

УДК 504.4:551.351.2:(551.468.3:54-145)](262.5)

А.А. Сухоребый<sup>1</sup>

## ИЛОВЫЕ РАСТВОРЫ МОРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ В ПРИРОДНОЙ ЭКОСИСТЕМЕ ШЕЛЬФА ЧЕРНОГО МОРЯ.

*Иловые растворы донных морских отложений рассматриваются как часть гидрохимической и экологической системы шельфа Черного моря. Они образуют нижнюю сероводородную (восстановительную) зону, которая подстилает кислородную (окислительную) зону моря. Иловые растворы влияют на эколого-гидрохимическую среду шельфа как источник поступления сероводорода, аммония, микроэлементов в придонный слой морской воды.*

Иловые растворы донных отложений (жидкая фаза илов) являются составной частью гидрохимической системы водоема [2]. Они образуют нижнюю гидрогеохимическую зону, связанную с поверхностной водой водоема (верхняя зона) процессами солепереноса — конвективным и диффузионным, в результате которых химические и органические соединения иловых растворов переходят в придонный слой и влияют на гидрохимическую обстановку водоема. Важная роль в формировании природных экологических условий водоема принадлежит продуктам биохимической метаморфизации иловых растворов (преобразование органического вещества, жизнедеятельность микроорганизмов). Эти химические и биохимические комплексы поступают непосредственно в водоем либо механическим путем (отжатие илового раствора при уплотнении осадка, взмучивание илов на мелководье при шторме), либо молекулярно-диффузионным солепереносом из донных осадков в воду придонного слоя.

Изучение геохимии иловых растворов шельфа Черного моря было выполнено в период морских экспедиций на гидрографических судах Черноморского флота, а также в полевых экспедициях по Северному Причерноморью. Выделение иловых растворов из донных морских осадков выполнялось непосредственно в полевых условиях на специальной установке для отделения жидкой фазы. Нестойкие компоненты также определялись на месте отбора. Район работ охватывал северо-западный шельф Черного моря, прикрымскую и прикавказскую шельфовые зоны, а также Тендровский и Егорлыцкий заливы и устья Днепровского и Бугского лиманов. Глубина воды в точках отбора составляла в Черном море от 2 до 210 м, в заливах и лимане — 0,2 — 9,0 м.

Выбор для исследования шельфа Черного моря обусловлен тем, что это наиболее продуктивная зона, имеющая большое хозяйственное значение.

---

©В.Г.Сухоребый

<sup>1</sup> Институт геологических наук НАН Украины

Донные осадки черноморского шельфа представлены в основном пелитовыми терригенными илами. Наибольший экологический интерес представляет самый верхний слой осадков в интервале 0-10 см, поскольку иловые растворы этого слоя активно взаимодействуют с придонной морской водой.

Главная особенность гидрохимической системы шельфа в том, что ее верхняя часть (морская вода) представляет собой окислительную зону, а нижняя (иловые растворы) — восстановительную. Линия раздела этих двух зон проходит практически по донной поверхности. Восстановительный отрицательный потенциал фиксируется уже в первых 3-5 см донных илов при положительном потенциале придонной воды. Такая резкая смена окислительно-восстановительной обстановки связана с биохимическими процессами в морских илах, в частности, с процессом сульфат-редукции [3]. В кислородной зоне шельфа Черного моря Eh иловых растворов в интервале 2—5 см колеблется от +61 до -133 мВ (глубина моря в точках замеров 62 — 210 м). Отметим, что на шельфе восстановительная среда характерна для всей толщи современных морских осадков, особенно глинистых, содержащих органическое вещество. Так, окислительно-восстановительный потенциал в метровом слое современных морских илов колеблется от -77 до -229 мВ (табл.1) и в целом сопоставим с потенциалом иловых растворов глубоководной сероводородной зоны [1,3].

Таблица 1.

**Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) и pH иловых растворов на северо-западном шельфе Черного моря (глубина моря 95 м).**

Интервал, см	Осадок	Eh, мВ	pH раствора
2—5	Ил серый, пелитовый, терригенный	-15	7,69
20—25	—”—	-109	7,57
45—55	—”—	-164	—
90—95	—”—	-172	7,43

Типичным примером сочетания двух геохимических зон могут служить мелководные Егорлыцкий и Тендровский заливы Черного моря. В Егорлыцком заливе, по нашим данным, Eh придонной воды колеблется в пределах +146 — +398 мВ нормального водородного электрода (глубина воды в точках замера 0,5 — 5,4 м). В донном слое залива потенциал иловых растворов составляет от -17 до -75 мВ (интервал замера 1 — 5 см от дна). В Тендровском заливе при глубине 1,7 м Eh придонной воды составляет +125 — +306 мВ, а иловых растворов донного слоя от -59 до -181 мВ. В северной прибрежной части Тендровского залива при глубине воды 0,2 м в донных илах отрицательный потенциал прослеживается на глубину до 70 см от дна залива и составляет от -60 до -205 мВ (табл.2).

Таким образом, восстановительную зону иловых растворов морских отложений можно рассматривать как самостоятельную геохимическую зону, подстилающую верхнюю окислительную зону морской воды. Не-

посредственный контакт по дну водоема способствует солепереносу между этими зонами.

Седиментогенные иловые растворы на шельфе сохраняют соленость и хлоридный натриевый состав материнской морской воды. На гидрохимию и экологию водоема могут влиять продукты метаморфизма иловых растворов, которые образуются в восстановительной среде и мигрируют в морскую воду. Наиболее значительна негативная роль сероводорода и гидросульфидов, которые образуются в иловых растворах в процессе сульфатредукции. Уже в самом верхнем слое морских осадков шельфа (2 — 5 см) содержание растворенного сероводорода в иловом растворе, по нашим данным, составляет 0,2 — 9,0 мг/дм<sup>3</sup>. В более глубоких слоях илов (до 1,5 м) оно увеличивается до 28,8 — 45,2 мг/дм<sup>3</sup>. В Егорлыцком и Тендровском заливах концентрация сероводорода в иловом растворе верхнего слоя донных осадков колеблется от 2,4 до 29,6 мг/дм<sup>3</sup>, глубже — до 46,3 мг/дм<sup>3</sup>, (табл.2). Накопление сероводорода в иловых растворах приводит к сероводородному заражению придонного слоя морской воды на шельфе и в заливах, что может негативно сказаться на экологии водоема.

Таблица 2.

**Окислительно-восстановительный потенциал и содержание сероводорода в иловых растворах донных отложений Тендровского залива (глубина залива 0,2 м).**

Интервал, см	Осадок	Eh, мВ	pH раствора	Содержание растворенного H <sub>2</sub> S, мг/л
0—5	Ил бурый, пелитовый, терригенный	-5	7,20	29,56
5—12	Ил серовато-черный, пелитовый, терригенный	-186	7,09	20,35
12—21	Ил темно-серый, пелитовый, терригенный	-150	6,95	32,48
35—45	Песок светло-серый, заиленный	-186	6,98	46,34
52—62	Ил серо-голубой, пелитовый, терригенный	-198	6,82	31,48
62—72	—”—	-205	7,12	26,77

Иловые растворы обогащают придонный слой азотом за счет аммония, который образуется в восстановительной среде и диффундирует в морскую воду. Содержание аммония в иловом растворе на шельфе Черного моря, по нашим данным, колеблется в пределах “следы” — 13 мг/дм<sup>3</sup>. В заливах, более богатых органическим веществом, содержание NH<sub>4</sub><sup>+</sup> гораздо выше: 0,7 — 24,0 мг/дм<sup>3</sup> в Тендровском заливе, 0,1 — 67,5 мг/дм<sup>3</sup> в Егорлыцком заливе.

В морских илах в восстановительных условиях двухвалентное железо содержится в сульфидной форме в составе органо-минеральных комплексов. Содержание растворенного железа в иловом растворе на шельфе Черного моря относительно невелико — 0,5 — 1,2 мг/дм<sup>3</sup>, еще меньше железа в иловых растворах Егорлыцкого залива. В Тендровском заливе, богатом органическим веществом, содержание железа в иловом растворе составляет 0,6 — 12,6 мг/дм<sup>3</sup>. В целом содержание железа в иловом ра-

створе выше, чем в морской воде кислородной зоны, что способствует миграции железа в придонный слой водоема.

