

УДК 551.35

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЯДА РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СОВРЕМЕННЫХ ДОННЫХ ОСАДКАХ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

© 2016 г. А. В. Маслов¹, Н. В. Козина², А. А. Кловиткин²,
А. Н. Новигатский², А. С. Филиппов², В. П. Шевченко²

¹Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург

²Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва

e-mail: maslov@igg.uran.ru, vshevch@ocean.ru

Поступила в редакцию 19.01.2015 г.

Рассмотрены результаты исследования характера распределения ряда редких и рассеянных элементов в современных донных осадках Каспийского моря на основе коллекции проб, собранной в 35-, 39- и 41-м рейсах НИС “Рифт” и рейсе НИС “Никифор Шуреков” в 2013 г. Установлено, что содержания Zr, Hf, Th, V, Cr, Co, Ni, Cu, Sr и Ba в осадках различных районов Каспия по сравнению с волжской взвесью и твердым стоком рек, стекающих в Каспий с Кавказа, в той или иной мере трансформированы. Сопоставление геохимических особенностей современных донных осадков дельты Волги и различных осадочных подсистем Каспия с составом средних архейских гранитов, палеозойских и мезо-кайнозойских базальтов, которые можно рассматривать как “геохимические образы” таких источников кластики, как цоколь Восточно-Европейской платформы, Урал и Кавказ, показало, что ни один из перечисленных объектов не являлся доминирующей областью питания для всех подсистем Каспия. В то же время сходство осадков Северного, Среднего и Южного Каспия, как и дельты Волги, с постархейскими австралийскими глинистыми сланцами (PAAS), в том числе и по спектрам редкоземельных элементов (РЗЭ), предполагает существенный вклад в формирование их геохимического облика волжского стока. Роль кластики, в том числе и тонкозернистой, поступающей в Каспий с горных сооружений Кавказа и Эльбурса, уже недалеко от побережий оказывается весьма небольшой, что в значительной мере определяется как влиянием маргинального фильтра, так и крупномасштабными круговоротами течений.

DOI: 10.7868/S0030157416030151

Исследованию процессов накопления современных осадков Каспийского моря посвящены работы Н.И. Андрусова, А.Д. Архангельского, Н.М. Страхова, М.В. Кленовой, С.В. Бруевича, В.П. Батурина, Е.К. Копыловой, Н.М. Арутюновой, В.Ф. Соловьева, А.С. Пахомовой, Т.И. Горшковой, И.А. Алексиной, Л.И. Лебедева, Л.С. Кулаковой, Е.Г. Маева, П.Н. Куприна, С.А. Брусиловского, Ю.Н. Гурского, Д.С. Туровского, О.К. Бордовского, Д.Е. Гершановича, Ю.П. Хрусталева и многих др. В последние годы интерес к изучению Каспия растет благодаря началу, по инициативе академика А.П. Лисицына, системных работ по созданию его 4-D модели [6 и др.].

Водосбор Каспия включает Уральскую складчатую систему, Русскую плиту, Большой и Малый Кавказ, Эльбурс, Загрос и Копет-Даг, а также пустыни Западной Туркмении и Казахстана. Урал — это питающая провинция, сложенная магматическими, вулканогенно-осадочными и осадочными комплексами верхнего докембрия и палеозоя; существенную роль среди последних играют породы основного состава [17]. Чехол Русской плат-

формы образован осадочными породами девона, карбона, перми, юры и мела [11]. В пределах Большого Кавказа обнажены мезо-кайнозойские осадочные и эффузивные образования, а также палеозойские метаморфические и магматические породы [3]. На Малом Кавказе развиты эффузивные, вулканогенно-осадочные и осадочные образования, прорванные гипербазитами и гранитоидами [4]. Северный фланг Эльбурса представлен в основном мезозойскими осадочными породами и кайнозойскими вулканитами, а на территории Копет-Дага преобладают осадочные образования [22].

Гористая суша в пределах каспийского водосбора занимает ~15% и поставляет ~77% взвешенного материала [4, 15]. Ежегодно Каспий получает от ~118 [7] до ~129 млн. т [15] взвеси¹ и существенное количество золотого материала [18].

Разнообразие водосбора в значительной мере затрудняет оценку вклада каждой из указанных питающих провинций в формирование совре-

¹ Это оценки величины твердого стока, сделанные до зарегулирования стока Волги в 1950-х гг. [4].

менных донных осадков Каспийского моря. По данным [19, 24], в аллювии низовьев Волги присутствуют детритовые цирконы с позднеархейскими, раннепротерозойскими, среднерифейскими, кембрийско-среднедевонскими и позднекарбонато-триасовыми U-Pb-изотопными возрастами. Состав тяжелой фракции аллювия указывает на распространение в областях размыва парапород, основных гнейсов и ультрамафитов [2, 10]. Таким образом, волжская взвесь – это смесь продуктов размыва кристаллического цоколя платформы, магматических образований Урала и валдайских гляциальных отложений.

Каспийское море рассматривается как три подсистемы накопления кластики: Северный, Средний и Южный Каспий. Северный Каспий – зона аккумуляции и транзита выносов Волги и Урала. Средний и Южный Каспий – крупные седиментационные ванны, в которые обломочный материал (мелкий алеврит и алевро-пелит) поступает с Русской плиты и прилегающих горных сооружений [4, 5].

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования распределения ряда редких и рассеянных, в том числе редкоземельных элементов (РЗЭ), в современных донных осадках Каспийского моря использованы пробы, отобранные дночерпателем в 35-, 39- и 41-м рейсах НИС “Рифт” и рейсе НИС “Никифор Шуреков” в 2013 г. (табл. 1); учтены также данные [8, 14].

Рентгеноструктурный анализ проб проведен П.В. Хворовым в ИМин УрО РАН (г. Миасс) на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 (Cu-анод, графитовый монохроматор). Расчет содержаний различных фаз (табл. 2) выполнен методом Ритвельда без учета присутствия рентгеноаморфной фазы в программном обеспечении SIROQUANT V-4.0. Основными компонентами современных донных осадков являются кварц (14–54%), плагиоклаз (9–22%), калиевые полевые шпаты (5–15%), кальцит (6–55%) и слюда (12–17%). На долю хлорита приходится от 2 до 6%, а такие фазы как гипс, каолинит и галит присутствуют в количестве менее 1–2%.

Валовый химический состав проб (табл. 3) установлен методом “мокрой химии” в ИМин УрО РАН (аналитик – М.Н. Маляренко). Определение содержаний редких и рассеянных элементов (табл. 4) проведено в ИГГ УрО РАН (аналитики – Д.В. Киселева, Н.Н. Адамович, Н.В. Чердниченко, О.А. Березикова и Л.К. Дерюгина) с помощью масс-спектрометра ELAN 9000 по методике [9]. Точность анализа зависела от концентрации конкретного элемента и составляла от 3 до 20–50 отн. % (для очень низких, на уровне предела обнаружения, содержаний).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные пороодообразующие компоненты. Содержание SiO_2 в осадках дельты р. Волга составляет, по имеющимся в нашем распоряжении пробам, 55–59%. В.Н. Свальнов с соавторами [14] приводит более широкий интервал значений – 62–81%. По данным [12], содержание SiO_2 во взвеси Волги достигает ~65%; во взвеси рек Урала и Сулака количество SiO_2 составляет ~60 и 64%. В Северном Каспии средняя величина SiO_2 равна ~54%. Для Среднего Каспия значение $\text{SiO}_{2\text{ср}}$ еще ниже (~46%), а в Южном Каспии данный параметр не достигает и 34%. С севера на юг происходит также заметное снижение среднего содержания TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и K_2O , и, напротив, рост средних концентраций FeO , MgO , Na_2O и особенно CaO (от 3.7 до ~17%). Среднее значение в осадках $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ от дельты Волги к Южному Каспию умеренно растет, а величины $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ ощутимо снижаются. Содержание Na_2O в волжской взвеси ~0.9%, а во взвеси р. Урала ~1% [12], в то же время в пробе Якорь-2 – 0.92%. В пробах 4101, МФ-2 и МФ-6, отобранных в Северном Каспии, концентрация Na_2O составляет 1.66, 1.68 и 1.20%.

