резко изменили состав по сравнению с полноводным периодом. Если ранее макроэлементный состав осадков основной акватории был близок к составу речной взвеси, а осад-

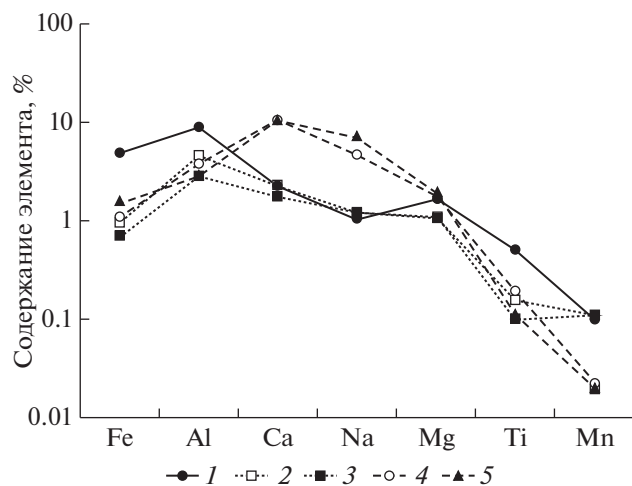


Рис. 6. Сравнение макроэлементного состава взвеси Аральского моря с составом осадочных пород и современных донных осадков моря (%). 1 — глины, сланцы [2], 2 — взвесь (0–10 м), 3 — взвесь (18–38 м), 4 — донные осадки с глубины 7 м. [1]; 5 — донные осадки впадины [1].

ки западной впадины были беднее Al, Ca, Mn и P, но богаче S и Na в 2–3 раза по отношению к кларкам глин и сланцев, то в настоящее время в осадках впадины снизились содержания Si, Al, Ti, Fe, K и Mn в 1.5–2.0 раза и увеличились содержания Ca, Mg, Na, S, P и $C_{орг}$ также в 1.5–2.0 раза III.

Сравним теперь средние содержания макроэлементов во взвеси с их содержаниями в донных осадках Аральского моря. Пробы были отобраны в 2010 г. в прибрежных и мелководных областях моря с глубин 2 м и 7 м и в колонке глубоководного осадка (около 30 см) со дна глубоководной впадины в 2004 г. (табл. 3, рис. 6). Данные свидетельствуют о том, что взвесь существенно беднее донных осадков Ca, Na, Mg Fe до 1.5 раз и обогащена Mn в 5–6 раз.

Если сравнивать поверхностную и придонную взвесь с осадками зараженной сероводородом впадины, то выясняется, что почти ни один из рассматриваемых макроэлементов, за исключением марганца и слегка алюминия, не обогащает взвесь по отношению к осадкам.

Полностью отличаются по химическому составу и от взвеси, и от донных осадков впадины и с глубины 7 м соленосные отложения (глубина 2 м), осаждающиеся из относительно тонкого слоя прибрежных вод и состоящие преимущественно из гипса, стронцианита и мирабилита. Как отмечают авторы [1], эти отложения содержат 37.8% CaO, 18.2% общей серы и около 3% суммы оксидов Na, Mg и K, что составляет почти 100% при пересчете серы на SO_4 . Количество литогенных компонентов в этом материале составляет около 1%. Таким образом, на хорошо прогреваемых

мелководьях происходит прямая садка гипса, мирабилита и стронцианита прямо из воды, при этом роль взвешенного (терригенного) материала в формировании таких отложений оказывается в этих условиях малозначимой.

Большое преобладание в осадках Ca (в 4.5–6.3 раза) и Mg (в 2.9–5.8) раз по сравнению со взвесью указывает на то, что, по-видимому, состав донных осадков в глубоком море формируется как за счет процессов седиментации, так и за счет прямой садки гипса и других компонентов в процессе постоянного увеличения минерализации вод (относительно бедная Ca и Mg взвесь не может обеспечить наблюдаемое обогащение ими осадков). Высокие содержания во взвеси Mn по сравнению с донными осадками могут быть связаны, скорее всего, с особенностями геохимического поведения Mn в придонных водах и донных осадках зоны сероводородного заражения.

