

УДК 550.40

Е.И. Немченко<sup>1</sup>, О.А. Липатникова<sup>2</sup>, Л.Л. Демина<sup>3</sup>, М.Д. Кравчишина<sup>4</sup>,  
Т.Н. Лубкова<sup>5</sup>

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ВЕРТИКАЛЬНОМ РАЗРЕЗЕ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЧЕРНОГО МОРЯ

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет М.В. Ломоносова»,  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1

ФГБУН «Институт океанологии имени П.П. Ширшова Российской академии наук»,  
117997, Москва, Нахимовский проспект, д.36

Lomonosov Moscow State University, 119991, GSP-1, Leninskiye Gory, 1

Shirshov Institute of Oceanology RAS, 117997, Moscow, Nahimovskiy prospekt, 36

Изучен микроэлементный состав вертикального разреза донных отложений Черного моря. На основании рассчитанных значений коэффициента обогащения относительно среднего состава земной коры показано, что литогенный источник для большинства микроэлементов имеет преобладающее значение. Выявлено значительное обогащение по Ca и Sr (за счет биоаккумуляции), а также по S, As и Mo (в результате процессов сероводородного заражения и влияния грязевых вулканов). На основании рассчитанных индикаторных отношений элементов дана оценка присутствия в отложениях эксгальционных компонентов (отношение  $(Fe+Mn)/Ti$ ), дальности переноса терригенного материала ( $Ti/Zr$ ); проведены палеорекострукции солёности ( $C_{org}/S$ ) и окислительно-восстановительной обстановки в придонном слое воды ( $Mn/Fe$ ,  $Mo/Mn$ ,  $V/(V+Ni)$ ,  $V/Mn$ ).

**Ключевые слова:** Черное море, донные отложения, микроэлементы, коэффициенты обогащения, индикаторные отношения.

The trace element composition of the vertical section of the Black Sea bottom sediments was studied. Based on the calculated enrichment factors relative to the average composition of the earth's crust, it was shown that a lithogenic source is predominant for most trace elements. Significant enrichment was obtained for Ca and Sr (due to bioaccumulation) and for S, As and Mo (as a result of hydrogen sulfide contamination processes and the influence of mud volcanoes). A specific conditions of sedimentation were estimated based on the elements' ratios which indicate: a presence of exhalation components in the deposits ( $(Fe+Mn)/Ti$ ), a range of transport of terrigenous material ( $Ti/Zr$ ) were estimated; paleoreconstruction of salinity ( $C_{org}/S$ ), as well as redox conditions in the bottom water layer ( $Mn/Fe$ ,  $Mo/Mn$ ,  $V/(V+Ni)$ ,  $V/Mn$ ).

**Key words:** Black Sea, bottom sediments, trace elements, enrichment factors, indicator ratios

**Введение.** Накопление токсичных металлов в донных отложениях (ДО) осуществляется за счет седиментации взвешенных веществ (гравитационного осаждения), сорбционных процессов на границе раздела вода–осадок и биогенной седиментации. Таким образом, ДО служат своеобразным отражением процессов, протекающих в водной толще акватории [Овсяный и др., 2009].

Цель нашего исследования — оценка распределения микроэлементов в вертикальном разрезе донных отложений в прибрежной зоне Черного моря с окислительными условиями и в глубоководных условиях сероводородного заражения.

**Объект исследования.** Черное море окружено со всех сторон сушей, это море котловинно-

го типа. Площадь области питания составляет 1864 тыс. км<sup>2</sup>; средняя абсолютная скорость осадконакопления 48,4 г/см<sup>2</sup> за 1000 лет. Черноморский бассейн, расположенный в основном в пределах альпийского орогена и только в северной части захватывающий южный край Скифской плиты, относится к молодым геосинклинальным поднятиям. Акватория Черного моря четко подразделяется на три части: шельф (до глубины 200 м), занимающий 28% площади, континентальный склон (200–2000 м) — 30% и глубоководная впадина (2000–2200 м) — 42% [Митропольский и др., 1982].

Главная гидрохимическая особенность Черного моря — сероводородное заражение водной

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, магистрант; e-mail: zhenya2008.ru@mail.ru

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, науч. с.; e-mail: lipatnikova\_oa@mail.ru

<sup>3</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт океанологии имени П.П. Ширшова РАН, вед. науч. с.; e-mail: l\_demina@mail.ru

<sup>4</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт океанологии имени П.П. Ширшова РАН, вед. науч. с.; e-mail: kravchishina@ocean.ru

<sup>5</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, ст. науч. с.; e-mail: tanya\_lubkova@mail.ru

толщи на глубине свыше 90–160 м, открытое еще Н.И. Андрусовым. Анаэробная зона занимает около 87% от объема моря [Волков, 1984; Неретин, 1996]. Одни ученые считают основным источником возникновения сероводорода бактериальный процесс сульфатредукции: восстановление сульфатов в результате деятельности микроорганизмов [Иванов, 1964]. Другие придерживаются гидротермальной гипотезы, т.е. поступления сероводорода из трещин на морском дне в результате вулканической деятельности [Харченко, Долгий, 2014].

Первое детальное исследование литологии и стратиграфии донных отложений Черного моря было проведено в 1930-х гг. А.Д. Архангельским и Н.М. Страховым [Архангельский, Страхов, 1938]. Они выделили 3 горизонта: современные (позднечерноморские), древнечерноморские и новоэвксинские осадочные толщи, каждая из которых имеет ряд характерных литологических особенностей, при этом расчленение осадочных отложений проводилось как по литологическим признакам, так и по микрофауне. Современные черноморские отложения представлены слабоизвестково-глинистым, глинисто-известковым и известково-глинистыми илами. Древнечерноморские отложения сложены чередующимися слоями глинистых илов, серого однородного и зеленовато-серого тонкослоистого. Новоэвксинские отложения представлены светло-серыми однородными глинисто-известковыми и известково-глинистыми илами, в верхней части в некоторых местах встречаются прослои черного ила [Митропольский и др., 1982].