Редкие и рассеянные элементы². Для дельты Волги и Северного Каспия в нашем распоряжении имеется ограниченное количество данных, поэтому далее речь пойдет в основном о распределении указанных элементов в современных донных осадках Среднего и Южного Каспия в сопоставлении с их содержанием в PAAS (постархейский средний австралийский глинистый сланец [16]) и во взвеси рек Волги, Урала, Самура, Сулака и Куры.

По данным [12, 13], в волжской взвеси содержание V, Cr, Co, Zr, Ba и Th составляет от 0.61 до $0.85 \times \text{PAAS}$, количество Sr, Hf и Ni практически сопоставимо (0.89 – $0.98 \times \text{PAAS}$), а меди – примерно в 1.5 раза выше. Для взвеси р. Урала картина несколько иная – сходная с PAAS концентрация присуща Cu, Sr, Zr и Hf, в той или иной мере выше содержание Cr ($1.44 \times \text{PAAS}$) и Ni ($1.35 \times \text{PAAS}$), тогда как количество V, Co, Ba и Th составляет менее 70% от их количества в PAAS.

Относительно волжской взвеси осадки Северного Каспия характеризуются заметно более высоким средним содержанием Sr, Zr, Hf и Cr (соответственно, в 2.8, 2.2, 1.5 и 1.6 раза). Средние концентрации Ba, Th, V, Co, Ni и Cu, напротив, составляют всего от 30 (Cu) до 80% (Th и Co) от их концентрации во взвеси р. Волги (рис. 1). По

² В данном разделе мы рассматриваем только те элементы, сведения о содержаниях которых в речной взвеси Волги, Урала и ряда рек, впадающих в Каспийское море с запада приведены в публикации [12].

Таблица 1. Краткое литологическое описание исследованных проб современных донных осадков Каспийского моря

№ станции	Координаты, с.ш., в.д.	Глубина, м	Интервал, см	Краткое литологическое описание
Дельта р. Волга				
4100	40°16.463' 51°42.470'	8	0–3	Песок средне-мелкозернистый, встречаются прослой алеврито-пелитового или коричнево-черного цвета, плотного на ощупь (спрессованные линзы). В осадке встречены целые створки раковин (2–4 см) и битый ракушняк
Якорь-2	45°22.569' 47°46.812'			Взвешенный материал (отобрали поверхностный горизонт воды и профильтровали)
Северный Каспий				
МФ-2	45°00.389' 47°43.394'	5	0–8	Тонкий пелитовый ил серого цвета. Верхние 0.5 см представлены окисленным слоем рыжего цвета. С 5 см появляются обломки раковин (<5% от общей массы). Осадок пахнет сероводородом
МФ-6	44°44.290' 47°55.704'	7.5	0–5	Ракушняк (целые створки раковин и битый) с примесью песчано-алеврито-пелитового ила серого цвета (~10–15%).
4101	44°02.659' 47°43.765'	9	0–3	Алеврито-песчаный ил серо-черного цвета. В осадке присутствует примесь целых створок раковин (0.5–2 см) и битой ракуши
Средний Каспий				
3508	42°03.041' 48°52.665'	410	0–5	Верхний слой (0.3 мм) представлен битой ракушей (привнесено сверху). Остальной осадок – это глинистый ил серого (серо-коричневого) цвета, вязкий на ощупь
4106	41°32.475' 50°34.665'	690	0–5	Тонкий пелитовый ил серого цвета, вязкий на ощупь. Верхние 0.5 см – наилок черного цвета, тонкий ил
4120	42°40.496' 50°29.703'	255	0–5	Верхний слой (0.1 см) наилок черного цвета, следующий слой – (~3 см) алеврито-песчаный осадок с небольшой примесью глинистого ила серо-зеленого цвета. В этом слое присутствует примесь ракуши и остракод (~10%). Нижний слой пелитовый ил серого цвета, вязкий на ощупь
3904	42°43.635' 49°17.506'	424	0–5	Пелитовый или пластичный (вязкий на ощупь) серо-голубого цвета. Верхний слой (0.2 см) – разжиженный пелит серо-зеленого цвета с редкой ракушей (0.1–0.2 мм) и остракодами
3907	42°12.026' 49°38.556'	720	0–5	Верхняя часть (0.2 см) черный (органика) пелитовый ил, далее – 0.2 см окисленный слой (зелено-рыжего цвета), далее – 0.2 см серо-голубой пелитовый ил, остальная часть осадка представлена тонким пелитовым илом болотно-зеленого цвета. Осадок сильно обводнен. Пахнет сероводородом
3905	42°33.588' 48°52.351'	266	0–5	Пелитовый ил серо-голубого цвета, вязкий на ощупь. Верхний слой разжиженный зелено-рыжего цвета (окисленный) с остракодами и ракушей. В осадке присутствуют прослой гидротроилита

Таблица 1. Окончание

№ станции	Координаты, с.ш., в.д.	Глубина, м	Интервал, см	Краткое литологическое описание
3909	42°12.334' 51°34.345'	145	0–5	Верхний слой (0.5 см) серо-зеленого цвета, тонкий пелитовый ил (сильно обводненный) с примесью ракуши, остракод (в небольших количествах), присутствуют небольшие черные пятна гидротроилита. Остальной осадок представлен тонким глинистым илом светло-серого цвета с небольшой примесью ракуши. В нижней части осадок намного более плотный (менее насыщен влагой)
3908	42°00.619' 50°57.480'	450	0–5	Тонкий пелитовый ил серого цвета с обильными прослоями гидротроилита, вязкий на ощупь. Присутствует слабый запах сероводорода
4109	40°16.463' 51°42.470'	100	0–5	Пелитовый ил серого цвета, вязкий на ощупь. Верхние 0.5 см – наилок черного цвета, тонкий ил
3919	41°16.126' 51°11.280'	420	0–5	Тонкий пелитовый ил серо-черного цвета с прослоями гидротроилита. Кроме этого, присутствуют большие пятна гидротроилита (микроконкреции)
Южный Каспий				
1333	38°24.964' 51°42.075'	104	0–3	Тонкий пелитовый ил желто-зеленого цвета с небольшими включениями остракод и обломков раковин (<1%)
1336	39°19.051' 52°20.415'	80	0–3	Тонкий пелитовый ил зелено-желтого цвета
1332	38°22.721' 51°33.551'	590	0–5	Тонкий пелитовый ил серого цвета с прослоями гидротроилита. Верхний слой 0–0.5 см – наилок хлопьевидный черно-серого цвета
1331	38°17.436' 50°45.844'	890	0–3	Осадок пахнет сероводородом. Тонкий пелитовый ил серо-черного цвета
3917	39°43.708' 51°03.915'	670	0–5	Верхний окисленный слой (рыжий) 0.3 см с черными прослоями. Осадок представлен тонким пелитовым илом серо-черного цвета (сильно насыщен водой), прослеживается много гидротроилитовых прослоев, присутствует небольшая примесь ракушняка. Пахнет сероводородом
3916	38°58.636' 50°44.383'	1000	0–5	Тонкий пелитовый ил серого цвета, однородная вязкая масса с черными гидротроилитовыми прослоями. Верхний слой (0.2 см) черного цвета сильно насыщен водой. Во всем осадке встречаются каверны (пустоты). Во всем осадке прослеживаются гидротроилитовые прослои, кроме этого, встречены гидротроилитовые пятна (микроконкреции). Осадок сильно пахнет сероводородом