Этому вопросу посвящено довольно много публикаций [7, 8, 11–13 и др.]. Растворенный Mn^{2+} из восстановленного слоя диффундирует вверх и окисляется под воздействием микроорганизмов. Данные в табл. 1 показывают, что у самого дна на глубинах 35 и 38 м на ст. А 2 содержание $Mn_{взв}$ составляет 0.055–0.07%, а в переходном слое от сероводородных вод к кислородным содержание $Mn_{взв}$ увеличивается до 0.16%. Можно допустить, что эта обогащенная Mn взвесь поднимается вверх почти до поверхности (содержание $Mn_{взв}$ в слое 0–10 м на ст. А 2 равно 0.09–0.10%). Выпадающий на поверхность моря аэрозольный материал по содержанию Mn сопоставим с кларком глин/сланцев и, вероятно, не может быть причиной обогащения взвеси этим элементом.

Рассмотрим, как соотносятся между собой содержания во взвеси и донных осадках микроэлементов (рис. 7). Относительно глин и сланцев аральская взвесь в 1.5–2.5 раза обогащена Cu и Ni, в 3–4.7 раза Pb, в 2 раза W (взвесь из слоя 0–10 м) и особенно резко Mo — от 4.7 раз для поверхностной взвеси до в среднем почти в 35 раз для взвеси из зоны сероводородного заражения. Мало отличаются от кларков глин/сланцев содержания во взвеси Co, Nb, Th и U и заметно обеднена взвесь и поверхностная, и придонная Cr, Be, V, Zr, Ta.

Донные осадки моря полноводного бассейна по содержанию микроэлементов, как и макроэлементов, мало отличались от среднего состава взвесей рек мира и осадочных пород в целом [1]. Еще до начала усыхания моря в осадках глубоководной впадины происходило накопление (по сравнению с осадками основной акватории) Mo (15.5 мкг/г, т.е. в 10 раз) и относительно слабее — U, Pb, V и Sr. По состоянию на 2010 г. осадки основной акватории с глубины 7 м оказываются обедненными почти всеми элементами, за ис-

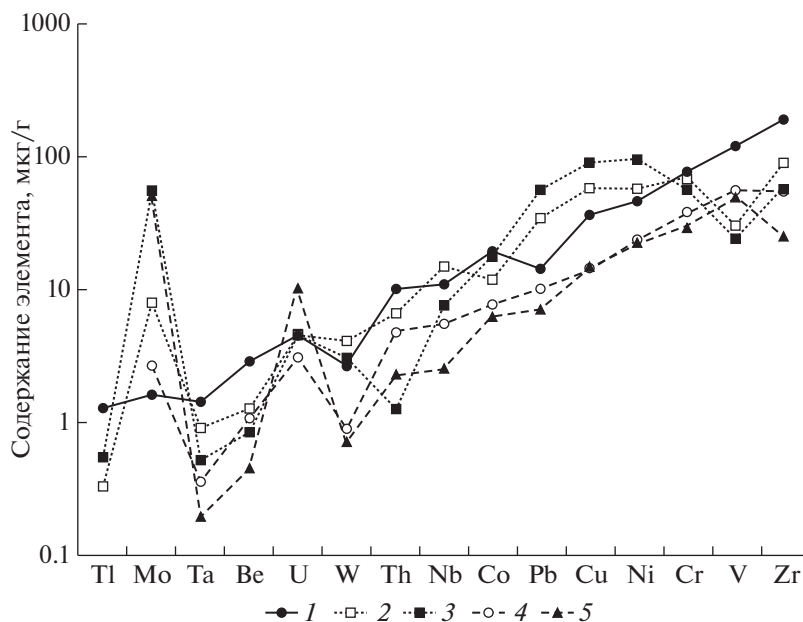


Рис. 7. Сравнение микроэлементного состава взвеси Аральского моря с составом осадочных пород и современных донных осадков моря. Обозначения см. на рис. 6.

ключением Mo, содержание которого увеличилось незначительно — с 1.6 до 2.7 мкг/г. В осадках глубоководной впадины резко возросло содержание Mo (до 51.5 мкг/г), также увеличились содержания U (до 10 мкг/г) и Sr (до 4527 мкг/г), а содержания прочих элементов остались неизменными или незначительно понизились.

Таким образом, можно сказать, что в процессе усыхания моря и накопления в донных осадках материала хемогенного происхождения (повышаются содержания кальция, серы, углерода органического и минерального) подавляющее большинство микроэлементов снижает свои содержания в донных осадках за счет разбавления этим материалом, за исключением Mo, U, Sr.