Согласно абсолютным датировкам по  $^{14}\text{C}$  временная граница современных и древнечерноморских отложений отвечает около 3000 лет назад (л.н.), верхняя граница новоэвксинских — 9000 л.н. [Геологическая история..., 1980]. На основании палинологического, диатомового анализа и изотопных датировок верхнюю часть новоэвксинских отложений относят к раннему голоцену (до 10 000 лет), а остальные нижележащие слои — к плейстоцену.

Скорость накопления современных осадков в Чёрном море А.Д. Архангельский и Н.М. Страхов оценивали в 2,5–7 см за 1000 лет. Наличие сероводородного заражения в Чёрном море и вследствие этого отсутствие донных животных на глубине >200 м обусловили сохранение сезонной микрослоистости в глубоководных осадках [Гурский, 2003].

Детальные исследования геохимии осадков и иловых вод Черного моря начались в 1963–1967 гг. и продолжались в течение 5 полевых сезонов, сначала на научно-исследовательском судне (НИС) «Академик Вавилов», потом на НИС «Московский университет» сотрудниками Морской геохимической партии при участии студентов и аспирантов кафедры геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова под руководством

Ю.Н. Гурского. Результаты этих работ отражены в многочисленных публикациях, в том числе в [Гурский, Гуляева, 1971; Валяшко, Гурский, 1971; Гурский, Потапова, 1972]. Но основной фактический материал получен в период с 1971 по 1993 г. в многочисленных научных экспедициях. В эти годы детально изучен химический состав иловых вод и поверхностных донных осадков на фациальных профилях и полигонах в северо-западном, Крымском (Ялтинском), Керченско-Таманском, юго-восточном (Рионском, Батумском), юго-западном (Прибосфорском) районах моря, в западной и восточной частях глубоководной впадины. Макросостав придонных и иловых вод исследован в 929 пробах (201 станция) из колонок донных отложений мощностью до 8 м. В большинстве проб изучали также распределение биогенных компонентов, проводили потенциметрические измерения pH и Eh. Несколько в меньшем объеме исследовали состав и содержание микроэлементов [Гурский, 2003].

Параллельно с этими исследованиями в 1972 г. директор Морского гидрофизического института (МГИ) АН УССР А.Г. Колесников выступил инициатором проведения широких комплексных исследований в Черном море силами ряда научных учреждений Академии наук Украины. Под его руководством была разработана комплексная программа изучения Черного моря «Юг», в соответствии с которой проведены 2 экспедиции на НИС «Академик Вернадский» и на экспедиционном судне «Муксун» в 1972 и 1973 г. Эта программа предусматривала изучение гидрологии, гидрофизики, гидрохимии, геологии и геохимии водной толщи и дна акватории Черного моря. В рамках этой программы А.Ю. Митропольский, А.А. Безбородов и Е.И. Овсяный [Митропольский и др., 1982] предприняли попытку выяснить геохимические явления в прошлом и настоящем, изучив факторы миграции химических элементов в историческом разрезе.

Согласно последним публикациям [Батурин, 2011], древнечерноморские и новоэвксинские отложения Черного моря — аналоги древних металлоносных и нефтематеринских черносланцевых толщ, формировавшихся в сероводородных бассейнах, в частности баженовской свиты в Западной Сибири, где сконцентрирована большая часть горючих сланцев России, что обуславливает актуальность работы.

**Материалы и методы исследования.** Материал для работы отобран в ноябре–декабре 2016 г. во время 91-го рейса НИС «Профессор Водяницкий» Института океанологии имени П.П. Ширшова РАН. Колонки мощностью 32 см (станция 9146) и 28 см (станция 9170) отобраны мультикорером на глубине 1149 и 645 м соответственно, колонка мощностью 15 см (станция 9149) на глубине 58 м отобрана дночерпателем (рис. 1). Осадки со