сравнению со взвесью р. Терека осадки Северного Каспия содержат сопоставимое количество Ni. Концентрация Си в них ниже примерно в 3 раза, а содержание V составляет от ~60 до ~80% от со-

держания этого элемента во взвеси Терека. Несколько выше, но также заметно, варьирует в современных донных осадках Северного Каспия концентрация Со. Содержание Сг в пробе 4101

Таблица 2. Минеральный состав некоторых из исследованных проб, приближ. вес. %

Минерал	№ пробы							
	4109	3904	3909	4100	3916	МФ-6	1332	1336
Амфибол	—	—	<1	—	—	—	—	—
Кварц	24	31	26	49	54	40	18	14
Плагиоклаз	10	9	12	22	21	19	11	9
Калиевый полевой шпат	8	5	6	11	12	15	8	6
Кальцит	24	27	22	6	6	21	55	60
Арагонит	18	—	8	—	—	—	—	—
Доломит	2	2	5	2	3	2	1	4
Слюда	12	17	14	—	—	—	—	—
Слюда*	—	—	—	1	1	1	2	1
Хлорит	2	6	6	—	—	—	—	—
Хлорит**	—	—	—	3	2	1	1	1
Гипс	<1	1	1	—	—	1	1	1
Каолинит	—	—	—	1	1	1	2	2
Галит	—	—	—	—	—	—	1	1
Пирит	—	2	—	3	—	—	—	—
Цеолит***	—	—	—	1	—	1	1	1

* Слюда с дефицитом межслоевых катионов.

** Хлорит-смектит.

*** Диагностика проведена весьма условно в связи с крайне незначительным количеством фазы в пробе.

сопоставимо с содержанием данного элемента во взвеси Терека (~75 г/т), а в пробах МФ-2 и МФ-6 примерно в 2 и 3 раза выше.

В донных осадках Среднего Каспия только среднее содержание Sr заметно (почти в 3 раза) превышает его концентрацию в PAAS. Выше здесь и среднее содержание Ba ($1.2 \times$ PAAS); количество остальных элементов составляет менее 80% от их концентраций в PAAS. Реки Сулак и Самур, впадающие с запада в Средний Каспий, содержат в своей взвеси в полтора-два раза больше V, Sr, Co и Cu, чем это свойственно современным осадкам данной подсистемы. Нормирование средних содержаний перечисленных элементов в осадках Среднего Каспия на содержание их в волжской взвеси показывает, что в той или иной мере сопоставимыми количествами характеризуются Th, V, Co и Ni. Концентрации Zr, Hf, Sr и Cu составляют от 40 до 60% от содержания их в волжской взвеси, а Sr и Ba — почти в три и два раза выше.

Осадки Южного Каспия характеризуются более высокими по сравнению с PAAS средними концентрациями Ba и Sr (1.34 и $5.24 \times$ PAAS), практически сопоставимыми с PAAS величинами $Ni_{ср}$ и $Cu_{ср}$, тогда как большинство других из рассматриваемых нами элементов обладают средни-

ми концентрациями от $0.67 \times$ PAAS (V) до $0.33 \times$ PAAS (Zr). Во взвеси р. Куры содержание V в 1.5 раза больше, чем средняя концентрация данного элемента в осадках Южного Каспия. Для Cu это соотношение еще выше (196 и 49 г/т), тогда как концентрации Ni достаточно близки (60 и 54 г/т). Средние содержания V, Co и Ni в современных донных осадках Южного Каспия и волжской взвеси сопоставимы. Содержания Zr, Hf, Th, Sr и Cu составляют от 40 (Hf) до 70% (Th и Cu) от их концентрации в волжской взвеси, а Sr и Ba — в 6 и 2 раза выше.

Все это позволяет предполагать, что основная масса относительно крупной взвеси, приносимой в Каспий как с Кавказа, так и Волгой, и осаждающейся в прибрежной части моря, не оказывает решающей роли на формирование геохимического облика современных тонкозернистых донных осадков, в той или иной мере удаленных от береговых зон частей Каспийского моря.

Важно отметить, что как в Среднем, так и Южном Каспии между содержаниями в осадках V, Sr, Co, Ni, Cu, Zr, Hf, Th и концентрациями Al_2O_3 и K_2O наблюдается достаточно сильная положительная корреляция, тогда как взаимосвязь перечисленных микроэлементов с CaO (карбонатная

Таблица 3. Валовый химический состав современных донных осадков различных районов/подсистем Каспийского моря, мас. %

№ пробы	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	п.л.п	P ₂ O ₅	SO ₃ общ	SO ₃ сульфатн	Сульфидн	Сумма
4100	55.10	0.74	13.19	5.15	1.22	0.11	2.64	3.52	0.88	2.36	2.34	12.22	0.21	0.95	0.20	0.30	99.88
Якорь-2	59.10	0.73	11.80	4.04	1.08	0.12	2.30	3.80	0.92	2.28	1.54	11.50	0.24	0.41	0.32	<0.10	99.77
Северный Каспий																	
4101	57.68	0.69	10.63	3.39	1.35	0.11	1.94	7.15	1.66	2.28	0.88	10.76	0.17	1.98	0.97	0.40	99.66
МФ-6	44.19	0.76	7.29	2.37	0.80	0.09	2.09	15.37	1.68	1.48	1.18	21.44	0.19	1.59	0.58	0.40	99.51
МФ-2	60.85	0.56	7.36	2.47	0.59	0.08	1.48	9.25	1.20	1.64	0.76	12.38	0.14	1.19	0.80	0.16	99.56
Средний Каспий																	
3508	60.64	0.71	11.92	3.23	1.20	0.07	2.25	6.31	2.04	2.15	0.84	8.64	0.16	0.15	<0.10	<0.10	100.16
4106	45.04	0.62	13.43	4.47	1.19	0.13	3.02	5.78	2.89	2.32	2.06	18.88	0.20	2.73	<0.10	<0.10	100.03
4120	47.22	0.40	8.95	2.16	0.90	0.04	2.40	15.22	2.08	2.04	0.78	17.26	0.15	0.53	0.50	<0.10	100.10
3904	43.90	0.54	11.52	3.20	1.40	0.08	2.76	13.97	1.76	2.22	1.12	16.74	0.18	1.54	0.48	0.42	99.87
3907	47.37	0.57	13.22	4.28	0.98	0.08	2.82	4.68	2.66	2.20	1.94	18.78	0.12	2.83	0.38	0.98	100.08
3905	56.15	0.71	13.87	4.05	1.44	0.09	3.00	5.44	1.50	2.48	1.00	9.50	0.15	0.47	0.30	<0.10	99.68
3909	42.48	0.52	10.74	3.56	1.22	0.05	2.74	15.94	1.70	1.96	0.72	17.76	0.18	0.56	0.49	<0.10	100.06
3908	45.13	0.59	12.84	4.65	1.41	0.15	2.90	6.54	2.72	2.16	1.60	19.22	0.17	1.46	<0.10	0.20	100.08
3919	42.61	0.52	11.53	3.50	1.47	0.14	2.98	7.46	3.32	1.94	2.06	21.78	0.28	2.54	<0.10	0.35	99.61
4109	31.86	0.39	7.96	2.02	0.83	0.05	2.54	24.46	1.70	1.42	0.62	25.16	0.17	0.89	0.84	<0.10	100.02
Южный Каспий																	
3916	37.97	0.55	12.79	4.02	1.59	0.12	3.34	12.10	2.40	2.28	1.14	21.06	0.13	2.40	0.57	0.73	100.06
3917	41.94	0.56	13.42	3.62	1.54	0.11	3.04	9.95	2.44	2.30	1.12	19.56	0.20	2.13	0.21	0.77	100.01
1331	38.81	0.56	12.33	3.06	1.65	0.12	3.46	12.10	2.37	2.46	1.22	20.70	0.20	1.45	0.46	0.40	99.50
1332	29.42	0.45	9.22	2.15	1.35	0.13	3.64	20.45	1.88	1.78	1.12	27.22	0.17	1.50	0.75	0.30	99.73
1333	30.72	0.36	7.15	1.38	1.08	0.06	3.20	23.74	1.68	1.52	0.52	27.32	0.18	0.88	0.88	<0.10	99.79
1336	22.24	0.33	6.18	1.30	1.01	0.07	3.62	24.96	2.19	1.32	1.06	33.58	0.26	1.54	1.54	<0.10	99.66

