

УДК 553.72 (575.3)

Е.С. Казак¹, А.В. Корзун², Г.Г. Ахманов³, Е.А. Бакай⁴

ГЕОХИМИЯ ПОРОВЫХ ВОД ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ШЕЛЬФА БАРЕНЦЕВА МОРЯ

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

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

Представлены результаты изучения химического состава поровых вод донных осадков в северо-восточной части Баренцева моря. Установлено, что минерализация иловых вод формируется главным образом за счет ионов Cl^- , Na^+ и в меньшей степени сульфат-иона и Mg^{2+} . По составу поровые воды относятся к хлоридным натриевым и близки к составу поверхностной воды Баренцева моря. Впервые приведены экспериментальные данные о емкости катионного обмена (13,98–35,50 мг-экв/100 г породы) и составе обменного комплекса отложений ($\text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{K}$). По классификации В.А. Сулина 90% исследованных проб поровых вод имеет морской генезис, в оставшихся наблюдается изменение типа вод на хлоридно-натриево-кальциевый за счет процессов катионного обмена в донных илах. Установлено крайне слабое проявление процессов редукции сульфатов в некоторых образцах и их отсутствие в подавляющем большинстве проб донных осадков.

Показано, что особенность поровых вод — слабое протекание процессов их прямой метаморфизации. Обнаружено, что концентрация растворенных редкоземельных элементов (РЗЭ) в поровых водах составляет до 1,589 мкг/л при содержании их в илах до 144,051 мг/кг, наблюдается отрицательная цериевая и положительная европиевая аномалии как в поровых водах, так и в донных осадках. По результатам расчета индекса насыщения для всех проб выявлено недонасыщение поровых вод по отношению к содержанию гипса и галита и пересыщение в некоторых пробах относительно кальцита и доломита, что свидетельствует о возможности образования последних в осадках в ходе диагенеза. Комплексная интерпретация полученных результатов позволила получить полное представление о ведущих геохимических процессах формирования химического облика иловых вод в системе поровые воды–донные осадки в северо-восточной части Баренцева моря.

Ключевые слова: Баренцево море, поровые воды, емкость катионного обмена, сульфатредукция, иловые воды, донные отложения, редкоземельные элементы (РЗЭ), геохимические процессы.

The paper presents the pore waters composition's experimental results in the northeastern part of the Barents Sea. The pore water contains Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} and Mg^{2+} as dominant components and is quite similar to the Barents Seawater composition. For the first time, we measured the cation exchange capacity of (13.98–35.50 meq/100 g) and the exchanging cations composition ($\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$) of bottom sediments. We find that most of the sampled pore water (near 90%) have marine nature, and only near 10% is slightly transformed with sulfate reduction processes due to the diagenesis. We measure that the rare earth elements (REE) content in pore water is up to 1.589 $\mu\text{g/L}$ with their content in sediments up to 144.051 mg/kg, negative cerium and positive europium anomalies are observed both in the pore waters and in bottom sediments. We calculated using PHREEQC that pore water undersaturated to gypsum and halite and supersaturated to calcite and dolomite, which may precipitate in deposits during diagenesis.

Key words: Barents Sea, pore water, cation exchange capacity, sulfate reduction, bottom sediments, rare earth elements (REE), geochemical processes.

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра гидрогеологии, ст. науч. с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: Kanigu@mail.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра гидрогеологии, доцент, канд. геол.-минер. н.; e-mail: a_korzun@mail.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, доцент, канд. геол.-минер. н.; e-mail: akhmanov@geol.msu.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, ст. науч. с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: bakay_lena@inbox.ru

Введение. Баренцево море относится к материковым окраинным морям, это самое западное из морей Северного Ледовитого океана, омывающих берега Российской Федерации. Акватория северо-восточной части Баренцева моря лежит в пределах обширного Северо-Баренцевоморского осадочного бассейна. Кристаллический фундамент представлен архейско-протерозойскими метаморфическими и магматическими породами — гранитами, гнейсами, амфиболитами [Line et al., 2018; Давыдов и др., 2016; Ступакова и др., 2015]. Голоценовые морские осадки Баренцева моря, за редким исключением, полностью представлены терригенными накоплениями, которые формируются под влиянием сложных и разнообразных гидродинамических условий. Основные источники терригенного материала — продукты береговой солифлюкции и абразии, твердый речной сток, атмосферный привнос аэрозолей, поступление частиц с водами Норвежского течения, перенос дрейфующими льдами, размыв дна подводных поднятий и др. [Айбулатов и др., 1999; Гурский, 2001, 2003; Новиков, 2017; Новиков, Драганов, 2018].

Изучение геохимии донных осадков и поровых вод Баренцева моря было начато еще в 1960-х гг. В настоящее время акватория Баренцева моря дополнительно привлекает к себе внимание отечественных и зарубежных исследовательских групп в связи с обнаружением здесь внушительных запасов полезных ископаемых, в первую очередь нефти и газа [Давыдов и др., 2016]. Локальные фокусированные выходы газовых потоков над поверхностью донных осадков в районе Восточно-Баренцевоморской впадины доказывают перспективность разведки запасов углеводородов в этом регионе [Ступакова и др., 2015]. Такие фокусированные потоки глубинных флюидов могут вызывать изменение химического состава иловых вод донных отложений, поэтому изучение их состава и свойств может помочь в выявлении геохимических критериев нефтегазоносности и в дальнейшем помочь в ходе поисково-разведочных работ.

Отметим, что исследования геохимии поровых вод проводились преимущественно в западной части шельфа Баренцева моря. Определение некоторых гидрохимических характеристик иловых растворов донных отложений литорали Восточного Мурмана и Белого моря выполняли Е.Н. Черновская [1956] и А.Г. Карельская [Карельская, Агарова, 1979]. Масштабные исследования геохимии придонной и иловой воды проводили сотрудники кафедры геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова на материалах трех экспедиций в Белое и Баренцево моря [Гурский, 2001, 2003]. Изучением химического состава иловых вод в юго-западной части шельфа Баренцева моря и палеореконструкциями занималась Л.Г. Павлова [Павлова, 2001]. Микроэлементы в

составе донных отложений Баренцева моря изучали в связи с задачами выявления и оценки уровня техногенного загрязнения [Лаптева, Плотицына, 2017; Новиков, 2017; Новиков, Драганов, 2018]. В то же время поровые воды донных осадков северо-восточного сектора шельфа Баренцева моря крайне слабо изучены.

Основная цель нашей работы — изучение гидрогеохимических процессов формирования химического состава поровых вод на основании анализа образцов донных отложений, отобранных в северо-восточной части Баренцева моря (рис. 1) в экспедиции ТТР-19 (48-й рейс НИС «Академик Николай Страхов»; июль—август 2020 г.), организованной геологическим факультетом МГУ имени М.В. Ломоносова при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Материалы и методы исследования. Определение макро- и микрокомпонентного состава поровых вод проводилось для 47 образцов, отобранных на 45 станциях донного опробования в пределах района исследований. Пробы отобраны с борта судна ударной трубкой (длина 4 м) с внутренним диаметром 110 мм и массой около 700 кг. На палубе, после подъема трубки, из нее извлекали керн, отбирали образцы, которые герметично упаковывали в пакеты с zip-замком, снабжали этикеткой, хранили и транспортировали образцы в холодильных камерах при температуре +4 °С. Образцы изучены в лабораториях геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

В лаборатории после вскрытия пакета с образцом измеряли значения рН и Eh прямым потенциометрическим методом на приборе «Эксперт-001». Затем часть образца использовали для определения влажности, из оставшейся части извлекали поровые воды методом центрифугирования на центрифуге «ОПН-18» (20 мин, 7000 об./мин). Затем образец высушивали, а материал использовали для анализа химического и минерального состава, а также для измерений емкости катионного обмена (ЕКО).

Минеральный состав определен методом рентгенофазовой дифрактометрии на анализаторе «Дрон-3М» (ошибка измерения 5%).

Определения ЕКО выполнены модифицированным методом Пфедффера (метод спиртового хлорида аммония) предварительной отмывкой образцов от легкорастворимых солей 70%-ным спиртом [Kazak, Kazak, 2020]. Величину ЕКО рассчитывали как сумму концентрации обменных катионов (кальция, магния, натрия и калия), обнаруженных в обменном комплексе донных илов. Определение содержания кальция, магния, натрия и калия выполнено методом ионной хроматографии.

В выделенных поровых водах измеряли величины рН и Eh. Методами объемного титрования определено содержание гидрокарбонат-иона