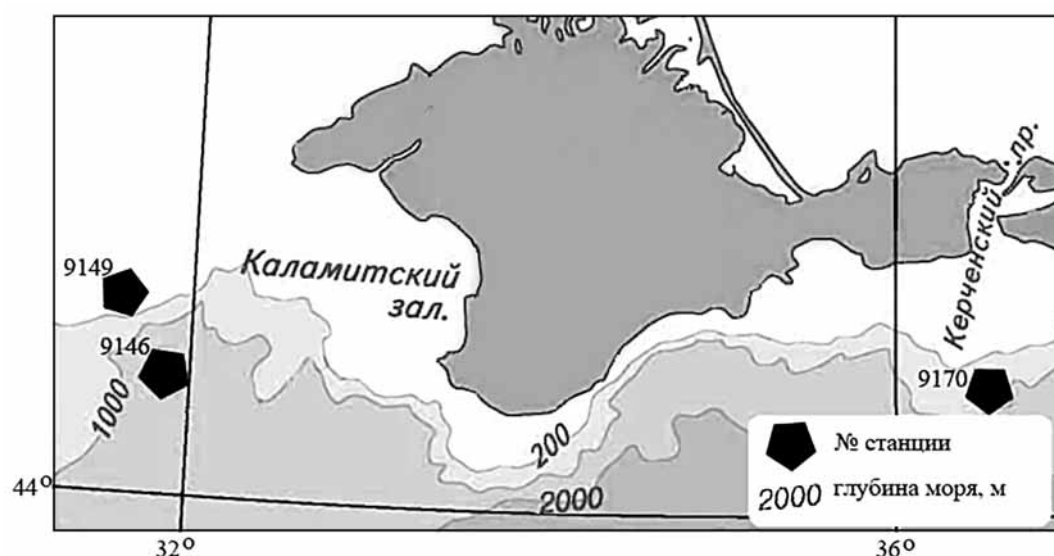


Рис. 1. Карта-схема отбора проб донных отложений

станций 9146 и 9170 издавали запах сероводорода. Исходя из вышеуказанных значений скорости осадконакопления можно предположить, что глубоководные колонки с сероводородным заражением глубиной 28–32 см затрагивают два стратиграфических горизонта: современные (позднечерноморские) и древнечерноморские отложения, мелководная колонка мощностью 15 см состоит только из современных отложений.

Донные отложения всех отобранных колонок были разделены на слои по 1 см. Всего получено 75 образцов. Осадки представляли собой темно-серый однородный тонкопелитовый ил жидкой и

полужидкой консистенции (постепенно уплотняющийся с глубиной) с включениями белого цвета. Качественный анализ на наличие карбонатов (реакция с соляной кислотой) подтвердил первоначальное предположение, что эти включения представлены карбонатами. Образцы были высушены в стеклоглеродных тиглях при 70 °С и растерты в фарфоровой ступке.

Методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА-ЭД) с использованием спектрометра FXL 950 («Thermo Niton», США) в пробах определено содержание 16 химических элементов: Fe, Mn, Ti, Ca, Sr, Zn, Pb, Cu, Ni,

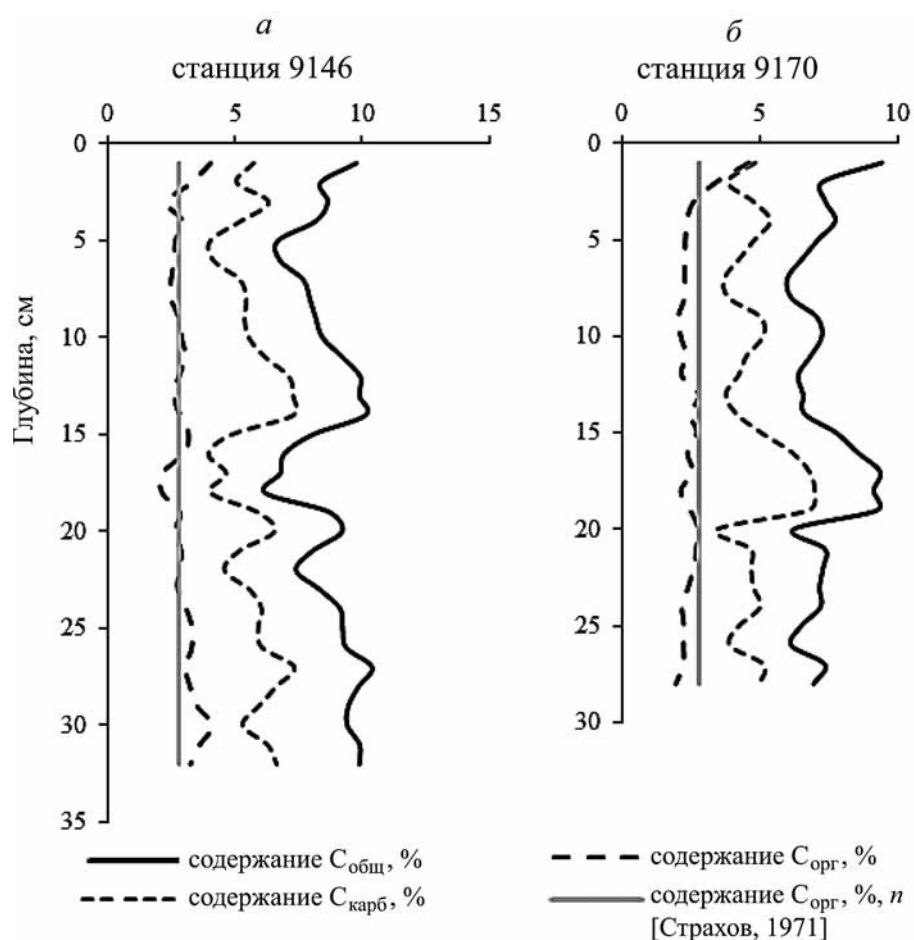
Таблица 1

Диапазон и средние значения содержания элементов в донных отложениях станций 9146, 9170 и 9149, а также фоновые, по [Митропольский и др., 1982], и кларки в земной коре, по [Виноградов, 1962]

№ п/п	Элемент	9146			9170			9149			С <sub>ф</sub> , по [1]	Кларк в земной коре, по [2]	
		С <sub>мин</sub>	С <sub>макс</sub>	С <sub>ср</sub>	С <sub>мин</sub>	С <sub>макс</sub>	С <sub>ср</sub>	С <sub>мин</sub>	С <sub>макс</sub>	С <sub>ср</sub>			
		г/кг											
1	Ca	110	300	190	102	232	151	196	300	251	—	30	
2	Fe	15	28	22	18	47	25,5	10	18	13,6	—	46,5	
3	K	12,6	20	16	14,2	19	16,5	11	15,5	13	—	25	
4	Ti	0,9	2,4	1,5	1,2	2,2	1,7	0,6	1,2	0,9	4,2	4,5	
5	Mn	0,2	0,4	0,3	0,3	0,7	0,4	0,2	1,3	0,45	0,45	1	
6	S	6	17	10	6	13	9	2,4	7,5	4,5	—	0,5	
7	Sr	0,5	1,2	0,8	0,5	1	0,7	1	1,5	1,2	0,7	0,3	
		мг/кг											
8	As	9	18	13	12	46	17	5	21	12	11,4	1,7	
9	Mo	33	86	57	37	73	48	5	9	7	33	1,1	
10	Cu	44	66	57	35	170	60	36	53	47	40	47	
11	Pb	11	44	20	12	80	24	11	35	21	24	16	
12	Ni	18	71	45	22	88	44	20	100	52	85	58	
13	Zn	35	81	55	44	230	71	30	66	45	147	83	
14	V	33	86	57	48	83	64	30	50	40	120	90	
15	Cr	37	83	56	44	90	61	30	57	42	100	83	
16	Zr	70	105	85	80	104	95	60	97	74	130	170	