Таблица 4. Содержание редких и рассеянных элементов в пробах современных донных осадков Каспийского моря, г/т

Элемент	Станции																				
	4100	Якорь-2	МФ-2	МФ-6	4101	3508	4106	4120	3904	3907	3905	3909	3908	4109	3919	1333	1336	1332	1331	3917	3916
Li	52.1	48.5	18.1	22.3	44.4	55.7	76.7	47.2	72.0	84.2	76.7	63.1	77.3	42.6	76.6	28.0	29.1	38.9	56.0	85.2	79.7
Sc	14.4	12.1	6.3	8.8	9.1	10.8	13.6	7.5	11.9	13.8	14.6	10.4	12.7	8.0	12.8	7.2	7.5	10.2	13.8	13.0	12.8
V	122.6	107.4	61.8	82.9	84.2	95.1	122.7	74.5	116.5	151.4	133.7	108.6	123.8	67.2	119.7	65.7	68.4	116.9	145.2	133.7	139.2
Cr	120.2	111.0	159.2	219.3	75.7	94.3	89.5	57.1	87.7	90.5	113.2	70.3	89.8	51.6	87.5	45.3	47.1	62.1	84.3	85.0	85.2
Co	18.2	17.2	9.7	10.8	13.2	14.0	16.9	11.4	17.9	16.7	20.3	15.6	19.0	11.0	16.8	8.9	10.0	15.2	19.9	17.1	20.5
Ni	67.9	61.7	34.9	40.1	38.6	44.2	65.5	32.5	60.7	80.3	64.4	46.1	58.6	32.9	54.7	32.9	41.8	55.5	80.7	59.7	78.9
Cu	34.5	32.8	19.4	25.6	23.2	27.0	51.3	31.7	51.4	82.1	37.4	36.2	41.4	28.8	42.5	24.6	36.3	50.2	87.8	51.3	74.0
Zn	86.9	104.4	36.2	42.0	66.4	70.0	103.2	78.8	105.6	116.3	85.3	96.0	110.7	70.7	105.0	42.7	48.2	59.4	77.4	93.5	105.1
Rb	87.7	86.2	70.8	71.6	71.8	84.1	100.6	78.2	94.4	100.2	104.7	86.4	97.7	61.0	89.7	83.4	75.2	100.6	137.4	101.8	99.0
Sr	208	209	380	750	371	301	474	899	961	443	297	674	499	978	566	1286	1605	1186	822	722	858
Y	24.1	21.3	14.7	24.9	18.4	19.6	19.8	16.1	18.5	18.2	22.6	17.7	18.9	14.1	18.2	11.8	12.2	14.8	19.1	19.5	19.9
Zr	147.0	142.3	233.8	467.6	125.7	147.4	103.0	82.2	111.5	97.0	135.0	89.8	101.3	69.9	91.0	55.9	51.6	73.4	99.4	102.6	103.2
Nb	13.3	12.6	7.4	12.4	10.5	13.0	10.5	7.5	9.9	9.9	14.0	9.8	10.2	7.6	9.9	6.6	5.6	7.8	9.7	10.5	10.4
Mo	0.6	0.6	0.9	3.4	2.4	0.5	27.2	1.2	3.8	42.0	3.3	0.9	5.6	1.1	4.5	0.5	0.8	6.2	5.6	8.3	10.7
Cs	5.2	4.2	1.9	2.2	3.6	4.4	6.5	4.0	5.7	6.4	5.5	5.0	5.9	3.5	5.4	3.1	3.2	4.5	6.4	6.2	6.4
Ba	371	375	291	263	301	412	473	524	586	597	394	546	524	470	477	614	1191	880	940	399	514
La	31.0	27.3	17.4	32.9	24.5	26.9	26.2	20.5	23.7	23.1	29.8	23.3	23.8	17.2	22.5	14.7	14.0	18.6	23.9	23.9	24.3
Ce	62.3	55.3	36.4	66.1	50.0	34.3	51.6	40.1	47.5	45.8	60.2	45.7	47.0	32.6	44.9	28.7	27.4	36.5	46.8	47.2	48.0
Pr	7.5	6.6	4.2	7.8	6.0	6.6	6.1	4.9	5.5	5.5	7.1	5.4	5.6	3.9	5.3	3.4	3.2	4.2	5.3	5.6	5.6
Nd	29.1	25.7	16.2	30.3	22.8	24.9	23.3	18.5	20.7	20.3	26.9	21.0	21.2	15.4	20.1	12.7	11.9	15.7	20.3	21.0	21.0
Sm	5.6	5.0	3.3	6.1	4.5	4.8	4.5	3.6	4.1	3.9	5.2	4.0	4.1	2.9	4.0	2.5	2.5	3.2	4.1	4.0	4.1
Eu	1.2	1.1	0.7	1.0	1.0	1.0	1.0	0.8	0.9	0.9	1.1	0.9	0.9	0.7	0.9	0.6	0.7	0.8	1.0	0.9	0.9
Gd	4.8	4.1	3.2	5.3	3.7	3.9	3.7	3.0	3.3	3.2	4.2	3.2	3.3	2.5	3.2	2.6	2.6	3.3	4.0	3.3	3.3
Tb	0.7	0.6	0.5	0.8	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.4	0.6	0.5	0.5	0.4	0.5	0.3	0.3	0.4	0.6	0.5	0.5
Dy	4.0	3.3	2.5	4.0	3.0	3.1	3.0	2.4	2.7	2.7	3.4	2.6	2.7	2.1	2.7	1.9	1.9	2.4	3.0	2.8	2.9
Ho	0.8	0.7	0.5	0.8	0.6	0.6	0.6	0.5	0.6	0.5	0.7	0.5	0.6	0.4	0.5	0.4	0.4	0.5	0.6	0.6	0.6
Er	2.4	2.0	1.5	2.3	1.7	1.8	1.8	1.4	1.6	1.6	2.0	1.5	1.6	1.3	1.5	1.0	1.1	1.3	1.7	1.6	1.7
Tm	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3
Yb	2.3	1.9	1.5	2.5	1.7	1.8	1.7	1.3	1.6	1.5	1.9	1.5	1.5	1.2	1.5	1.0	1.1	1.3	1.7	1.6	1.7
Lu	0.3	0.3	0.2	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2
Hf	3.8	3.4	5.6	10.9	3.2	3.6	2.5	1.9	2.6	2.2	3.1	2.1	2.3	1.7	2.1	1.4	1.3	1.7	2.4	2.4	2.4
Pb	15.3	20.1	8.6	10.8	14.5	14.4	18.2	11.0	14.5	14.8	16.3	12.7	20.2	11.2	21.4	13.0	16.9	13.9	15.0	15.1	15.2
Th	10.1	8.0	4.8	9.8	7.8	8.3	8.8	6.5	7.7	8.0	9.1	7.2	7.9	5.4	7.5	4.3	4.3	5.6	7.0	7.9	8.2
U	2.0	1.7	1.6	4.2	2.4	2.2	6.9	11.0	15.5	15.0	5.0	9.6	5.1	7.2	4.3	2.4	2.5	9.4	7.7	9.6	10.3