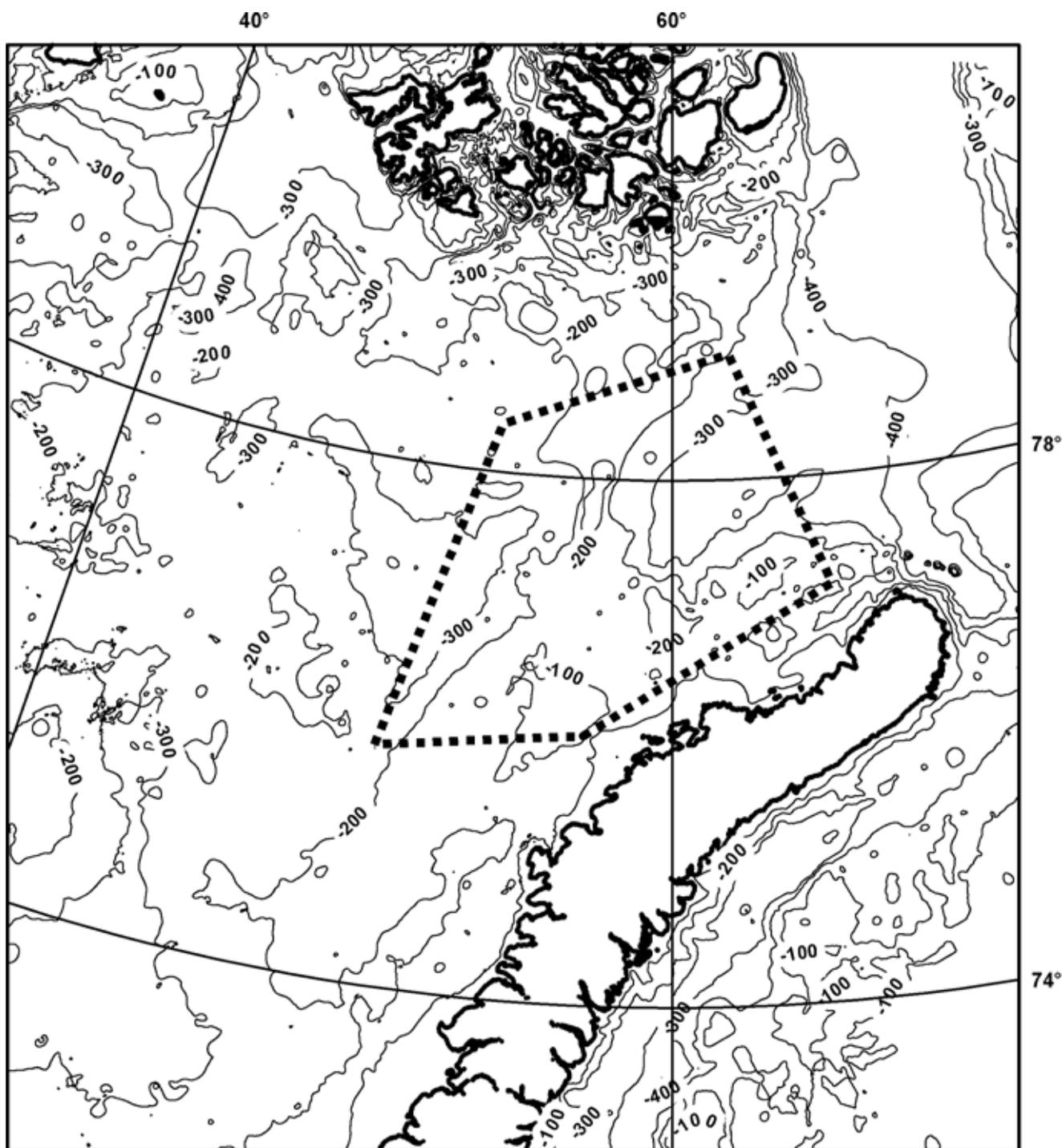


Рис. 1. Район исследований в северо-восточной части Баренцева моря

(±8 отн.%); методом ионной хроматографии — содержание катионов кальция, магния, натрия и калия, хлор-иона (±5 отн.%). Содержание сульфат-иона и железа (±15 отн.%) определено с помощью спектрофотометра.

Содержание микрокомпонентов в поровых водах и донных илах измеряли на масс-спектрометре высокого разрешения «ELEMENT2» с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ICP-MS) для элементного и изотопного анализа (производитель «Thermo Finnigan») (±3 отн.%).

Для количественной оценки отклонения системы донные осадки–поровые воды от равновесного состояния и понимания, какие минеральные фазы могут в ней осаждаться или растворяться, были рассчитаны индексы насыщения (*SI*) некоторых минералов:

$$SI = \lg \frac{[Kt^+][An^-]}{K}, \quad (1)$$

где $[Kt^+][An^-]=IAP$ — произведение молярных равновесных значений концентрации в растворе

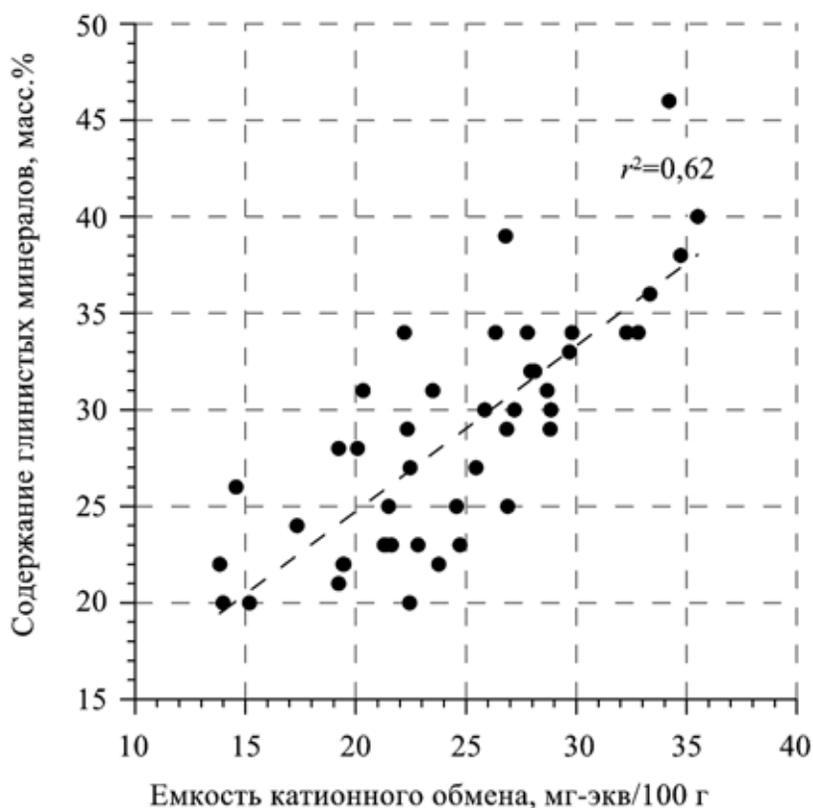


Рис. 2. Соотношение глинистых минералов и ЕКО для донных осадков Баренцева моря

солеобразующих катиона (Kt^+) и аниона An^- соответственно, мг/л; K — константа растворимости соединения при заданной температуре, мг/л.

При $SI=0$ раствор находится в равновесии с твердой фазой. При $SI>0$ раствор пересыщен и возможно осаждение минеральной формы. При $SI<0$ раствор недонасыщен и возможно растворение минералов. Расчеты выполнены в программном пакете PHREEQC для всех изученных образцов поровых вод. В расчетах среднюю температуру принимали за $0,5^\circ C$, а гидростатическое давление равным 25 атм.

Результаты исследований и их обсуждение. Донные отложения Баренцева моря представляют собой сложную физико-химическую систему, в состав которой входят твердая, жидкая и газообразная фазы. Твердая фаза представлена мелкодисперсным алевритовым минеральным веществом преимущественно кварцевого и калиево-полевошпатового состава (54–85 масс.%), с существенным содержанием глинистых минералов (от 15 до 46 масс.%) и низким содержанием карбонатных минералов (от 0 до 10 масс.%). По данным работы [Гурский, 2003], содержание органического вещества (ОВ) в донных осадках Баренцева моря очень низкое — 5 масс.%.

Определенные в ходе лабораторных работ значения ЕКО донных осадков Баренцева моря изменяются от 13,98 до 35,50 мг-экв./100 г и контролируются количеством глинистых минералов в составе илов (рис. 2). Установлено, что в обменном комплексе содержание (мг-экв./100г) ионов каль-

ция изменяется от 0,39 до 1,70; магния — от 1,48 до 7,07; натрия — от 10,79 до 27,65; калия — от 0,48 до 3,20 (табл. 1, рис. 3). Все образцы характеризуются морским типом поглощающего комплекса с отношением $rCa/(rNa+rK)<1$. Обменные катионы по всей глубине донных осадков выстраиваются в следующий ряд: $Na>Mg>Ca>K$. В целом определенные значения ЕКО донных осадков Баренцева моря близки к значениям величин ЕКО донных осадков Каспийского, Черного и Азовского морей [Гурский, 2003; Гурский, Левшенко, 1985] (табл. 1). Отличия распределения обменных катионов в составе донных осадков связаны с более активным проявлением диагенетических изменений в системе донные осадки–поровая вода в теплых морях. Нами установлено, что обменный комплекс изучаемых образцов донных осадков Баренцева моря сформировался в процессе седиментации за счет макрокатионного состава морской придонной воды и практически не изменился со временем из-за слабого проявления диагенетических процессов.

Жидкая фаза донных осадков — седиментационная вода, захваченная осадком из придонных слоев воды. По результатам измерений влажность донных отложений колеблется в широких пределах — от 10 до 69% и в среднем составляет 32%, при этом ее значение снижается с глубиной.

Состояние элементов с переменной валентностью в донных отложениях и поровых водах определяется окислительно-восстановительными и щелочно-кислотными условиями. Поэтому измерение величин окислительно-восстановитель-

Рис. 3. Состав обменного комплекса донных отложений Баренцева моря по данным наших исследований