Экологическое значение имеет накопление в иловых растворах шельфовой зоны кремния и фосфора. Оба элемента биогенные, и их накопление в илах связано с преобразованием органического вещества и остатков морских организмов. Концентрация кремнезема в иловом растворе на шельфе, по нашим данным, составляет  $2 - 33 \text{ мг/дм}^3 \text{ SiO}_2$ ,  $10,5 - 51,5 \text{ мг/дм}^3 \text{ SiO}_2$  в Егорлыцком заливе,  $0,6 - 12,6 \text{ мг/дм}^3 \text{ SiO}_2$  в Тендровском заливе. Содержание полифосфатов в иловом растворе (в  $\text{PO}_4^{3-} \text{ мг/дм}^3$ ) составляет  $0,1 - 3,7$  на черноморском шельфе,  $0,2 - 3,7$  в Егорлыцком заливе,  $0,1 - 0,65$  в Тендровском заливе. Таким образом, иловые растворы морских отложений могут быть источником обогащения морской воды биогенными элементами. Это относится и к микроэлементам, в частности к урану, который накапливается в иловых растворах биогенных илов (сапропелей) /1/.

Свообразные гидрохимические условия прослеживаются в устьевой части Днепровского и Бугского лиманов. Здесь пресные речные воды контактируют с солоноватыми и солеными иловыми растворами донных отложений. Наблюдается четко выраженная вертикальная гидрохимическая зональность лиманов: пресная окислительная верхняя зона (водоем) и солоноватая восстановительная нижняя зона (иловые растворы). Вода лиманов имеет минерализацию  $1 - 1,2 \text{ г/дм}^3$  и хлоридный натриевый состав. Иловые растворы имеют минерализацию  $3 - 13 \text{ г/дм}^3$  и тот же качественный состав. Это — остатки седиментогенных морских палеобассейнов нижней части Днепро-Бугского лимана периода черноморской трансгрессии. Градиент минерализации верхней и нижней гидрохимических зон обусловливает миграцию хлоридов в речные воды лиманов, чем, по-видимому, и объясняется их химический состав. Окислительно-восстановительные условия иловых растворов Днепровского лимана характеризуются отрицательными значениями: от  $-95$  до  $-204 \text{ мВ}$  нормального потенциала и повышенным содержанием сероводорода (до  $22,8 \text{ мг/дм}^3$ ).

## Выходы

Иловые растворы донных отложений шельфа Черного моря образуют восстановительную (сероводородную) зону, подстилающую окислительную (кислородную) зону морской воды. Обе зоны взаимосвязаны процессами солепереноса, которые влияют на химический состав придонного слоя моря на шельфе. Из иловых растворов в морскую воду мигрируют продукты восстановительной среды (сероводород, аммоний, микроэлементы), которые участвуют в формировании гидрохимических и экологических условий шельфа.

1. Бабинец А.Е., Митропольский А.Ю., Сухоребрий А.А. Новые данные о распределении урана в жидкой фазе донных осадков Черного моря. // Докл. АН УССР, — серия “Б”. — 1981. — № 11. — С.—7—10.

2. Сухоребрий А.А. Гидрогохимия донных отложений соленых озер юга Украины. // Екологія довкілля та безпеки життєдіяльності. — 2001, № 3. — С. 50-53.

3. Шишкіна О.В. Геохимия морских и океанических иловых вод. — М.: Наука, 1972. — 228 с.

Мулові розчини донних морських відкладів розглядаються як частина гідрохімічної та екологічної системи шельфу Чорного моря. Вони утворюють нижню сірководневу (відновлювальну) зону, яка підстелює кисневу (окислювальну) зону моря. Мулові розчини впливають на еколого-гідрохімічне середовище шельфу як джерело надходження сірководню, амонію, мікроелементів у придонний шар морської води.

Silt solutions of seabed sediments are considered as a part of the hydrogeochemical and ecological system of the Black Sea shelf. They form the lower hydrogen sulphide (reducing) zone spreading under the oxygen (oxidizing) zone of sea water. Silt solutions have an influence on the ecohydrochemical medium of the shelf as a source of hydrogen sulphide, ammonia and microelements in to the ground layer of sea water.