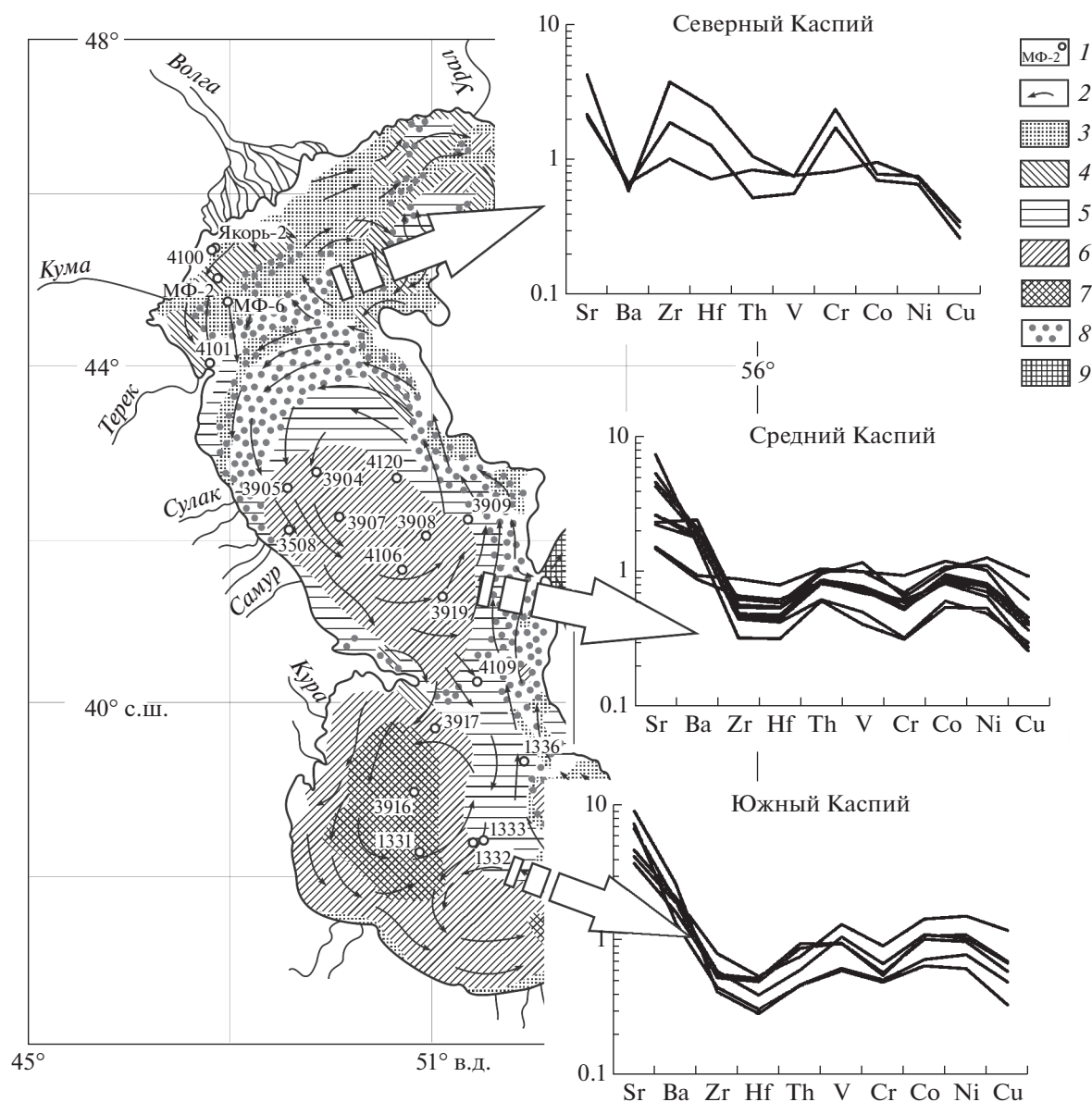


Рис. 1. Станции, на которых выполнен отбор проб современных донных осадков Каспия, а также нормированные на содержание в волжской взвеси содержания ряда редких и рассеянных элементов в осадках Северного, Среднего и Южного Каспия (на врезках).

1 – станция и ее номер; 2 – направление течений, по [15]; 3–7 – количество пелитовой фракции (%) в осадках, по [15] (3 – менее 5, 4 – 5–10, 5 – 10–30, 6 – 30–50, 7 – более 50); 8 – ракушняки; 9 – химические осадки Кара-Богаз-Гола.

фракция осадка) отрицательная. Это дает основания считать, что подавляющая часть перечисленных элементов сконцентрирована в терригенной фракции осадков. Для Sr и Ba ситуация иная. Первый имеет сильную положительную (0.97) корреляцию с CaO в обеих подсистемах, второй характеризуется слабой или умеренной отрицательной взаимосвязью с Al_2O_3 и K_2O и примерно такой же положительной корреляцией с CaO.

Положение точек состава современных донных осадков Каспийского моря на диаграмме

Zr/Sc–Th/Sc в области тренда, определяемого составом размывавшихся на водосборах пород, позволяет использовать отношения ряда редких и рассеянных элементов для генетических реконструкций. Так, на диаграммах Zr/Sc–Th/Sc и La/Sc–Co/Th (рис. 2) фигуративные точки состава современных донных осадков дельты Волги и всего Каспия расположены примерно на одинаковом расстоянии от точек архейских гранитов, палеозойских и мезо-кайнозойских базальтов, которые можно рассматривать как “геохимические образы” таких источников кластики, как цо-