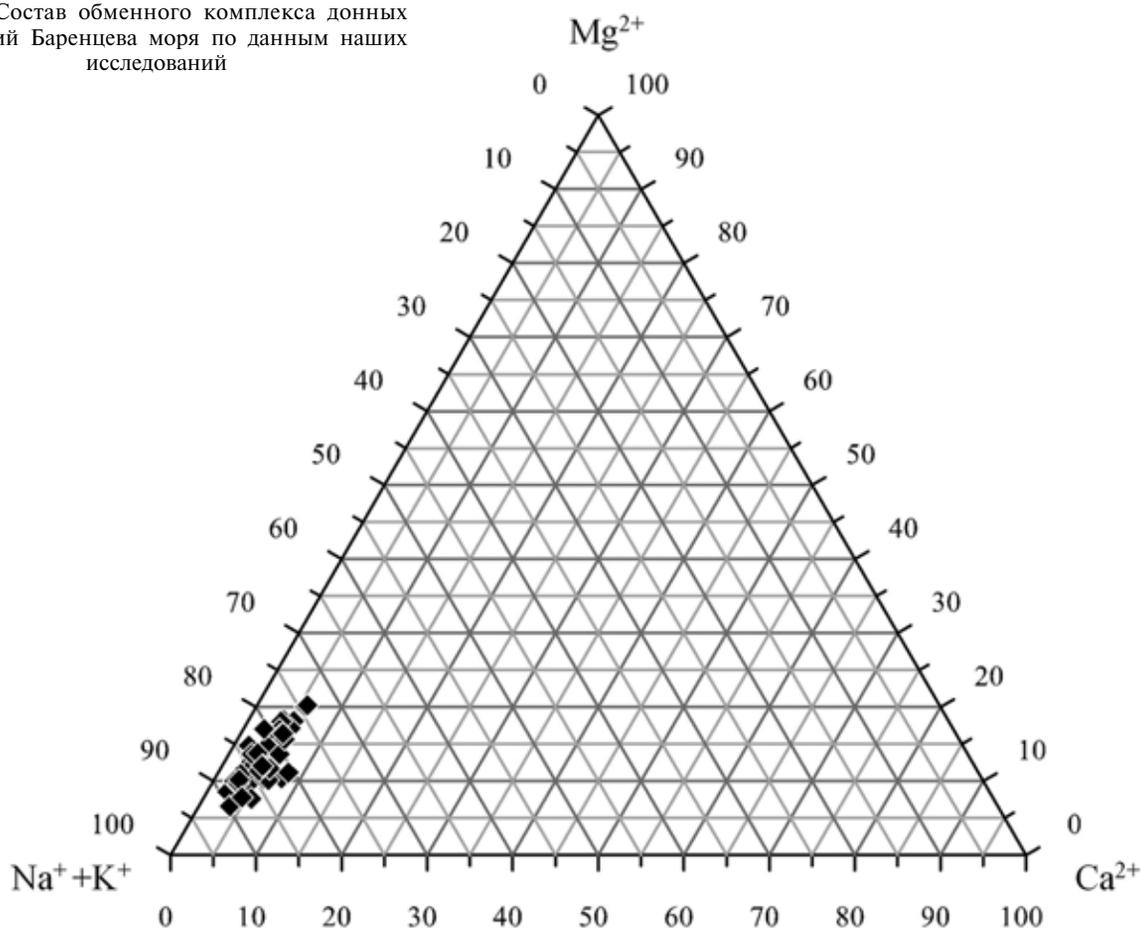


Таблица 1

Величины ЕКО и состав обменных катионов для донных отложений Каспийского, Черного, Азовского морей, по [Гурский, 2003; Гурский, Левшенко, 1985], и Баренцева моря по результатам наших исследований

Донные отложения	ЕКО, мг-экв/100 г	Состав обменного комплекса, мг-экв/100 г			
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Каспийское море	10,9–36,6	2,0–13,7	5,5–12,8	2,5–11,4	0,4–2,1
Черное море	8,0–29,0	1,2–3,4	2,3–8,8	2,3–14,4	0,7–2,9
Азовское море	19,9–29,1	0,9–3,4	2,4–6,5	9,1–17,4	1,9–6,1
Баренцево море	13,98–35,50	0,39–1,70	1,48–7,07	10,79–27,65	0,48–3,2

ного потенциала (Eh) и pH чрезвычайно важно для характеристики и изучения системы донные отложения–поровые воды. В силу различных причин измерение pH и Eh не выполнялось на борту судна сразу после отбора кернов донных осадков. Эти измерения проведены в лаборатории спустя несколько месяцев после отбора как в донных отложениях, так и в отжатых из них поровых водах. Несмотря на то что образцы донных отложений были упакованы в достаточно герметичные пакеты, измеренные в лаборатории значения Eh и pH отличаются от истинных *in situ*.

Величины pH и Eh, измеренные в образцах донных осадков, варьируют от 6,08 до 7,48 (в среднем 6,88) и от –45 до 84 мВ (в среднем 26 мВ)

соответственно (табл. 2). Эти значения в большинстве случаев ниже значений, измеренных для поровых вод, которые отжаты из образцов; они составляют 6,4–8,2 (в среднем 7,43) и 151–268 мВ (в среднем 198 мВ) (рис. 4). Такие различия связаны с тем, что при выделении поровых вод происходит нарушение состояния системы поровые воды–донные осадки за счет различных физико-химических процессов (смещение карбонатного равновесия в иловой воде, дегазация образца, поступление кислорода воздуха и последующее окисление компонентов в восстановительной форме, и пр.), как следствие величины pH и Eh в выделенной поровой воде изменяются в большую сторону. Мы считаем, что для характеристики

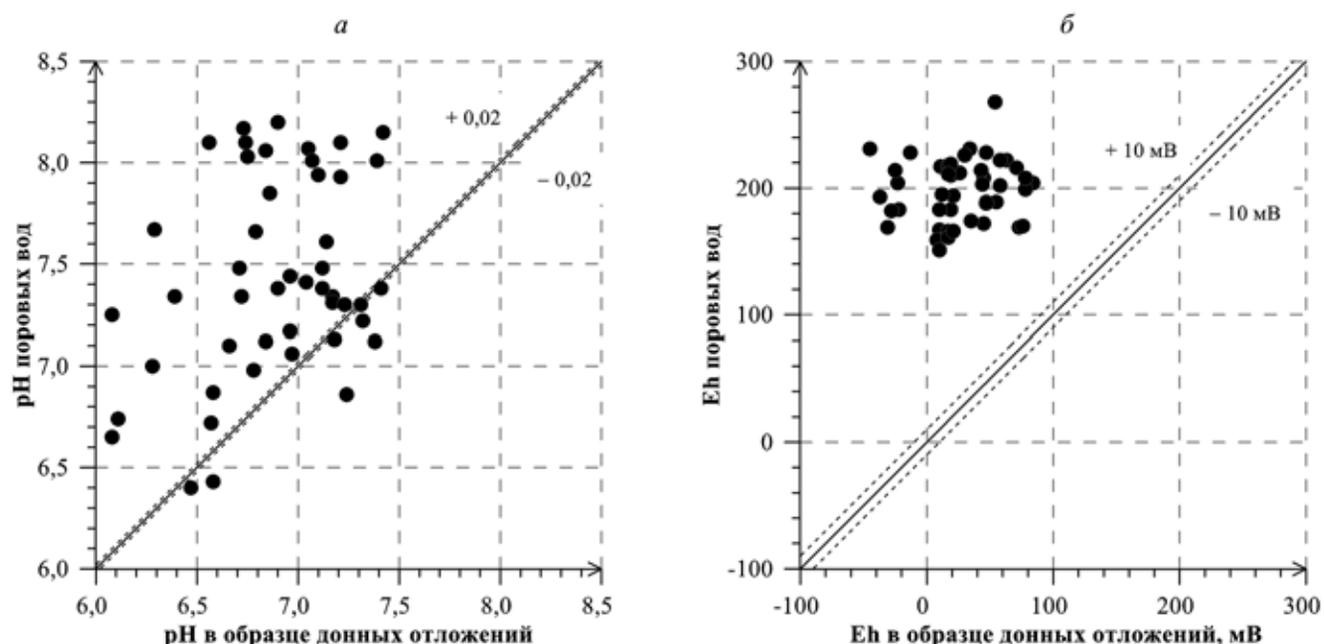


Рис. 4. Сравнение величин pH (а) и Eh (б), измеренных в керне донных отложений и в выделенной из него поровой воде

состояния системы донные осадки–поровые воды более достоверны те значения величин pH и Eh, которые измерены в донных осадках (табл. 2), а не в выделенных поровых растворах. Поэтому они будут использованы для дальнейшей комплексной интерпретации результатов.

Таблица 2

Величины pH, Eh и ионный состав поровых вод донных осадков Баренцева моря по данным лабораторных исследований

Компонент	Единица измерения	Содержание		
		минимальное	максимальное	среднее
pH	ед.	6,08	7,48	6,88
Eh	мВ	-45	84	26
HCO ₃ ⁻	г/л	0,12	0,31	0,19
Cl ⁻		16,51	27,50	18,96
SO ₄ ²⁻		2,61	5,50	3,20
Ca ²⁺		0,32	0,99	0,52
Mg ²⁺		0,80	2,06	1,13
Na ⁺		8,60	16,72	10,48
K ⁺		0,12	2,00	1,06
B ⁻		4,65	14,75	8,01
Bг ⁻	38,28	90,00	59,67	
Fe _{общ}	мг/л	0,02	0,68	0,21
Mn ²⁺		0,09	3,67	0,47
S ²⁻		0	0	0
Si ⁴⁺		2,94	18,65	8,28
Sr ²⁺		4,97	15,52	8,64
Zn ²⁺		0,08	4,00	0,41
PЗЭ		мкг/л	0,583	1,589
M	г/л	28,95	45,40	35,06

По литературным данным в поверхностном слое водной массы Баренцева моря значения pH изменяются от 8,12 до 8,32 и понижаются с глубиной до 7,55 в придонной воде [Козлов,

2005; Павлова, 2001]. В районе исследования до глубины 50 м от поверхности моря распространены холодные арктические воды с температурой, близкой к точке замерзания, ниже и до дна распространены теплые атлантические воды с температурой в пределах 1,2–3,6 °С и с соленостью 34,9 г/л [Kulakov et al., 2006; Laukert et al., 2019; Lien, Trofimov, 2013; Loeng et al., 1997; Дубинина и др., 2017], близкой к солёности вод океана, при содержании хлор-иона 18,62–18,91 г/л [Schauer et al., 2002]. По данным работы [Павлова, 2001], содержание макрокатионов в водах Баренцева моря с глубиной изменяется незначительно: концентрация Na⁺ и Mg⁺ увеличивается с 7,9 до 10,9 г/л и с 0,89 до 1,23 г/л соответственно, K⁺ — снижается с 0,25–0,49 г/л до 0,26–0,32 г/л в придонном слое, количество Ca²⁺ практически не изменяется (от 0,35–0,47 до 0,39–0,45 г/л).