Сопоставление микроэлементного состава аральской взвеси и донных осадков с глубины 7 м и из глубоководной впадины показывает, что большинство микроэлементов во взвеси оказывается в более высоких содержаниях, чем в донных осадках (рис. 7). Из определявшихся нами в эту группу входят Pb, W, Cu, Zr, Nb, Ta (в 3–8 раз), Ni, Co, Cr, Be (в 1.2–4.2 раза). Торий обедняет придонную взвесь (в 3 раза) и во столько же раз обогащает поверхностную взвесь. То же можно сказать об уране, но обеднение придонной и обогащение поверхностной взвеси для этого элемента ниже (не более 1.5–2.0 раз). Только один металл — ванадий — содержится во взвеси примерно в 2 раза меньшем количестве, чем в донных осадках. Особенно выделяется Mo. Уже в поверхностной взвеси его содержание (в среднем 5.9 мкг/г) в несколько раз выше, чем в глинах/сланцах и дон-

ных осадках моря с глубины 7 м. В то же время, на глубинах более 18 м его содержания возрастают максимум до 145 мкг/г (в среднем по 5 пробам 59.2 мкг/г). Эти содержания Mo во взвеси весьма близки к его содержаниям в донных осадках впадины (в среднем 51.5 мкг/г). Интересно выяснить как разбиваются на группы микроэлементы в зависимости от величин отношений их во взвеси и донных осадках. Оказалось, что только 4 элемента — Mo, Pb, Cu и Ni характеризуются более высокими отношениями во взвеси из зоны сероводородного заражения к осадкам как с глубины 7 м, так и из впадины. Для всех остальных микроэлементов более высокие значения отношений типичны для взвеси из поверхностных вод. Если же сравнивать отдельно значения отношений элементов во взвеси к осадкам с глубины 7 м и из впадины, только для 2-х элементов — Mo и U — эти отношения меньше для впадины, для всех остальных микроэлементов отношения для впадины либо больше, либо не отличаются от отношений к осадкам с глубины 7 м.

Такие разбиения микроэлементов на группы представляются не случайными. Выделяются Mo, и лишь в слабо выраженной форме U, Pb, Cu и Ni, для которых сероводородное заражение вод может играть некоторое значение. Напомним, что после усыхания моря донные осадки впадины обогатились Mo, U и Sr (последний элемент во взвеси нами определен, к сожалению, не был).

В ряде статей [11–13], наряду с Mn, детально описывается поведение Mo в придонных зараженных сероводородом водах и донных осадках

отдельных бассейнов. Отмечается прямая зависимость между этими двумя элементами. Молибден удаляется из кислородных вод захватом оксидами Mn и Fe и органическим веществом и переходит в иловые воды при растворении MnO_2 в сероводородной среде. Подчеркивается зависимость кинетики и механизма осаждения Mo от солёности. Наши данные по взвеси из глубоководной впадины Арала никакой корреляции между ними не выявляют.

Для полноценного рассмотрения протекающих в бассейне Аральского моря геохимических процессов необходимы, помимо изученных проб взвеси, также пробы морской воды с разных глубин, донных осадков и иловых вод, получение которых в условиях проводившихся экспедиций оказалось невозможным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые после начала усыхания Аральского моря удалось получить и проанализировать ограниченное количество проб взвеси (16) из Западной глубоководной впадины. Основные выводы заключаются в следующем:

1) Воды впадины характеризуются низкой концентрацией взвешенного вещества — от 0.2 до 1.14 мг/л, в среднем около 0.7 мг/л.

2) Микроскопические исследования показали, что во взвеси присутствуют микрочастицы разного генезиса: обломочные зерна распространенных терригенных минералов и глинистые агрегаты, различные биогенные компоненты (опаловые панцири диатомовых, отдельные кокколиты, пыльца растений и др.), а также кристаллы аутигенных (хемогенных) минералов (гипс, целестин, стронцианит). Исследования проб нефильтрованной воды показало, что аутигенное минералообразование может происходить и непосредственно в водной толще.

3) Сравнение макроэлементного состава взвеси из морских вод с кларками глин и сланцев показало, что взвесь во всей толще вод обеднена литогенными Al, Fe, Ti, Mg и немного обогащена Na и Mn. Современные донные осадки впадины, по данным [1], заметно богаче кальцием (в 4–6 раз) и магнием (в 3–6 раз) по сравнению с взвесью. По-видимому, происходит прямая садка этих элементов в осадки из все более осолоняющихся вод за счет образования аутигенных минералов.

4) Если обратиться к содержаниям микроэлементов, то оказывается, что аральская взвесь немного обогащена Cu, Ni, Pb, W и резко Mo (от 3.7 раз в слое 0–10 м до 37 раз в придонных водах) по сравнению с их содержаниями в глинах/сланцах. Вероятно, наибольшее влияние на поведение Mo оказывают два фактора: сероводородное заражение и высокая минерализация вод.