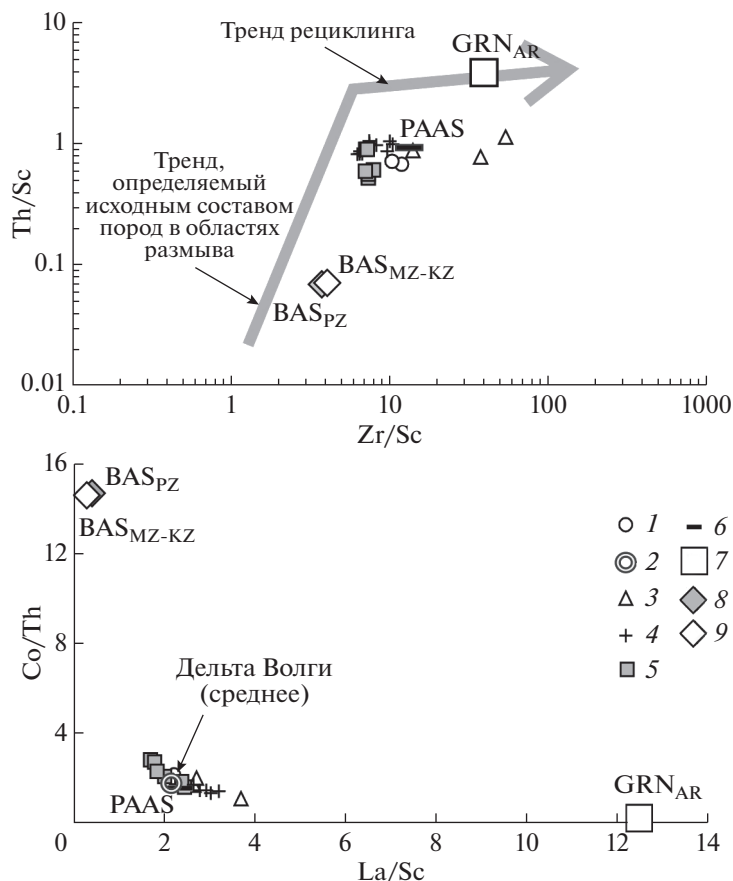


Рис. 2. Положение точек состава современных донных осадков различных подсистем Каспия на диаграммах Zr/Sc–Th/Sc [23] и La/Sc–Co/Th [21].
 1 – дельта Волги; 2 – среднее для дельты Волги; 3 – Северный Каспий; 4 – Средний Каспий; 5 – Южный Каспий; 6 – PAAS; 7 – GRN_{AR}, гранитоиды архея; 8 – BAS_{PZ}, палеозойские базальты; 9 – BAS_{MZ-KZ}, мезо-кайнозойские базальты, все по [20].

коль Восточно-Европейской платформы, Урал и Кавказ. Очевидно, что при указанной локализации на диаграммах как индивидуальных точек состава современных донных осадков, так и средних точек гранитов и базальтов, можно считать, что ни один из перечисленных объектов не мог выступать в качестве единственной области питания для всех подсистем осадконакопления. В то же время тяготение фигуративных точек донных осадков всего Каспия, как и дельты Волги, к точке PAAS подтверждает значительный вклад в формирование их геохимического облика волжского стока, основным источником которого выступают осадочные породы, сходные по распределению элементов-примесей с PAAS.

Редкоземельные элементы. Одной из первых работ, в которой рассматривалось распределение РЗЭ в речной взвеси Волги и Урала, была публикация [1]. Сравнение среднего состава РЗЭ в волжской взвеси и осадочных породах Русской платформы позволило ее авторам установить от-

сутствие какого-либо существенного различия между ними.

Современные данные по содержанию РЗЭ в волжской взвеси представлены в работах [12, 13]. В соответствии с ними ΣРЗЭ во взвеси р. Волга составляет ~157 г/т, а во взвеси р. Урала – 99 г/т. В осадках дельты р. Волги ΣРЗЭ, по нашим данным, варьирует от ~57 до 152 г/т. Среднее содержание РЗЭ в современных донных осадках Северного Каспия составляет 106 ± 44 г/т. Для Среднего и Южного Каспия эта величина несколько иная (113 ± 17 и 95 ± 22 г/т), но с учетом статистических погрешностей в целом сопоставима.

Нормированные на PAAS спектры распределения РЗЭ в современных донных осадках различных подсистем Каспия показаны на рис. 3. Средняя величина (La/Yb)_{PAAS} в осадках дельты Волги 1.04 ± 0.04. Примерно такое же значение свойственно донным осадкам Северного Каспия (0.97 ± 0.09). Для Среднего и Южного Каспия средние величины (La/Yb)_{PAAS} одинаковы (1.02 ±

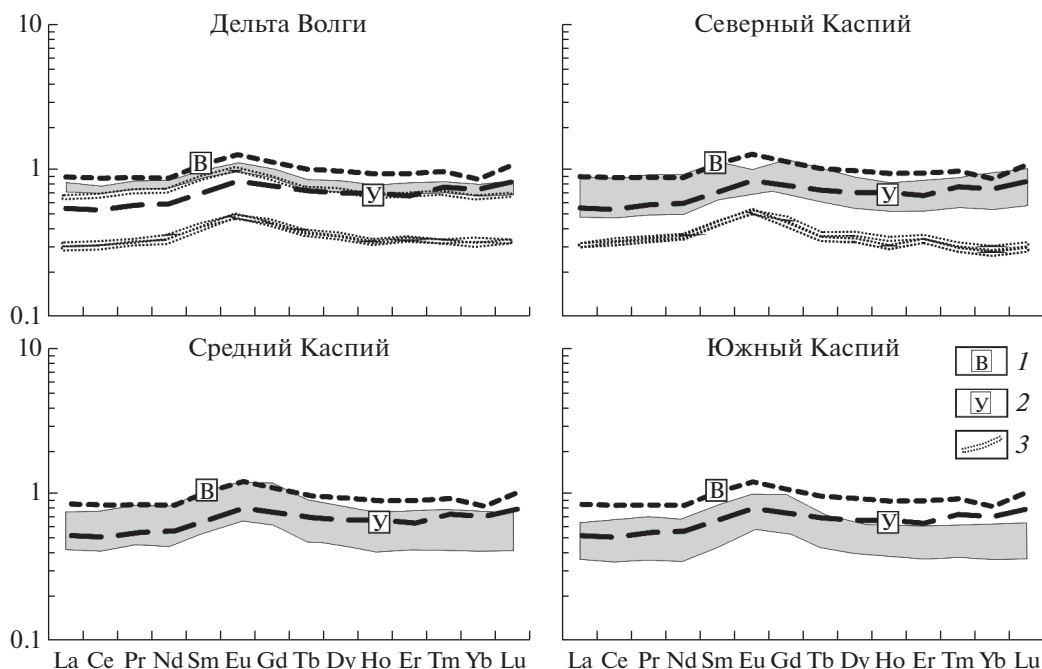


Рис. 3. Нормированное к PAAS распределение P3Э в современных донных осадках различных подсистем Каспийского моря.

1 – распределение P3Э в речной взвеси р. Волги, по [13]; 2 – то же во взвеси р. Урала, по [20]; 3 – то же в пробах, охарактеризованных в [14]. Серый фон на рисунках – спектры распределения P3Э для соответствующих подсистем Каспия.

± 0.03). Это хорошо коррелирует с $(La/Yb)_{PAAS}$ волжской взвеси (1.03), но отличается от значения данного параметра во взвеси р. Урала (0.74). Параметр $(Gd/Yb)_{PAAS}$ во взвеси р. Волги (1.31), в современных осадках ее дельты и всех подсистем Каспия несколько отличается (1.30 ± 0.03 , 1.31 ± 0.04 , 1.59 ± 0.07 и 1.50 ± 0.07). Это же присуще и $(Eu/Eu^*)_{PAAS}$, где $(Eu/Eu^*)_{PAAS} = (Eu/Eu_{PAAS})/\sqrt{(Sm/Sm_{PAAS}) \times (Gd/Gd_{PAAS})}$. Сказанное выше позволяет сделать вывод об отсутствии сколько-нибудь заметных различий в систематике P3Э в осадках всех трех каспийских подсистем накопления кластики, а также дельты Волги.