В пробах донных отложений нами зафиксированы разные значения pH и Eh для различных интервалов разреза. Концентрация отдельных элементов в поровых водах также отличается (рис. 5). В районе исследования поровые воды донных илов характеризуются более низкими средними величинами pH (6,88) и более высокими значениями минерализации (M), чем поверхностные воды (табл. 2, рис. 5).

По нашим данным, M поровых вод Баренцева моря изменяется от 28,95 до 45,4 г/л (в среднем 35,06 г/л) (табл. 2, рис. 5) и формируется главным образом за счет ионов хлора и натрия ($r^2=0,84$ и $0,76$) и сульфат-иона ($r^2=0,46$) (рис. 6, а). В целом полученные значения M согласуются с данными предыдущих исследований [Гурский, 2003; Павлова, 2001], где было установлено, что M иловых вод составляет 34,08–40,97 и 32,1–42,1 г/л соответственно. Повышенная минерализация по-

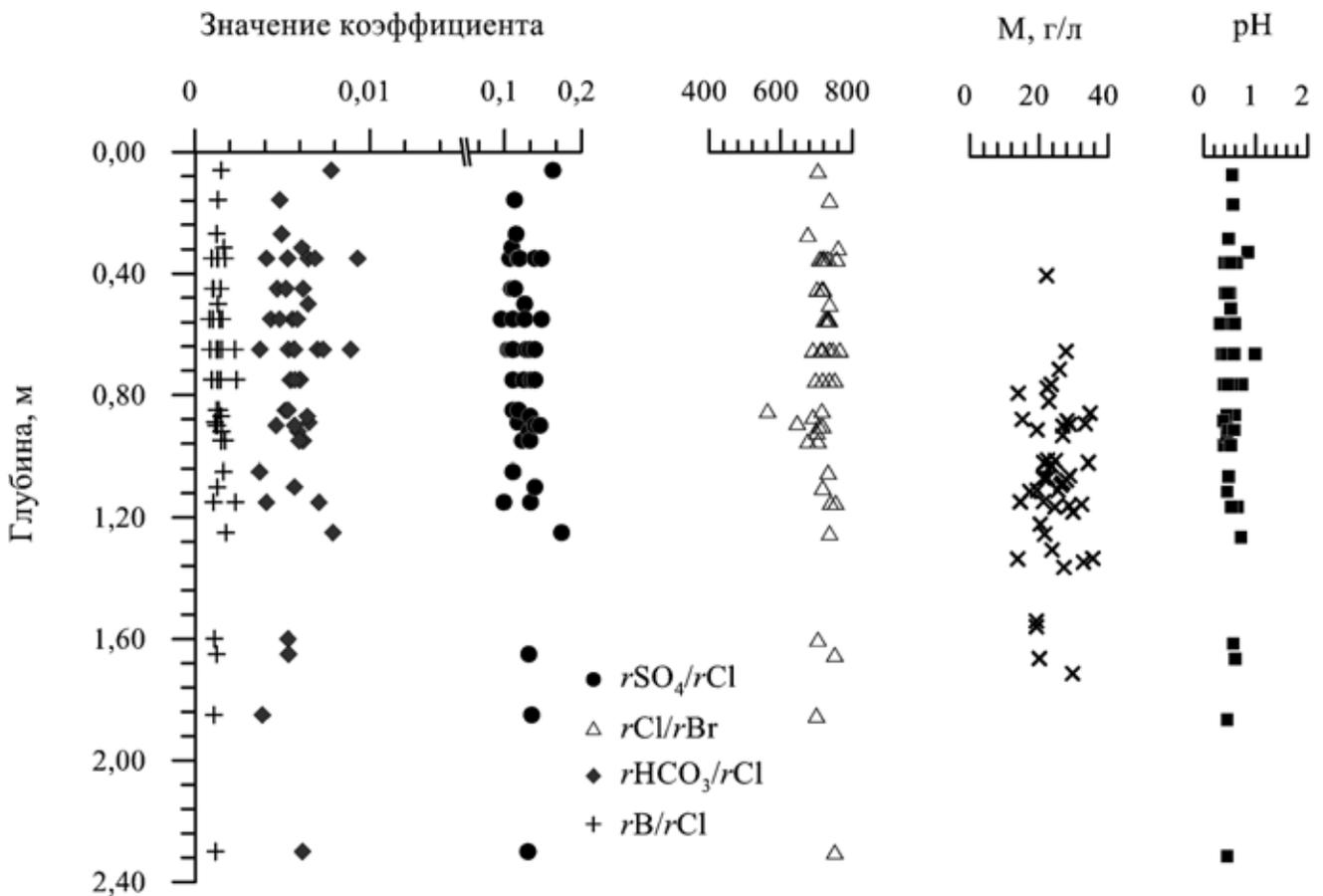


Рис. 5. Изменение минерализации (M), величин pH и коэффициентов rSO_4/rCl , $rHCO_3/rCl$, rBr/rCl и rB/rCl для поровых вод донных осадков Баренцева моря с глубиной

поровых вод, как отмечено в работе [Гурский, 2003], скорее всего, обусловлена ледниковым или флювиогляциальным генезисом отложений Баренцева моря. Увеличение минерализации в придонной и поровой воде осадков по сравнению с поверхностной водой может также свидетельствовать о постепенном придонном осолонении бассейна за счет проникновения и усиления влияния вод океана, а также за счет вымораживания морских вод, сопровождающегося увеличением солености оставшейся воды вплоть до образования рассолов, которые опускаются на дно.

Формирование химического состава иловых вод морей и океанов обусловлено как исходным составом морской воды, так и процессами взаимодействия ее с биогенным и терригенным веществом донных отложений. Изменения носят направленный характер и отвечают законам прямой и обратной метаморфизации вод. Метаморфизация захороненной в осадках морской воды происходит преимущественно в результате развития процессов сульфат-редукции и ионного обмена в системе поровая вода–осадок [Гурский, 2003; Шишкина, 1972]. При этом главный источник энергии при диагенетических изменениях состава иловых вод — содержащееся в них органическое вещество (ОВ).

Установлено, что поровые воды в районе исследования относятся к хлоридным натриевым

(рис. 7) и в целом наследуют состав поверхностных вод Баренцева моря. Формула Курлова для изученных поровых вод имеет следующий вид:

$$M(28,95 - 45,40) \frac{Cl(84 - 91)SO_4(9 - 15)}{Na(68 - 92)Mg(10 - 24)K(1 - 9)} \text{pH}(6,08 - 7,48).$$

В некоторых пробах поровых вод отмечено незначительное снижение содержания сульфат-иона (<10%-экв./л) и слабощелочные значения pH, что может быть связано с процессами бактериальной сульфат-редукции — основным процессом, определяющим диагенетические преобразования химического, прежде всего анионного состава иловых вод морей [Шишкина, 1972]. При биохимическом восстановлении сульфатов уменьшается их содержание в иловых водах, а величина щелочности (относительное содержание бикарбонат-иона) и как следствие pH увеличиваются. Анаэробное окисление ОВ (CH_2O) связано с процессами бактериального восстановления сульфатредуцирующими бактериями SO_4^{2-} до сероводорода H_2S за счет потребления кислорода сульфатов. В результате бактериальной редукции SO_4^{2-} в иловые воды поступает гидрокарбонат-ион согласно реакции



Сульфатредуцирующие бактерии способны развиваться при температуре от 0 до +110 °C

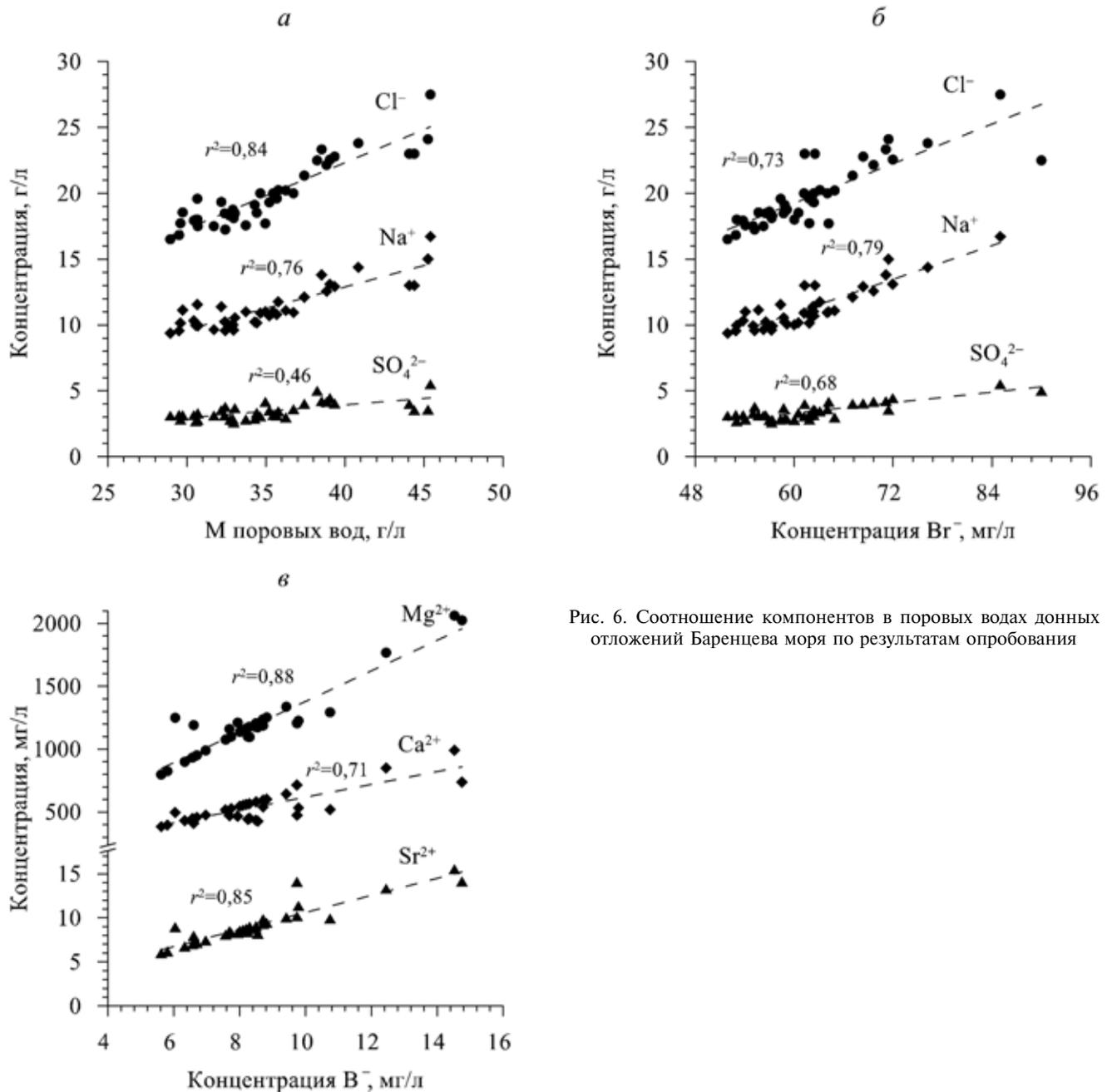


Рис. 6. Соотношение компонентов в поровых водах донных отложений Баренцева моря по результатам опробования

[Christian, Wiebe, 1974], однако скорость сульфат-редукции при температуре среды $\sim 0,1$ °C очень сильно замедляется [Finke, Jørgensen, 2008].