Примечание: прочерк — фоновые значения для концентрации элементов не установлены; [1] — [Митропольский и др., 1982]; [2] — [Виноградов, 1962].

Рис. 2. Графики зависимости содержания углерода ( $C_{\text{общ}}$ ,  $C_{\text{орг}}$  и  $C_{\text{карб}}$ ) от глубины залегания отложений на станциях 9146 и 9170.



S, As, Mo, Cr, V, K и Zr. Содержание остальных микроэлементов оказалось ниже пределов обнаружения прибора. Правильность контролировалась по стандартным образцам SSK-2, SKR-2, SKR-3, SDPS-2, BAM-U110, 2710a, 8097-2002 (PDP) и Nist SiO<sub>2</sub>. Измерения проводены в спектральной лаборатории кафедры геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

В образцах осадков с глубоководных станций в лаборатории физико-геологических исследований Института океанологии имени П.П. Ширшова РАН был определен общий и органический углерод ( $C_{\text{общ}}$  и  $C_{\text{орг}}$ ) кулонометрическим методом на экспресс-анализаторе углерода АН-7529 М (ОАО «ГЗИП», РФ). Методика основана на кулонометрическом титровании поглощенного диоксида углерода, выделившегося в результате высокотемпературного (900 °C) сжигания проб в токе воздуха, очищенного от CO<sub>2</sub>. Содержание карбонатного углерода ( $C_{\text{карб}}$ ) рассчитывали по разности между содержанием общего и органического углерода.

#### Результаты исследований и их обсуждение.

В табл. 1 представлено содержание элементов (минимальное, максимальное и среднее) для каждой из изученных колонок, фоновое содержание в донных отложениях Черного моря, согласно [Митропольский и др., 1982], а также кларки элементов в земной коре, по [Виноградов, 1962].

Содержание всех изученных элементов, за исключением меди и стронция, не превышает фоновых значений. Среднее содержание меди и стронция незначительно (до 1,5 раз) выше фоновых.

Исследовав поведение и распределение  $C_{\text{орг}}$  Н.М. Страхов [1971] считал, что геохимическая трансформация  $C_{\text{орг}}$  определяет окислительный или восстановительный характер раннего диагенеза, при этом в ходе последнего образуется сероводород. Илы, образованные в солоноватом (опресненном) бассейне, где сероводородного заражения еще не было, содержат очень мало  $C_{\text{орг}}$ . Среднее содержание  $C_{\text{орг}}$  в колонках станций 9146 и 9170 — 3 и 2,5% соответственно, что примерно равно фоновому значению 2,8%, по [Страхов, 1971]. На рис. 2 представлены графики зависимости содержания углерода ( $C_{\text{общ}}$ ,  $C_{\text{орг}}$ ,  $C_{\text{карб}}$ ) от глубины залегания осадка.

Донные отложения водных объектов накапливают микроэлементы до уровней, намного превышающих их содержание в водной толще. Одна из проблем, стоящих перед исследователями, — выявление источников поступления микроэлементов. Для выявления вклада литогенного или иного (биогенного, антропогенного и др.) источника формирования микроэлементного состава донных отложений были рассчитаны значения коэффициента обогащения (КО) относительно среднего состава земной коры по формуле:

$$КО = (Эл/ Э_{инд})_{проба} / (Эл/ Э_{инд})_{з.к.},$$

где Эл и Эл<sub>инд</sub> — содержание химического элемента и индикаторного элемента в пробе донных отложений и верхней части континентальной земной коры соответственно.

В качестве индикаторного элемента литогенной составляющей можно использовать Al, Ti, Sc и некоторые другие [Соловов и др., 1990]. В своих исследованиях мы рассчитали значения коэффициента обогащения относительно Ti.

Элементы, для которых значение КО≤3, имеют преимущественно терригенный источник, близкий по составу к земной коре. Для большинства элементов (Fe, K, Ti, V, Cr, Zr и Zn) КО≤2, что свидетельствует об их преимущественно литогенном источнике. Для Cu, Pb и Ni>2, но не превосходит 10. Причем на глубоководных станциях среднее значение КО меньше, чем на прибрежных, что может свидетельствовать об антропогенном источнике поступления этих элементов в донные отложения станции 9149. Лишь для Ca, Sr, S, As и Mo выявлено заметное обогащение донных отложений Черного моря относительно среднего состава верхней части континентальной земной коры (табл. 2). Обогащение Ca и Sr можно объяснить тем, что морские планктонные организмы строят свои раковины из кальциевых минералов,

Таблица 2

Значения коэффициента обогащения элементов относительно среднего состава земной коры, рассчитанные по Ti