На диаграммах $(La/Yb)_N^3-Ti/Nb$ и $(La/Yb)_N-Cr/Th$ (рис. 4а, 4б) точки состава современных донных осадков Каспийского моря локализованы достаточно компактно и тяготеют к точке PAAS. Здесь же располагается средняя точка состава осадков волжской дельты. Это показывает, как нам представляется, что формирование основной части современных осадков Каспия контролируется именно волжским стоком. Несколько по-иному распределены фигуративные точки состава осадков различных подсистем Каспия на диаграмме $(Gd/Yb)_N-Eu/Eu^*$, где $Eu/Eu^* = Eu_N/\sqrt{(Sm_N \times Gd_N)}$ (см. рис. 4в), однако и здесь

они занимают иное положение, нежели точки средних архейских гранитоидов, палеозойских и мезо-кайнозойских базальтов.

Следует остановиться также на P3Э-систематике аэрозолей в приводном слое Среднего Каспия [8]. По данным авторов указанной работы, “зимние” пробы представлены материалом, поступавшим на акваторию Среднего Каспия из районов, расположенных юго- и северо-восточнее Арала, а “осенние” состоят из материала, мобилизованного в причерноморских степях (26 октября 2005 г.) и севернее Арала (31 октября 2005 г.). Общий облик нормированных к PAAS спектров P3Э этих проб характеризуется существенным отличием от распределения P3Э в современных донных осадках Среднего Каспия. Первое, что бросается в глаза, это хорошо выраженная и в заметной степени варьирующая (от 0.23 до 0.83) отрицательная Eu аномалия (рис. 5). Второе – существенный дефицит в ряде проб, с одной стороны, ЛР3Э, а с другой – ТР3Э; величина $(La/Yb)_{PAAS}$ в одних пробах составляет 0.12–0.41⁴, тогда как в других данный параметр поднимается до 2.14–2.49. Причем пробы с разными параметрами спектров P3Э могут быть получены практически в один день и представлять, судя по обратным траекториям воздушных масс, один и тот же

³ Здесь для нормирования использованы данные по хондриту С. Тейлора и С. МакЛеннана [16].

⁴ Возможно, что источником такого материала являются, в соответствии с данными [1], развеваемые ветром почвы.

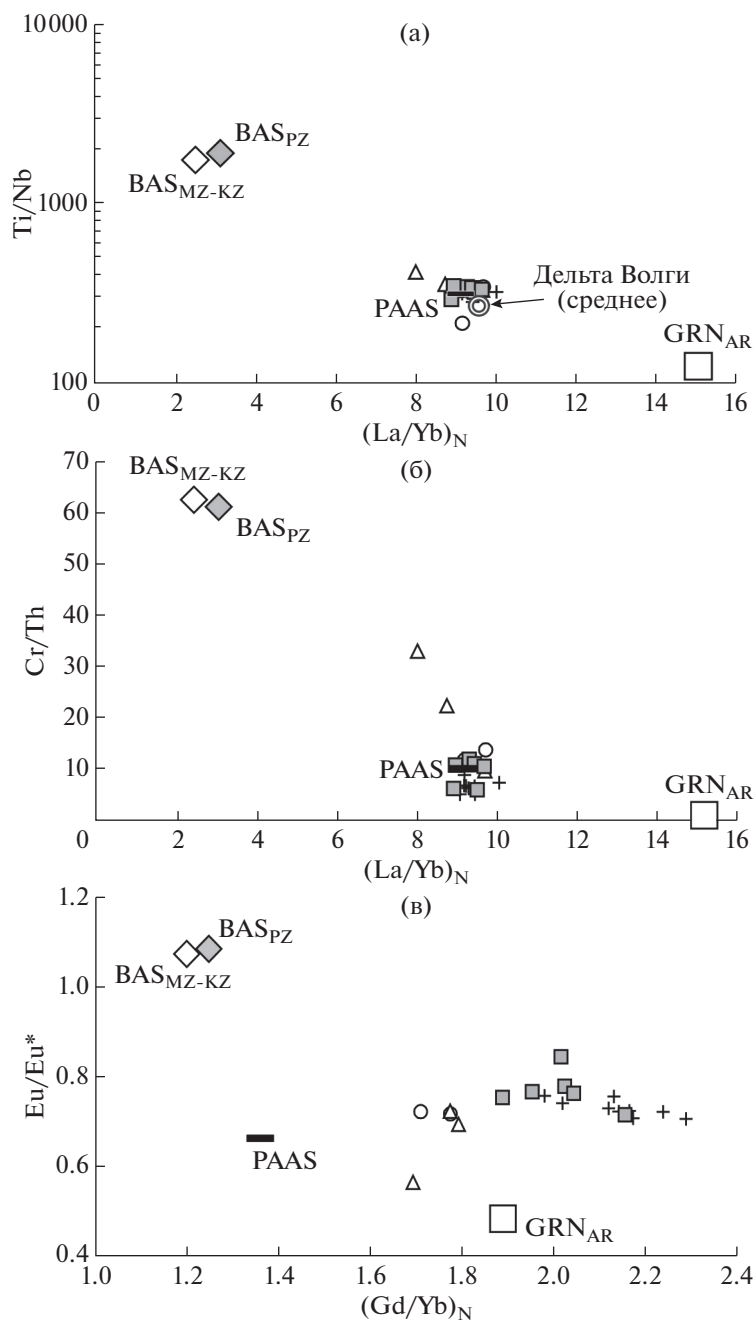


Рис. 4. Положение фигуративных точек составов современных донных осадков Каспия на диаграммах $(La/Yb)_N$ – Ti/Nb (а), $(La/Yb)_N$ – Cr/Th (б) и $(Gd/Yb)_N$ – Eu/Eu^* (в). Условные обозначения см. рис. 2.

регион. К средним параметрам спектров РЗЭ в осадках Среднего Каспия среди всех исследованных Лукашиным и Новигатским [8] проб наиболее близкими характеристиками обладают аэрозоли пробы 7 (2 февраля 2005 г.), принесенные на акваторию Среднего Каспия из региона, расположенного восточнее Арала. Однако и для них типична отрицательная Eu аномалия (0.83), тогда

как осадки указанной подсистемы характеризуются положительными значениями $(Eu/Eu^*)_{PAAS}$ (1.13 ± 0.03). Следовательно, можно, по всей видимости, считать, что в целом роль аэрозолей в формировании геохимического облика донных осадков Среднего Каспия относительно невелика. Возможно, что для Северного Каспия, на акваторию которого поступает громадное количе-

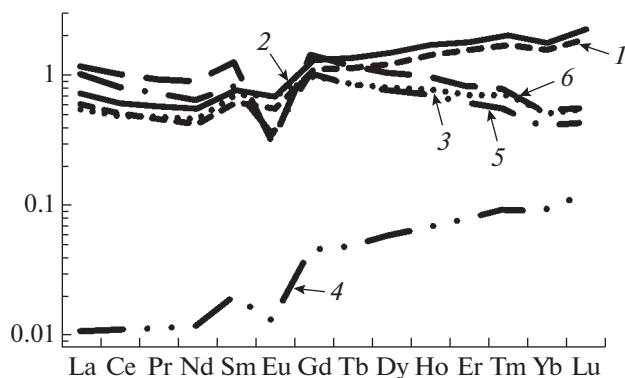


Рис. 5. Нормированное к РААС распределение РЗЭ в пробах аэрозолей, отобранных в приводном слое атмосферы Среднего Каспия (зима и осень 2005 г.). Пробы: 1 – № 1, 24.01.2005 г.; 2 – № 5, 27.01.2005 г.; 3 – № 7, 2.02.2005 г.; 4, 5 – № 1 и № 3, 26.10.2005 г.; 6 – № 5, 31.10.2005 г. (номера проб соответствуют номерам в [8]).

ство эолового материала, ситуация иная, но следует предполагать, что и состав аэрозолей там должен быть иным, так как спектры распределения РЗЭ в осадках Среднего и Северного Каспия схожи.