Воды Баренцева моря хорошо аэрированы и насыщены кислородом, содержание которого снижается с глубиной и достигает 6,69 мл/л в наиболее глубокой части [Гурский, 2003; Павлова, 2001]. В придонных водах господствует окислительная обстановка, характеризующаяся положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала Eh — от 406 до 450 мВ [Козлов, 2005]. Изученные донные осадки характеризуются слабовосстановительными значениями Eh (от -45 до 84 мВ).

Сульфид-ион в поровых водах не обнаружен (табл. 2). Концентрация сульфат-иона (SO_4^{2-})

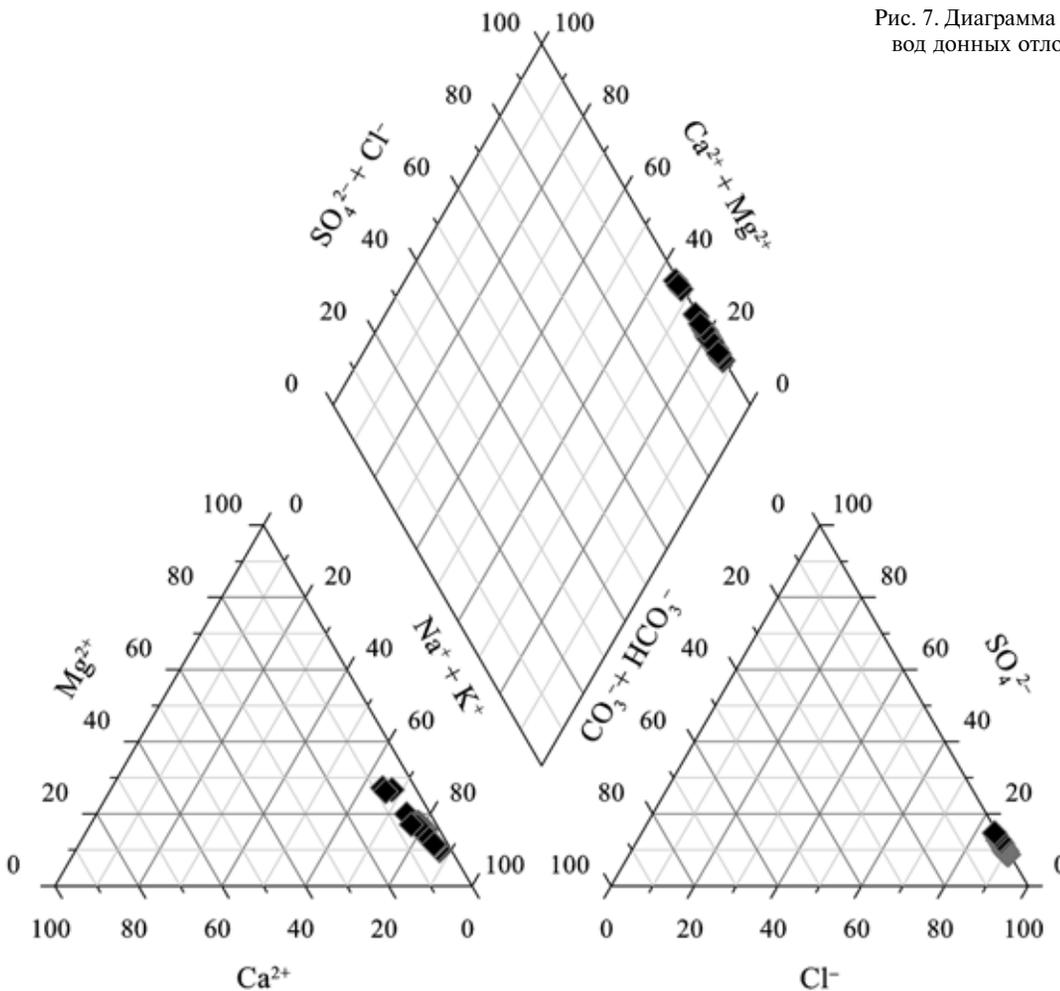


Рис. 7. Диаграмма Пайпера состава поровых вод донных отложений Баренцева моря

составляет 2,61–5,50 г/л (табл. 2), при этом коэффициент rSO_4/rCl составляет 0,09–0,17, а коэффициент $rHCO_3/rCl$ — 0,004–0,009 (рис. 5). Согласно классификации В.А. Сулина [Сулин, 1948] 90% проб поровых вод должно быть отнесено к хлоридно-магниевому типу ($rNa/rCl < 1$, $(rCl - rNa)/rMg > 1$), что свидетельствует о близости их состава к составу нормальной воды океана и подтверждает их морской генезис. Все это указывает на незначительное развитие процессов прямой метаморфизации иловых вод, на крайне слабые процессы редукции сульфатов в отдельных единичных интервалах опробования и отсутствие сульфатредукции на большей части изученного разреза.

Слабое проявление процесса сульфатредукции в исследуемом районе связано как с низкой температурой в системе поровые воды–донные осадки, так и с низким содержанием ОВ и с медленной потерей кислорода средой. Такая интерпретация полученных данных согласуется с результатами Ю.Н. Гурского [Гурский, 2007], не обнаружившего редукцию сульфатов в отложениях Баренцева моря. Л.Г. Павлова [2001] также отмечала лишь слабое проявление процессов сульфатредукции и повышение щелочности в единичных колонках донных осадков Баренцева моря в высокопродуктивных

районах ледово-морского седиментогенеза, где распространены донные отложения с повышенным содержанием ОВ.

Для пяти проб поровых вод установлен хлоридно-кальциевый тип ($rNa/rCl < 1$, $(rCl - rNa)/rMg > 1$) по Сулину [Сулин, 1948], отражающий уменьшение доли натрия в составе за счет накопления кальция, который вытесняется из поглощающего комплекса отложений главным образом натрием поровой воды, что подтверждается повышением доли Na^+ относительно Ca^{2+} в обменном комплексе пород (табл. 1). Метаморфизация поровых вод с появлением хлоридно-натриево-кальциевого типа вод за счет процессов катионного обмена обнаружена также в донных отложениях Тихого океана и Черного моря [Гурский, 2003; Шишкина, 1972].

Содержание брома (Br^-) в поровых водах в среднем составляет 59,67 мг/л (табл. 2), при этом, коэффициент rBr/rCl составляет 0,001–0,002. Установлена линейная корреляционная зависимость между содержанием Br^- и Cl^- ($r^2=0,73$), SO_4^{2-} ($r^2=0,68$) и Na^+ ($r^2=0,79$) (рис. 6, б), что указывает на единый генезис этих компонентов в поровых водах.

Измеренное содержание бора (B^-) в поровых водах донных осадков в среднем составляет