Элемент	Станция	КО <sub>макс</sub>	КО <sub>мин</sub>	КО <sub>ср</sub>
Cu	9146	6	2	4
	9170	12	3	5
	9149	10	5	7
Pb	9146	11	2	4
	9170	11	2	4
	9149	14	4	8
Ni	9146	4	1	2
	9170	5	2	3
	9149	10	3	6
Ca	9146	34	13	22
	9170	38	10	18
	9149	90	35	54
Sr	9146	20	3	10
	9170	17	5	8
	9149	42	17	26
Mo	9146	135	43	79
	9170	172	74	100
	9149	45	17	26
As	9146	34	13	21
	9170	80	19	32
	9149	79	15	42
S	9146	141	48	84
	9170	103	44	73
	9149	125	35	66

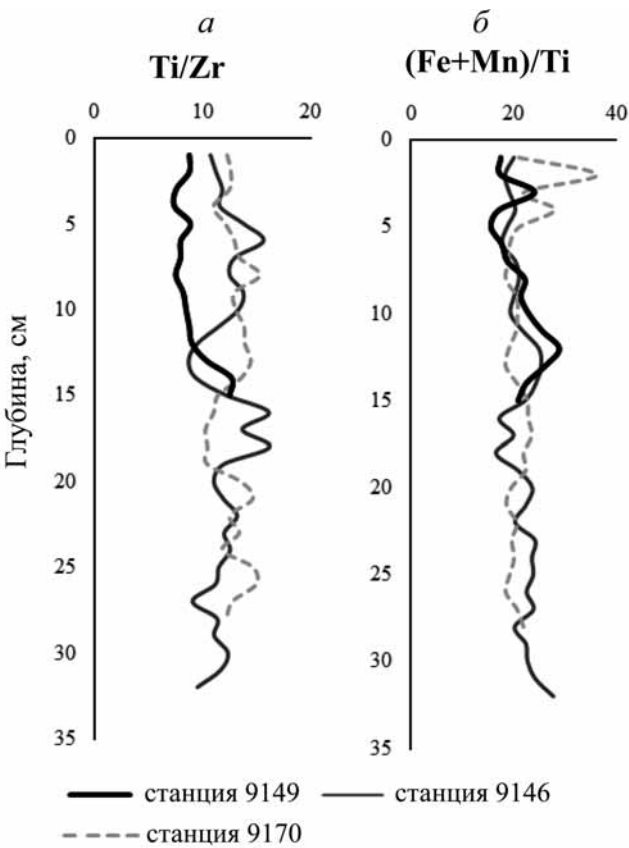


Рис. 3. Изменение индикаторных отношений Ti/Zr (а) и (Fe+Mn)/Ti (б) по глубине колонки донных осадков

в которые Sr может входить изоморфно. После отмирания организмов и опускания их на дно, донные отложения обогащаются этими элементами. Этими же причинами объясняется и то, что значения КО для отложений мелководной станции 9149 приблизительно в 2 раза больше, чем для отложений глубоководных станций 9146 и 9170. Таким образом, для этих элементов характерен биогенный источник поступления.

К обогащению донных осадков такими элементами, как S, As и Mo, вероятнее всего, приводит развитие сероводородного заражения в глубинах Черного моря. Максимальные значения КО характерны для Mo вследствие его соосаждения из морской воды вместе с сульфидами железа.

Реконструкция основных факторов, влияющих на процессы накопления осадочного материала в бассейнах седиментации, таких, как палеоклимат, особенности выветривания и состав пород в источниках сноса, гидродинамика, морфология и глубина бассейна, окислительно-восстановительные характеристики придонных вод и т.д., имеет большое значение для создания моделей эволюции седиментационных бассейнов. В настоящее время по геохимическим данным на основании ряда индикаторных отношений элементов можно получить сведения о фациальных обстановках накопления осадков (глубина области осадконакопления, соленость, окислительно-восстанови-

тельные особенности придонного слоя воды и др.) [Маслов, 2005].

Согласно [Интерпретация..., 2001], для оценки дальности переноса терригенного материала может быть использовано отношение  $Ti/Zr$ . Этот параметр отражает лучшую сохранность цирконов по сравнению с  $Ti$ -содержащими минералами при длительной транспортировке или многократном переотложении кластики.

Наши расчеты показали, что для донных отложений глубоководных колонок соотношение  $Ti/Zr$  варьирует от 9–10 до 15–16 (в среднем 12–13), для мелководной колонки — от 7 до 12 (в среднем 9) (рис. 3, а). Незначительная разница в полученных значениях говорит о том, что это индикаторное отношение в большей степени применимо для океанических донных осадков, где перенос осуществляется на значительно более дальние расстояния.

Н.М. Страхов [1976] пришел к выводу, что отношение  $(Fe+Mn)/Ti$  может быть индикатором наличия в осадках продуктов подводных вулканических эксгаляций (процессов, связанных с деятельностью летучих компонентов, отделившихся от магмы и покинувших место ее кристаллизации). Железо и марганец в этом отношении выступают эксгаляционными компонентами, а титан — терригенным.

Для глубоководных колонок соотношение  $(Fe+Mn)/Ti$  варьирует от 17–19 до 28–36 (в среднем 22), для мелководной колонки — от 15 до 28 (в среднем 21) (рис. 3, б). Согласно [Страхов, 1976], значения модуля  $(Fe+Mn)/Ti$  в осадках современных водоемов, в которые заведомо не поступали продукты вулканических извержений, изменяются в пределах 7,7–17, увеличиваясь от песков к глинам. Полученные нами значения превышают указанные границы, следовательно, можно предполагать присутствие в осадках продуктов вулканических эманаций. Согласно данным статьи [Розанов, Гурский, 2016], в донных отложениях Черного моря наблюдаются высокие значения содержания широкого спектра макро- и микроэлементов ( $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Zn$ ,  $Cu$ ,  $N$  и др.), что указанные авторы связывают с проявлением грязевого вулканизма в акватории Черного моря, где установлено до 70 грязевых вулканов [Атлас..., 2015]. Значимые различия в значениях индексов, рассчитанных нами для мелководной и глубоководных колонок, не обнаружены, что, вероятнее всего, объясняется обширным проявлением грязевого вулканизма на всей акватории Черного моря.