ВЫВОДЫ

Таким образом, анализ распределения в современных донных осадках различных подсистем Каспийского моря ряда редких и рассеянных элементов (Zr, Hf, Th, V, Cr, Co, Ni, Cu, Sr и Ba), а также их РЗЭ-систематики показывает существование двух особенностей. Во-первых, концентрации перечисленных элементов в донных осадках различных районов Каспия по сравнению, как с волжской взвесью, так и с твердым стоком рек, стекающих в Каспий с Кавказа, в той или иной мере трансформированы, что можно в определенной мере связать с влиянием маргинального фильтра.

Нормированные на РААС спектры РЗЭ в исследованных нами пробах из всех подсистем Каспия, напротив, в существенной степени сопоставимы с распределением лантаноидов в волжской взвеси. Это показывает, что в акватории Каспия доминирует материал, представляющий взвешенный сток р. Волги. Роль кластики, в том числе и тонкозернистой, поступающей с горных сооружений Кавказа и Эльбурса, уже недалеко от побережий оказывается весьма небольшой, что в значительной мере определяется в том числе и, по всей видимости, существующими в Каспийском море крупномасштабными круговоротами течений.

Авторы благодарят академика А.П. Лисицына за поддержку, М.Д. Кравчишину за помощь в сборе материала, экипажи НИС “Рифт” и “Никифор Шуреков”, А.К. Амбросимова, И.Г. Пака

за помощь в экспедициях. Рисунки к статье выполнены Н.С. Глушковой.

Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-05-00875), в рамках Государственного задания Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН (проект № 0149–2014–0026).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балашов Ю.А., Хитров Л.М. О составе редкоземельных элементов терригенного материала, выносимого р. Волгой // Геохимия. 1964. № 10. С. 475–478.
2. Батулин В.П. Петрографический анализ геологического прошлого по терригенным компонентам. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 335 с.
3. Большой Кавказ в альпийскую эпоху / Отв. ред. Леонов Ю.Г. М.: ГЕОС, 2007. 368 с.
4. Каспийское море: Проблемы седиментогенеза. М.: Наука, 1989. 184 с.
5. Лебедев Л.И., Маев Е.Г., Бордовский О.К., Кулакова Л.С. Осадки Каспийского моря. М.: Наука, 1973. 118 с.
6. Лисицын А.П. Современные представления об осадкообразовании в океанах и морях. Океан как природный самописец взаимодействия геосфер Земли // Мировой океан. Т. II. Физика, химия и биология океана. Осадкообразование в океане и взаимодействие геосфер Земли / Отв. ред. Лобковский Л.И., Нигматулин Р.И. М.: Научный мир, 2014. С. 331–571.
7. Лопатин Г.В. Наносы рек СССР: Образование и перенос. М.: Географгиз, 1952. 361 с.
8. Лукашин В.Н., Новигатский А.Н. О химическом составе аэрозолей в приводном слое атмосферы Среднего Каспия зимой и осенью 2005 г. // Океанология. 2013. Т. 2013. № 6. С. 813–824.
9. Маслов А.В., Крупенин М.Т., Киселева Д.В. Литогеохимия тонкозернистых алюмосиликокластических пород серебрянской серии венда Среднего Урала // Геохимия. 2011. № 10. С. 1032–1062.
10. Преображенский И.А., Саркисян С.Г. Минералы осадочных пород. М.-Л.: Гостоптехиздат, 1954. 456 с.
11. Ронов А.Б., Мигдисов А.А. Количественные закономерности строения и состава осадочных толщ Восточно-Европейской платформы и Русской плиты и их место в ряду древних платформ мира // Литология и полез. ископаемые. 1996. № 5. С. 451–475.
12. Савенко В.С. Химический состав взвешенных наносов рек мира. М.: ГЕОС, 2006. 174 с.
13. Савенко В.С., Покровский О.С., Дюпре Б., Батулин Г.Н. Химический состав взвешенного вещества крупных рек России и сопредельных стран // Докл. РАН. 2004. Т. 398. № 1. С. 97–101.
14. Свальные В.Н., Алексеева Т.Н., Газенко А.О. Современные осадки Северного Каспия и дельты Волги // Океанология. 2011. Т. 51. № 1. С. 123–135.
15. Страхов Н.М. К познанию закономерностей и механизма морской седиментации. II. Каспийское

- море // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1950. № 1. С. 80–111.
16. *Тейлор С.Р., МакЛеннан С.М.* Континентальная кора: ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.
 17. *Фролова Т.И., Бурикова И.А.* Геосинклинальный вулканизм (на примере восточного склона Южного Урала). М.: Изд-во МГУ, 1977. 266 с.
 18. *Хрусталева Ю.П.* Закономерности осадконакопления во внутриконтинентальных морях аридной зоны. Л.: Наука, 1989. 261 с.
 19. *Allen M.B., Morton A.C., Fanning C.M. et al.* Zircon age constraints on sediment provenance in the Caspian region // *J. Geol. Soc. (London)*. 2006. V. 163. P. 647–655.
 20. *Condie K.C.* Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales // *Chem. Geol.* 1993. V. 104. P. 1–37.
 21. *Cullers R.L.* Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA // *Chem. Geol.* 2002. V. 191. P. 305–327.
 22. *Lahijani H., Tavakoli V.* Identifying provenance of South Caspian coastal sediments using mineral distribution pattern // *Quat. Intern.* 2012. V. 261. P. 128–137.
 23. *McLennan S.M., Hemming S., McDaniel D.K., Hanson G.N.* Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics // *Processes Controlling the Composition of Clastic Sediments* / Eds. Johnsson M.J., Basu A. *Geol. Soc. Am. Spec. Paper.* 1993. V. 284. P. 21–40.
 24. *Safonova I., Maruyama S., Hirata T. et al.* LA ICP MS U–Pb ages of detrital zircons from Russia largest rivers: Implications for major granitoid events in Eurasia and global episodes of supercontinent formation // *J. Geodynamics.* 2010. V. 50. P. 134–153.

Distribution of Some Trace Elements in Modern Bottom Sediments of the Caspian Sea

A. V. Maslov, N. V. Kozina, A. A. Klyuvitkin, A. N. Novigatsky, A. S. Filippov, V. P. Shevchenko

The results of study of character of some trace elements distribution in modern bottom sediments of the Caspian Sea have been examined on the base of samples collected in 35th, 39th and 41st cruises of the R/V “Rift” and in the cruise of R/V “Nikifor Shurekov” in 2013. It is established that contents of Zr, Hf, Th, V, Cr, Co, Ni, Cu, Sr and Ba in bottom sediments of different areas of the Caspian Sea are transformed in comparison with riverine particulate matter discharge of Volga River and rivers flowing from the Caucasus. Comparison of geochemical peculiarities of modern bottom sediments of Volga delta and different sedimentary subsystems of the Caspian Sea with composition of Archean granites, Palaeozoic and Meso-Cenozoic basalts, which could be regarded as “geochemical image” of rocks of East-European Platform base, Urals and Caucasus (sources of clastics), demonstrated that none of these regions is the dominant source area for all subsystems of the Caspian Sea. While the similarity of Northern, Middle and Southern Caspian Sea and Volga delta bottom sediments with PAAS (including rare earth elements spectra) assumes substantial contribution of Volga River sedimentary discharge to their geochemical appearance formation. The role of clastics (including fine clastics) coming in to the Caspian Sea from Caucasus and Elburs mountains is very small even not far from the coasts, that largely is determined both by influence of marginal filter and large-scale circulation currents.