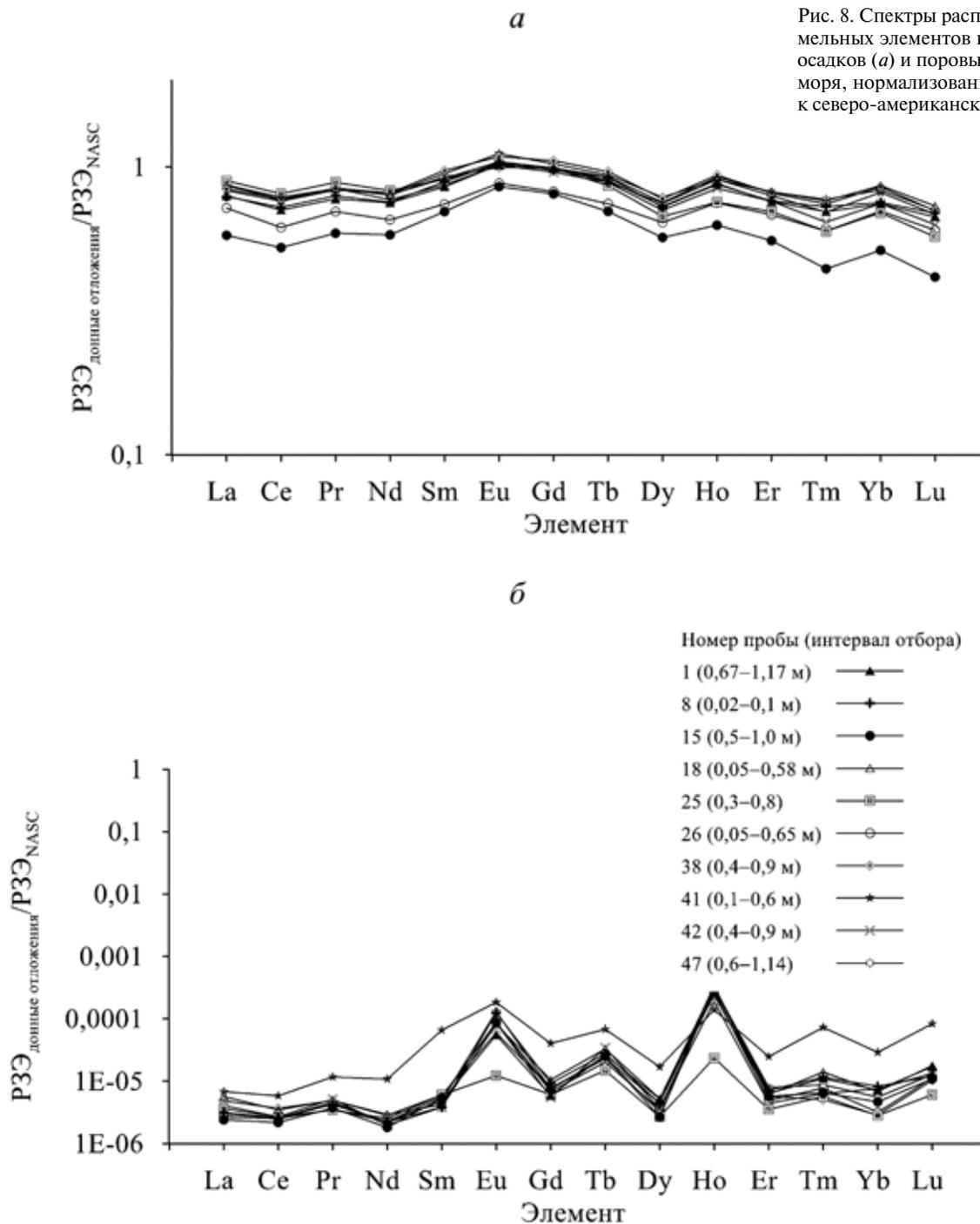


Рис. 8. Спектры распределения редкоземельных элементов в 10 пробах донных осадков (*a*) и поровых вод (*б*) Баренцева моря, нормализованные по отношению к северо-американскому сланцу (NASC)

8,01 мг/л (табл. 2) и повышено относительно его концентрации в водах Баренцева моря (4 мг/л по данным [Гурский, 2003]) и в поровых водах отложений Каспийского, Черного, Средиземного и Красного морей [Гурский, 2001]. Установлена положительная корреляция между содержанием V^- и ионов стронция ($r^2=0,85$), кальция ($r^2=0,71$) и магния ($r^2=0,88$) (рис. 6, *в*). Коэффициент rVg^-/rCl^- для образцов поровой воды изменяется от $2 \cdot 10^{-3}$ до $7 \cdot 10^{-3}$ и превышает значение, рассчитанное в работе [Гурский, 2003] — $8,1 \cdot 10^{-4}$. В целом соотношения полученных коэффициентов rVg^-/rCl^- и rV/rCl соответствуют морским водам [Appelo, Postma, 2005; Шишкина и др., 1969].

Измеренное содержание редкоземельных элементов (PЗЭ) в среднем составляет 132,238 мг/кг (табл. 3). Полученное содержание соотносится с концентрацией PЗЭ в донных осадках северной лагуны о-ва Жохова (130,709 мг/кг, легкие PЗЭ до 91% [Дубинин, 2006; Стрекопытов и Дубинин, 2001]) и Кандалакшского залива Белого моря (156,970 мг/кг, легкие PЗЭ до 91% [Анисимов и др., 2009]). Полученные профили распределения PЗЭ в осадках Баренцева моря, нормализованные по отношению к североамериканскому сланцу (NASC), относительно однотипны и характеризуются преобладанием легких PЗЭ (до 88%) над тяжелыми (рис. 8, *a*).

Таблица 3

Концентрация РЗЭ и иттрия в поровых водах (мкг/л) и донных отложениях (мг/кг) Баренцева моря по результатам наших исследований; оз. Жохова и Кандалакшского залива Белого моря — по [Маслов и др., 2018; Стрекопытов, Дубинин, 2001]

Элементы	Северо-восточная часть Баренцева моря						о. Жохова	Белое море, Кандалакшский залив
	поровые воды			донные отложения			донные отложения	
	минимум	максимум	среднее	минимум	максимум	среднее	среднее	среднее
Y	0,016	2,690	0,394	17,072	26,236	22,744		
La	0,077	0,218	0,124	18,538	28,654	25,726	26,510	31,150
Ce	0,159	0,426	0,222	38,319	59,025	52,880	56,990	66,600
Pr	0,028	0,093	0,039	4,654	6,993	6,278	6,350	8,070
Nd	0,036	0,097	0,074	19,186	27,343	24,959	23,830	30,475
Sm	0,022	0,038	0,030	3,992	5,549	4,971	4,433	5,763
Eu	0,015	0,157	0,083	1,000	1,337	1,208	0,983	1,193
Gd	0,029	0,210	0,054	4,196	5,469	4,997	3,644	4,780
Tb	0,013	0,058	0,024	0,596	0,819	0,742	0,521	0,618
Dy	0,015	0,098	0,029	3,302	4,548	4,125	2,982	3,565
Ho	0,024	0,338	0,225	0,628	0,939	0,840	0,595	0,693
Er	0,012	0,085	0,025	1,887	2,787	2,538	1,691	1,833
Tm	0,003	0,036	0,007	0,222	0,386	0,334	0,248	0,270
Yb	0,009	0,090	0,023	1,593	2,671	2,331	1,684	1,698
Lu	0,003	0,040	0,009	0,199	0,351	0,308	0,248	0,265
ΣРЗЭ	0,583	1,589	0,966	98,339	144,051	132,238	130,709	156,970
ΣРЗЭ+Y	0,904	3,273	1,569	115,411	167,784	154,981		
LREE, %	50	81	63	87	89	87	91	91
Ce/Ce _n	-0,24	-0,09	-0,15	-0,06	-0,04	-0,04	-0,02	-0,04
Eu/Eu _n	0,31	1,32	0,94	0,02	0,05	0,04	0,04	0,01

Примечания. $Ce/Ce_n = \log(2Ce_n)/(La_n + Pr_n)$; $Eu/Eu_n = \log(2Eu_n)/(Sm_n + Gd_n)$, где $Ce_n, La_n, Pr_n, Eu_n, Sm_n, Gd_n$ — нормализованное значение элемента по отношению к североамериканскому сланцу.

Измеренная суммарная концентрация РЗЭ для поровых вод изменяется от 0,583 до 1,589 мкг/л, в среднем составляет 0,966 мкг/л (рис. 8, б, табл. 2, 3). Обнаружено снижение содержания РЗЭ с увеличением рН поровых вод (рис. 9, а), что в общем согласуется с данными работ [Sholkovitz, 1995; Харитонов, Вах, 2015], демонстрирующими зависимость содержания РЗЭ от рН. Помимо рН на миграцию РЗЭ влияют и другие факторы (Еh, процессы сорбции/десорбции и пр.) [Дубинин, 2006]. Наблюдается положительная корреляция между содержанием РЗЭ и Fe_{общ} для поровых вод (рис. 9, б), что может указывать на их сорбцию из поровых вод гидроксидами железа.

Известно, что лантаноиды в зоне диагенеза менее подвижны, чем тяжелые РЗЭ, вследствие чего происходит лишь их слабое перераспределение за счет растворения реакционно-способных фаз осадков. Кроме того, с развитием в осадках восстановительных условий в наибольшей степени возрастает содержание легких лантаноидов, а при смене восстановительных условий на окислительные — концентрация легких земель уменьшается в большей степени, чем тяжелых [Дубинин, 2006]. Для большей части исследованных проб поровых вод характерно незначительное преобладание

легких РЗЭ (от 51 до 64% от общего содержания) над тяжелыми, для трех проб доля легких РЗЭ достигает 69–81% (табл. 3).

Основные факторы, контролирующие характер распределения и уровень концентрации РЗЭ в донных отложениях, иловых и поверхностных водах, — состав пород в области водосбора [Viers et al., 2009; Дубинин, 2006]. Профиль распределения РЗЭ в поровых водах должен быть подобен профилю распределения РЗЭ в донных осадках, однако иногда это не происходит в силу различных факторов (процессы фракционирования РЗЭ [Khari-topova et al., 2007], эндогенный фактор [Дубинин, 2006] и пр.). По нашим данным, как в поровых водах, так и в донных осадках Баренцева моря легкие РЗЭ преобладают над тяжелыми и выделяется отрицательная цериевая (Ce/Ce_n) и положительная европиевая (Eu/Eu_n) аномалии (табл. 3). Отрицательная Ce/Ce_n аномалия в поровых водах может быть связана с быстрым окислением Ce³⁺ до Ce⁴⁺ в морской воде и последующим его осаждением в донных осадках. Высокое содержание кислорода даже в наиболее глубоких частях Баренцева моря подтверждается в работах [Гурский, 2003; Павлова, 2001]. Рассчитанная европиевая аномалия для поровых вод Баренцева моря составляет в среднем