В начале 1980-х гг. Р. Бернером и Р. Райсвеллом [Berner, Raiswell, 1983] в качестве индикатора палеосолености бассейнов осадконакопления было предложено отношение  $C_{орг}/S$ , которое может служить своеобразным экспресс-методом анализа палеосолености среды осадконакопления (при условии, что содержание  $C_{орг}$  в породах составляет не менее 1%).

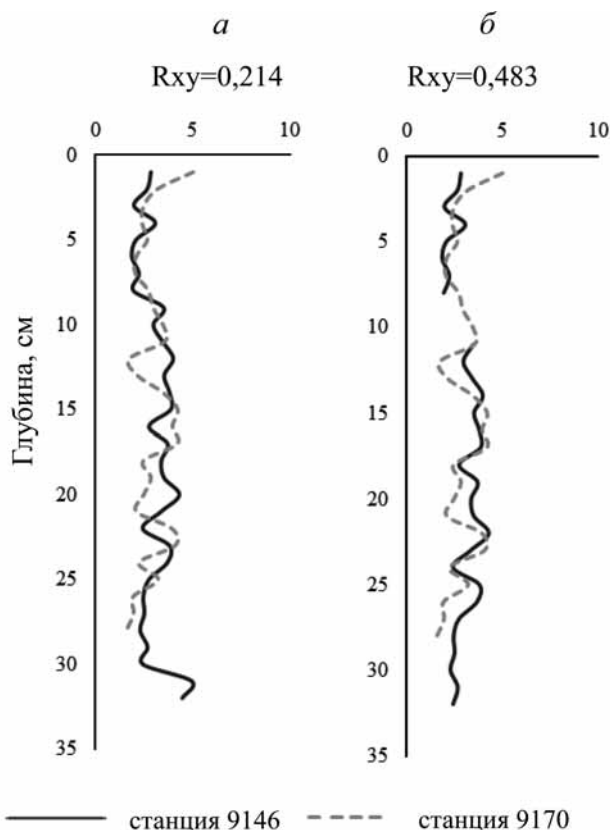


Рис. 4. Изменение индикатора палеосолености ( $C_{орг}/S$ ) по глубине, рассчитанное (а) и с учетом имитации перерыва в осадконакоплении на станции 9146 (б). Критическое значение для  $R_{xy}$  для 26 степеней свободы при уровне значимости 0,01 составляет 0,479

Состав и количество захороняемого в осадках органического вещества (ОВ) зависит в первую очередь от биопродуктивности водоемов. На фоссилизацию в осадках значительного количества органики влияет и сероводородное заражение придонных вод. Общие вопросы формирования позднедокембрийских и фанерозойских водоемов с бескислородными придонными обстановками рассмотрены Н.М. Страховым [1976]. Известно, что в современных и более древних фанерозойских морских глинистых осадках отношение  $C_{орг}$  к аутигенной (пиритной) сере составляет около 3. По нашим данным, для колонок станций 9146 и 9170 соотношение  $C_{орг}/S$  варьирует от 2 до 5 (в среднем 3). Начиная с глубины 9 см графики незначительно смещаются (рис. 4, а). На основании этого было выдвинуто предположение о возможности перерыва в осадконакоплении (предположительно в колонке станции 9146). Разрыв и смещение графика, имитирующие отсутствие осадконакопления в колонке станции 9146 на глубине 9–11 см (рис. 4, б), привели к тому, что корреляция значений отношения  $C_{орг}/S$ , рассчитанных для двух колонок, значительно улучшилась и стала значимой, что подтверждает выдвинутую гипотезу.

В качестве показателей окислительно-восстановительных обстановок в придонных водах