Микроскопические и химические исследования и интерпретация данных выполнены при финансовой поддержке гранта РФФ № 14-27-00114—П.

Авторы благодарят к.б.н. Ф.В. Сапожникову за идентификацию эвригалинных видов диатомовых, В.А. Карлова за помощь в выполнении исследований под электронным микроскопом, руководителя работ на Аральском море д.г.н. П.О. Завьялова за поддержку данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батурин Г.Н., Завьялов П.О., Фридрих Я. Геохимия осадков современного Аральского бассейна // Океанология. 2015. Т. 55. № 2. С. 280–290.
2. Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах континентальной коры // Геохимия. 2003. № 7. С. 785–792.
3. Завьялов П.О. (ред.). Большое Аральское море в начале XXI века. М.: Наука, 2012. 232 с.
4. Кравчишина М.Д. Взвешенное вещество Белого моря и его гранулометрический состав. М.: Научный мир, 2009. 262 с.
5. Маккавеев П.Н., Гордеев В.В., Завьялов П.О. и др. Организация гидрохимических наблюдений на Аральском море 2012–2013 гг. // Водные ресурсы, 2017 (в печати).
6. Обстановки осадконакопления и фации. Рединг Х. (ред.). М.: Мир. Т. 1. 1990.
7. 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.
8. Розанов А.Г. Окислительно-восстановительная стратификация воды Черного моря // Океанология. 1995. Т. 35. № 4. С. 544–549.
9. Хрусталеv Ю.П. Закономерности осадконакопления во внутриконтинентальных морях аридной зоны. Л.: Наука, 1989. 262 с.
10. Хрусталеv Ю.П., Резников С.А., Туровский Д.С. Литология и геохимия донных осадков Аральского моря. Изд. РГУ. 1977. 159 с.
11. Kowalsky N., Dellwig O., Beck M., Grawe U. et al. Pelagic Mo concentration anomalies and the impact of sediment resuspension on the Mo budget in two tidal systems of the North Sea // Geochim. Cosmochim. Acta. 2013. V. 119. P. 198–211.
12. Pohl C., Loffler A., Hennings U. A sediment trap flux study for trace metals under seasonal aspects in the stratified Baltic Sea (Gotland Basin: 57°19.20' N 20°03.00' E) // Marine Chem. 2004. V. 84. P. 143–160.
13. Sundby B., Martinez P., Gobeil C. Comparative geochemistry of Cd, Re, U, and Mo in continental margin sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. P. 2485–2493.
14. The Aral Sea Environment The Handbook of Environmental Chemistry. V. 7 / Eds. Kostianoy A.G. et al. Springer, 2010. 335 p. doi 10.1007/978-3-540-88277-0

Features of the Elemental Composition of Suspended Matter of the Aral Sea in Modern Conditions

V. V. Gordeev, P. N. Makkaveev, L. E. Reykhard, A. I. Kochenkova

The first after the beginning of drying up in 1961 the Aral Sea data on the contents of 22 macro- and trace elements in marine suspended water are presented. Concentration of SPM is in narrow range – from 0.2 to 1.14 mg/L, in average near 0.7 mg/L (16 samples). Microscopic investigations have shown the existence in SPM of particles of different genesis. Among the biogenic particles were founded the opal frustules of diatoms, separate coccolites, pollen of vegetation and other. Terrigenous minerals were presented by the grains of quartz, feldspars, amfiboles, piroxenes, litoclastes of carbonated ores and clay aggregates. The crystalles of gyps, celestine and stroncianite were founded among the chemogenous minerals. Examination of unfiltered sea water under optical microscope has shown the existence of gyps crystals that pointed on autigenous mineral formation spontaneously in sea water column. 11 samples from 0–10 m layer (oxygenic waters) and 5 samples from horizons 18–38 m (hydrogen sylfide waters) were determined by ICP-MS method (Agilent 7500). The Aral SPM was impoverished relatively the Clark contents in clays/shales by lithogenic Fe, Al, Ti, Mg, and a little enriched by Na and Mn. Comparison between SPM and bottom sediments demonstrated impoverishing of SPM by Ca, Mg, Fe, Na and enriched by Mn. Relatively to clays/shales the Aral SPM from oxygenated waters is enriched by Cu, Ni, Mo, Pb, W (in 1.5–4.0 times) and the contents of Cr, Be, V, Zr, Ta in SPM are lower in the whole water column. Only Mo is sharply enriched near bottom SPM (almost in 37 times), that is explained by two reasons: by H₂S contamination and extremely high concentration of sea salts in waters.