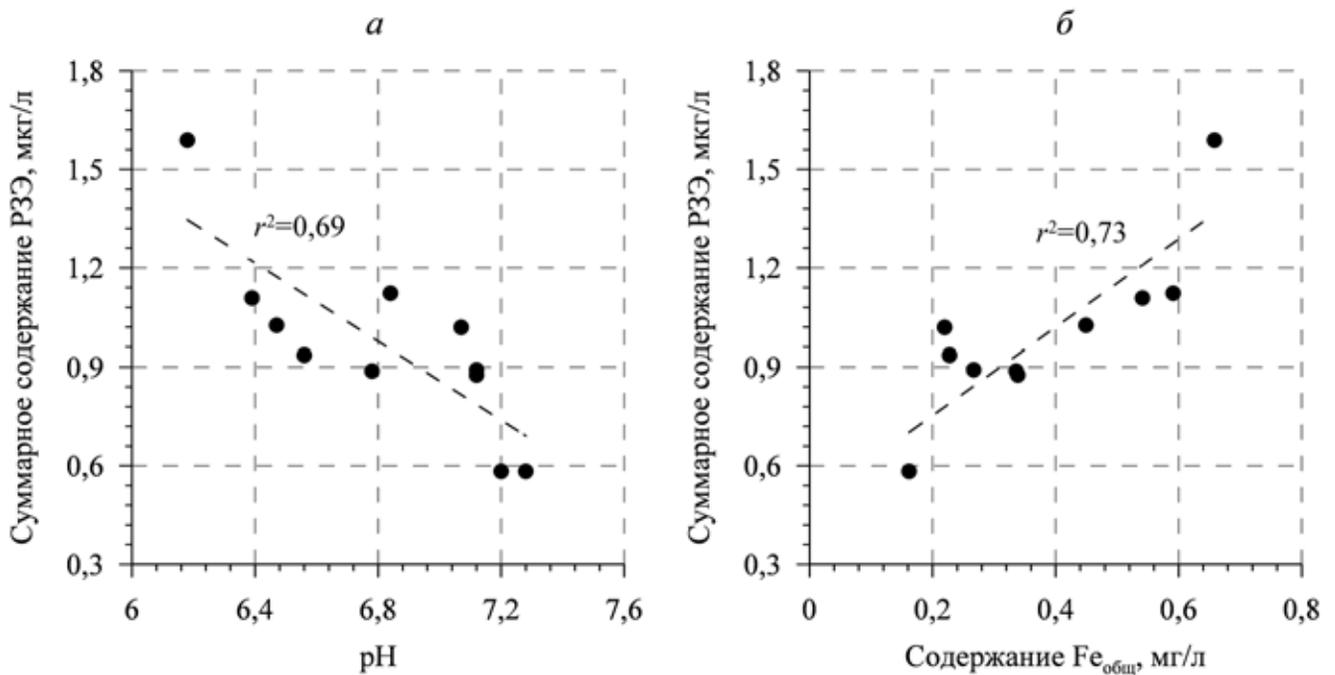


Рис. 9. Соотношение концентраций РЗЭ в поровых водах донных отложений Баренцева моря с рН (а) и содержанием в них железа ($Fe_{общ}$) (б)

0,94 (табл. 3), она выше, чем в поверхностных (0,65) и придонных водах океана (0,64) [Elderfield et al., 1988]. Ярко выраженная положительная аномалия Eu/Eu_n свидетельствует о преимущественном растворении минеральных фаз, обогащенных Eu, скорее всего, плагиоклаза, так как наблюдается слабая положительная корреляция Eu в поровых водах с содержанием плагиоклаза ($r^2=0,59$) в донных осадках.

Различное соотношение катионов в твердой и жидкой фазах донных отложений — одна из причин, вызывающих преобразование иловой воды и аутигенное минералообразование в осадках. Рассчитав индексы насыщения (SI) раствора относительно минеральных соединений заданных элементов, можно сделать выводы о вероятном образовании тех или иных минералов в условиях, близких к равновесным. На рис. 10 представлены графики изменения SI галита, гипса, кальцита и доломита от их солеобразующих ионов. По результатам расчета обнаружено, что поровые воды на всех станциях недонасыщены по отношению к содержанию гипса и галита. Наблюдается линейная корреляционная зависимость между содержанием хлорид-иона и катионом натрия в пробах с отрицательными значениями SI галита ($r^2=0,65$ и $0,78$ соответственно) (рис. 10, д, е), сульфат-иона и катиона кальция с отрицательными SI гипса ($r^2=0,82$ и $0,65$ соответственно) (рис. 10, ж, з).

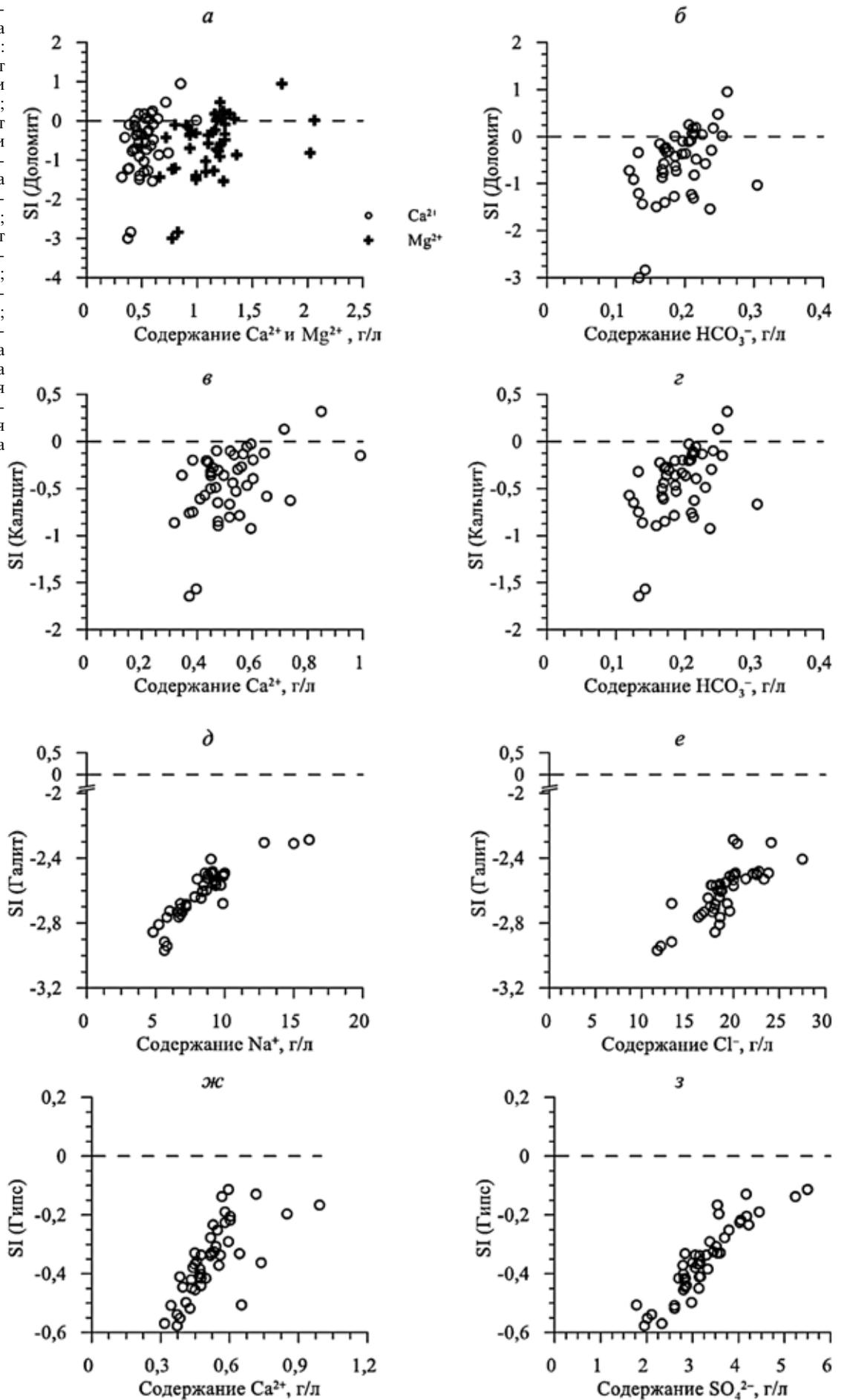
В двух пробах поровых вод наблюдается пере-сыщение по отношению к кальциту ($SI_{кальцит}>0$) и для 11-ти проб — к доломиту ($SI_{доломит}>0$). В ходе рентгенофазового анализа в 4-х образцах донных отложений был обнаружен доломит (до 4 масс.%),

а в 17-ти — кальцит (до 7 масс.%). Получается, что с термодинамической точки зрения возможны процессы аутигенного минералообразования карбонатов в ходе диагенеза. Однако без учета кинетики реакций нельзя однозначно предсказать их осаждение из растворов. Перенасыщенная поровая вода может служить только индикатором условий, при которых возможно образование этих минералов. Кроме того, обнаруженное содержание доломита и кальцита в донных осадках находится на грани ошибки определения метода. Вопрос аутигенного образования кальцита и доломита в системе поровые воды—донные осадки Баренцева моря требует дополнительных исследований в дальнейшем.

Заключение. Донные осадки в северо-восточной части Баренцева моря имеют преимущественно кварцевый и калиево-полевошпатовый состав (54–85 масс.%) с существенным содержанием глинистых минералов (от 14 до 46 масс.%) и с низким содержанием карбонатных минералов (от 0 до 10 масс.%) и ОВ (<5 масс.%).

Установлено, что минерализация поровых вод варьирует в широких пределах — от 28,95 до 45,40 г/л и формируется главным образом за счет ионов хлора, натрия и в меньшей степени сульфат-иона и магния. В донных отложениях зафиксирована вертикальная и горизонтальная пестрота физико-химической обстановки, которая выражается в колебаниях значений рН (от 6,08 до 7,48) и Eh (от –45 до 84 мВ). Все опробованные поровые воды относятся к хлоридным натриевым. Рассчитанные значения коэффициентов $rBг/rCl$ и rB/rCl соответствуют морским водам. По классифика-

Рис. 10. Зависимость индекса насыщения (SI):
а — доломита от концентрации кальция и магния;
б — доломита от концентрации гидрокарбонат-иона;
в — кальцита от концентрации кальция;
г — кальцита от концентрации гидрокарбонат-иона;
д — галита от концентрации натрия;
е — галита от концентрации иона хлора;
ж — гипса от содержания кальция;
з — гипса от содержания сульфат-иона



ции В.А. Сулина 90% исследуемых проб поровых вод имеет морской генезис, в оставшихся наблюдается изменение типа вод на хлоридно-натриево-кальциевый за счет процессов катионного обмена в донных илах.