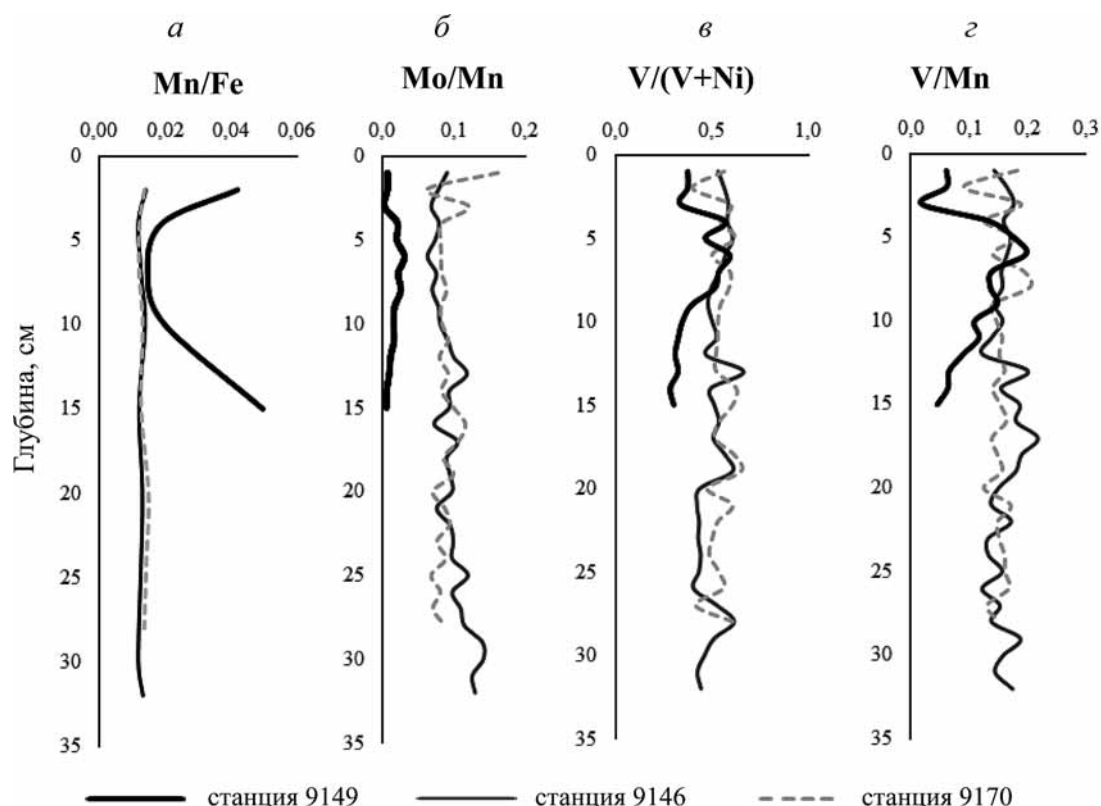


Рис. 5. Изменение индикаторных отношений элементов по глубине: Mn/Fe (а), Mo/Mn (б), V/Mn (в) и V/(V+Ni) (з)

седиментационных бассейнов в современной геологической литературе используют различные геохимические индексы, такие, как Fe/Mn, Mo/Mn, V/Mn, V/(V+Ni).

Отношение Mn/Fe будет тем меньше, чем ниже концентрация кислорода в водяном столбе. Это объясняется более быстрым восстановлением Mn по сравнению с Fe в бескислородных условиях, что приводит к концентрированию Fe по отношению к Mn в твердой фазе осадков и вследствие этого к уменьшению отношения Mn/Fe [Naeher et al., 2013].

Отношение Mn/Fe (рис. 5, а) в донных осадках станций 9146 и 9170 колеблется от 0,012 до 0,014 и от 0,012 до 0,015 соответственно (в среднем 0,013) в обеих колонках, тогда как на станции 9149 оно варьирует от 0,015 до 0,05 (в среднем 0,03), что соответствует среднему значению отношения Mn/Fe в осадочных породах [Виноградов, 1962]. Это обусловлено тем, что в условиях сероводородного заражения преобладают восстановительные условия, следовательно, отношение Mn/Fe в осадке в среднем в 2,2 раза меньше в глубоководных колонках, чем в прибрежной. На станциях 9146 и 9170 не наблюдается динамики изменения отношения Mn/Fe, следовательно, можно сделать вывод о том, что на этих станциях всегда преобладали восстановительные условия, это можно объяснить тем, что станции 9146 и 9170 — глубоководные с сероводородным заражением. На станции 9149 в толще 15–10 см отношение Mn/Fe резко уменьшалось от 0,050 до 0,020, следовательно, снижалась концентрация кислорода, и начинали преобладать

восстановительные условия. В толще 10–5 см Mn/Fe=0,015, т.е. в период накопления этих осадков преобладали восстановительные условия, схожие с условиями на станциях 9146 и 9170. В толще 5–0 см наблюдается резкое увеличение Mn/Fe от 0,015 до 0,042, следовательно, возрастала концентрация кислорода, т.е. условия становились более окислительными.

В бассейнах с сероводородным заражением величина отношения Mo/Mn (коэффициент стагнации) варьирует от 0,0n до 0,n, тогда как в хорошо аэрируемых водоемах она составляет около 0,00n [Маслов, 2005]. Полученные результаты соответствуют данным А.В. Маслова: в осадках станций 9146 и 9170 соотношение Mo/Mn варьирует от 0,06 до 0,14–0,16 (в среднем 0,1), а на станции 9149 — от 0,002 до 0,031 (в среднем 0,014) (рис. 5, б).

Отношение V/(V+Ni) по данным, приведенным в работах [Hatch et al., 1992; Lewan, 1984], варьирует от 0,65–0,7 в осадках, накапливавшихся в умеренно бескислородных условиях, и увеличивается почти до 1 в отложениях отчетливо выраженных редокс-обстановок. По нашим данным, для донных отложений станций 9146 и 9170 соотношение V/(V+Ni) варьирует от 0,4 до 0,6–0,7 (в среднем 0,5), а для осадков станции 9149 — от 0,3 до 0,6 (в среднем 0,4) (рис. 5, в).

Отношение V/Mn в донных отложениях глубоководных станций варьирует от 0,1 до 0,2 (в среднем 0,2), тогда как для донных отложений станции 9149 оно изменяется от 0,02 до 0,2 (в среднем 0,1) (рис. 5, з).

Для отложений станций 9146 и 9170 характерна лишь незначительная динамика изменения трех рассмотренных отношений. Тогда как для отложений станции 9149 наблюдается увеличение значений всех трех отношений в толще осадков 9–5 см, т.е. в период накопления этих осадков преобладали восстановительные условия, схожие с условиями на станциях 9146 и 9170.

Исходя из вышесказанного можно предположить, что нижняя толща осадка на станции 9149 накапливалась в прибрежных условиях, затем в результате морской трансгрессии условия осадконакопления для этой колонки изменились на глубоководные с возможным сероводородным заражением, а в настоящее время осадконакопление вновь происходит в прибрежных условиях.

**Выводы.** 1. Содержание всех изученных элементов, за исключением меди и стронция, не превышает фоновых значений. Среднее содержание меди и стронция незначительно (до 1,5 раз) выше фоновых.