Выявленная ЕКО донных осадков (13,98–35,50 мг-экв./100 г породы) обеспечивается содержанием глинистых минералов. Обнаружено, что обменные катионы для всех образцов донных осадков образуют следующий ряд: $\text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{K}$.

Процессы редукции сульфатов наблюдаются в единичных интервалах донных осадков исследуемого района в связи с неблагоприятными условиями для ее развития (низкая температура $< 2^\circ\text{C}$, низкое содержание ОВ, медленная потеря кислорода средой и др.).

Результаты расчета индексов насыщения показали, что все исследуемые пробы поровых вод недонасыщены к гипсу и галиту, а большинство проб — к кальциту и доломиту. Тем не менее, в некоторых пробах воды установлены положительные индексы насыщения по кальциту и доломиту, что свидетельствует о возможном образовании этих минералов в осадках в ходе диагенеза.

Невысокое содержание РЗЭ в иловых водах Баренцева моря (до 1,589 мкг/л) по сравнению с донными осадками (до 144,051 мг/кг) может

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Айбулатов Н.А., Матюшенко В.А., Шевченко В.П. и др. Новые данные о поперечной структуре латеральных потоков взвешенного вещества по периферии Баренцева моря // *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология*. 1999. Т. 6. С. 526–540.

Анисимов М.А., Иванова В.В., Пушина З.В., Питулько В.В. Лагунные отложения острова Жохова: возраст, условия формирования и значение для палеогеографических реконструкций региона Новосибирских островов // *Изв. РАН. Сер. Геогр.* 2009. Т. 5. С. 107–119.

Гурский Ю.Н. Макросостав иловых вод и формы бора в донных отложениях Баренцева моря // *Седиментологические процессы и эволюция морских экосистем в условиях морского перигляциала*. Т. 1. 2001. С. 73–80.

Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Методы изучения и процессы формирования химического состава иловых вод в отложениях Черного, Азовского, Каспийского, Белого, Балтийского морей. М.: ГЕОС, 2003. С. 332.

Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Иловые воды Красного и Средизмного морей. Зоны эстуариев // *Закономерности формирования и калсификация вод литогидросферы*. М.: ГЕОС, 2007. 449 с.

Гурский Ю.Н., Левшенко Т.В. Метаморфизация иловой воды Каспийского моря в связи с процессами обмена в системе иловая вода—осадок // *Геохимия природных вод: Тр. Второго междунар. симпозиума, Ростов-на-Дону, 17–22 мая, 1982*. С. 488–496.

Давыдов А.В., Хоштария В.Н., Вовк Н.В. и др. Геологическое строение и нефтегазоносность шельфов Карского и Баренцева морей и перспективы поиско-

указывать на низкую скорость физико-химических процессов в системе поровая вода—донные осадки. Обнаружено увеличение содержания РЗЭ с ростом содержания $\text{Fe}_{\text{общ}}$ и уменьшением pH поровых вод. Как в поровых водах, так и в донных осадках легкие РЗЭ преобладают над тяжелыми РЗЭ, выделяются отрицательная цериевая (Ce/Ce_n) и положительная европиевая (Eu/Eu_n) аномалии.

Анализ полученных данных показал, что по составу все пробы поровых вод донных отложений Баренцева моря близки к составу поверхностной воды. При этом к особенностям рассматриваемых иловых вод относится слабое, вяло текущее развитие процессов их прямой метаморфизации (очень медленное протекание или отсутствие процессов сульфатредукции, слабое развитие процессов аутигенного минералообразования и катионного обмена).

Благодарности. Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры гидрогеологии МГУ имени М.В. Ломоносова С.А. Смирновой и Я.В. Сорокоумовой за помощь в проведении экспериментальной работы. Авторы признательны Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за возможность проведения научных морских экспедиций на судах подведомственных Министерству.

во-разведочного бурения // *Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море*. 2016. № 9. С. 7–12.

Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.

Дубинина Е.О., Коссова С.А., Мирошников А.Ю., Кокрятская Н.М. Изотопная (δD , $\delta^{18}\text{O}$) систематика вод морей арктического сектора России // *Геохимия*. 2017. № 11. С. 1041–1052.

Карельская А.Г., Агарова И.Я. Сезонная изменчивость некоторых гидролого-гидрохимических показателей поровых вод баренцевоморской литорали // *Океанология*. 1979. Т. 19. С. 250–257.

Козлов С.А. Опасные для нефтегазопромысловых сооружений геологические и природно-техногенные процессы на Западно-Арктическом шельфе России // *Нефтегазовое дело*. 2005. № 1. С. 1–25.

Лантева А.М., Плотицына Н.Ф. Микроэлементы в донных отложениях Баренцева моря на стандартном разрезе «Кольский меридиан» // *Вестн. МГТУ*. 2017. Т. 20. С. 242–251.

Маслов А.В., Козина Н.В., Политова Н.В., Шевченко В.П. Систематика ряда редких и редкоземельных элементов в современных донных осадках Баренцева моря // *Тр. 12-го Уральского литол. совещ.* 2018. С. 216–219.

Новиков М.А. К вопросу о фоновых значениях уровня содержания тяжелых металлов в донных отложениях Баренцева моря // *Вестн. МГТУ*. 2017. № 20. С. 280–288.

Новиков М.А., Драганов Д.М. Загрязнение воды и донных отложений тяжелыми металлами в области полярного фронта Баренцева моря // *Вестн. МГТУ*. 2018. № 21. С. 150–159.

- Павлова Л.Г.* Геохимия иловых вод в условиях арктического ледово-морского седиментогенеза. Мурманск, 2001. 291 с.
- Стрекопытов С.В., Дубинин А.В.* К геохимии железистых стяжений Баренцева моря // *Океанология*. 2001. Т. 41. С. 386–393.
- Ступакова А.В., Кирюхина Т.А., Сулова А.А.* и др. Перспективы нефтегазоносности мезозойского разреза Баренцевоморского бассейна // *Георесурсы*. 2015. № 2. С. 13–26.
- Сулин В.А.* Условия образования, основы классификации и состав природных вод, в частности воды нефтяных месторождений. Л.: Изд-во АН СССР, 1948. 107 с.
- Харитонова Н.А., Вах Е.А.* Редкоземельные элементы в поверхностных водах Амурской области. Особенности накопления и фракционирования // *Вестн. Томского гос. ун-та*. 2015. Т. 396. С. 232–244.
- Черновская Е.Н.* Гидрологические и гидрохимические условия на литорали Восточного Мурмана и Белого моря. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 113 с.
- Шишкина О.В.* Геохимия морских и океанических иловых вод, М.: Наука, 1972. 228 с.
- Шишкина О.В., Павлова Г.А., Быкова В.С.* Геохимия галогенов в морских и океанских осадках и иловых водах. М.: Наука, 1969. 119 с.
- Appelo C.A.J., Postma D.* Geochemistry, groundwater and pollution. L.: A.A. Balkema Publishers, 2005. 649 p.
- Christian R.R., Wiebe W.J.* The effects of temperature upon the reproduction and respiration of a marine obligate psychrophile // *Canad. J. Microbiol.* 1974. Vol. 20. P. 1341–1345.
- Elderfield H., Whitfield M., Burton J.D.* et al. The oceanic chemistry of the rare-earth elements // *Philosoph. Transactions Royal Soc. of London. Ser. A, Mathematical and Physical Sci.* 1988. Vol. 325, P. 105–126.
- Finke N., Jørgensen B.B.* Response of fermentation and sulfate reduction to experimental temperature changes in temperate and Arctic marine sediments // *ISME J.* 2008. Vol. 2. P. 815–829.
- Kazak E.S., Kazak A.V.* Experimental features of cation exchange capacity determination in organic-rich mudstones // *J. Natural Gas Sci. and Engineering*. 2020. Vol. 83. P. 103456.
- Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Karabtsov A.A., Kiselev V.I.* Geochemistry of Na–HCO₃ groundwater and sedimentary bedrocks from the central part of the Sikhotealin mountain region (Far East of Russia) // *Appl. Geochem.* 2007. Vol. 22. P. 1764–1776.
- Kulakov M.Y., Pogrebov V.B., Timofeyev S.F.* et al. Ecosystem of the Barents and Kara seas, coastal segment (22,p) // *Global Coastal Ocean: Interdisciplinary Regional Studies and Syntheses*. 2006. Vol. 14. P. 1139–1177.
- Laukert G., Makhotin M., Petrova M.V.* et al. Water mass transformation in the Barents Sea inferred from radiogenic neodymium isotopes, rare earth elements and stable oxygen isotopes // *Chem. Geol.* 2019. Vol. 511. P. 416–430.
- Lien V.S., Trofimov A.G.* Formation of Barents Sea Branch Water in the north-eastern Barents Sea // *Polar Res.* 2013. Vol. 32. P. 1–14.
- Line L.H., Jahren J., Hellevang H.* Mechanical compaction in chlorite-coated sandstone reservoirs — examples from Middle–Late Triassic channels in the southwestern Barents Sea // *Marine and Petrole. Geol.* 2018. Vol. 96. P. 348–370.
- Loeng H., Ozhigin V., Ådlandsvik B.* Water fluxes through the Barents Sea // *ICES J. Marine Sci.* 1997. Vol. 54. P. 310–317.
- Schauer U., Loeng H., Rudels B.* et al. Atlantic Water flow through the Barents and Kara Seas // *Deep Sea Res. P. I: Oceanographic Res. Pap.* 2002. Vol. 49. P. 2281–2298.
- Sholkovitz E.R.* The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries // *Aqua. Geochem.* 1995. Vol. 1. P. 1–34.
- Viers J., Dupré B., Gaillardet J.* Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database // *Sci. Total Environ.* 2009. Vol. 407. P. 853–868.

Поступила в редакцию 20.01.2021

Поступила с доработки 27.01.2021

Принята к публикации 27.01.2021