2. Для большинства исследованных элементов (Fe, K, Ti, V, Cr, Zr и Zn) значения КО не превышает 2, что свидетельствует о преимущественно литогенном источнике их поступления. Для Cu, Pb и Ni величины КО находится в диапазоне 2–10, что указывает на вероятность антропогенного источника их поступления в донные отложения станции 9149. Значительное обогащение осадков Ca и Sr, очевидно, обусловлено биоаккумуляцией организмов с карбонатной функцией (биогенный источник), тогда как S, As и Mo накапливаются в большей степени в восстановленных осадках в

условиях сероводородного заражения (хемогенный источник).

3. Рассчитанные значения геохимического модуля  $(Fe+Mn)/Ti$  указывают на присутствие в осадках продуктов вулканических эманаций. Значимые различия в индексах, рассчитанных для мелководной и глубоководных колонок, не обнаружены, что, вероятнее всего, объясняется обширным проявлением грязевого вулканизма на всей акватории Черного моря.

4. Реконструкция палеосолёности Черного моря на основании индикаторного отношения  $C_{org}/S$  позволила предположить наличие перерыва в осадконакоплении в районе станции 9146.

5. Анализ величин индикаторных отношений элементов, указывающих на динамику кислорода в придонном слое воды в процессе осадконакопления ( $Mn/Fe$ ,  $Mo/Mn$ ,  $V/(V+Ni)$  и  $V/Mn$ ), позволяет предположить, что нижняя толща отложений на станции 9149 накапливалась в прибрежных условиях, затем в результате морской трансгрессии условия осадконакопления для этой колонки изменились на глубоководные с возможным сероводородным заражением, а в настоящее время осадконакопление вновь происходит в прибрежных условиях.

**Финансирование.** Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ, тема № 0149-2019-0007 (руководитель акад. РАН А.П. Лисицын), сбор и обработка материалов проведена при поддержке РНФ (проект № 14-27-00114-П «Взаимодействие геосфер и минеральные ресурсы Мирового океана», руководитель акад. РАН А.П. Лисицын).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Атлас грязевых вулканов / Под ред. А.Д. Исмаиладзе. Баку: Изд-во Nafta-Press, 2015. 323 с.

Архангельский А.Д., Страхов Н.М. Геологическое строение и история развития Черного моря. Л.: Изд-во АН СССР, 1938.

Батулин Г.Н. Геохимия сапропелей Черного моря // Геохимия. 2011. № 5. С. 556–560.

Валяшко М.Г., Гурский Ю.Н. О метаморфизации иловых вод Черного моря // V конф. по химии моря: Тез. докл. М.: АН СССР, 1971. С. 13–15.

Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в горных породах // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.

Волков И.И. Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 271 с.

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.

Гурский Ю.Н., Гуляева Л.А. Бром и йод при седиментации и диагенезе современных морских отложений // Геохимия йода и брома в осадочной толще нефтематеринских областей. М.: ИГиРГИ АН СССР, 1971. С. 12–26.

Гурский Ю.Н., Потапова Л.И. Процесс преобразования органического вещества по данным лиминис-

центно-микроскопического изучения // Геохимия. 1972. № 8. С. 997–1005.

Геологическая история Черного моря по результатам глубоководного бурения / Под ред. Ю.П. Непрочнова. М.: Наука, 1980. 212 с.

Иванов М.В. Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы: Автореф. канд. дисс. М., 1964. 44 с.

Интерпретация геохимических данных. Т. 1 / Под ред. Е.В. Склярова. М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 288 с.

Маслов А.В. Осадочные породы: методы изучения и интерпретации полученных данных: Учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2005. 289 с.

Митропольский А.Ю., Безбородов А.А., Овсяный Е.И. Геохимия Черного моря. Киев: Наукова думка, 1982. 144 с.

Неретин Л.Н. Современное состояние сероводородной зоны Черного моря: Автореф. канд. дисс. М., 1996. 26 с.

Овсяный Е.И., Котельянец Е.А., Орехова Н.А. Мышьяк и тяжелые металлы в донных отложениях Балаклавской бухты (Черное море) // Морской гидрофизический журн. 2009. № 4. С. 67–80.

Розанов А.Г., Гурский Ю.Н., Геохимические особенности осадков северо-восточной части Черного моря // Океанология. 2016. Т. 56, № 6. С. 919–934.



Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых / Под ред. А.П. Соловова. М.: Недра, 1990. 335 с.

*Страхов Н.М.* Геохимическая эволюция Черного моря в голоцене // Литология и полезные ископаемые. 1971. № 3. С. 3–16.

*Страхов Н.М.* Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука, 1976. 300 с.

*Харченко В.В., Долгий А.А.* Сероводород Черного моря // Разработка месторождений. 2014. Т. 8. С. 321–325.

*Ширкин Л.А.* Рентгенофлуоресцентный анализ объектов окружающей среды: Учеб. пособие. Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2009. 65 с.

*Berner R. A., Raiswell R.* Burial of organic carbon and pyrite sulphur in sediments over Phanerozoic time: a new

theory // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1983. Vol. 47. P. 855–862.

*Hatch J.R., Leventhal J.S.* Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A. // *Chem. Geol.* 1992. Vol. 99. P. 65–82.

*Lewan M.D.* Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1984. Vol. 48. P. 2231–2238.

*Naeher S., Gilli A., North R.P.* et al. Tracing bottom water oxygenation with sedimentary Mn/Fe ratios in Lake Zurich, Switzerland // *Chem. Geol.* 2013. Vol. 352. P. 125–133.

Поступила в редакцию 00.00.2019

Поступила с доработки 00.00.2020

Принята к публикации 00.00.2020