

УДК 550.4:552.578.061.32(479)

© 1991

Гаврилов Ю.О., Музылев Н.Г.

**К ГЕОХИМИИ САПРОПЕЛИТОВЫХ ПРОСЛОЕВ
В ПАЛЕОГЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЦЕНТРАЛЬНОГО КАВКАЗА**

На примере палеогеновых отложений Центрального Кавказа рассмотрены геохимические особенности обогащенных органическим веществом прослоев. Установлено обогащение их рядом химических элементов — S, Ni, Co, Mo, Cu, Pb, Sr, иногда Fe и P, при одновременном уменьшении содержаний CaCO_3 , Mn, Ti. Показано, что степень концентрации элементов в пластах и характер их распределения контролировались различными факторами, ведущими из которых были диагенетические процессы. Отмечена близость геохимического облика палеоцен-эоценовых сапропелитовых пластов к сходным образованиям четвертичного возраста в Черном море и восточной части Средиземного моря.

В разрезе мезозойской и кайнозойской толщ Кавказа и Предкавказья существуют интервалы отложений, характеризующиеся повышенным содержанием в породах органического вещества (ОВ). Накопление осадков, обогащенных ОВ, происходило в специфических условиях тех или иных бассейнов, существовавших на протяжении достаточно длительного времени, оцениваемого в сотни тысяч и миллионы лет (например кумская, майкопская, чокракско-караганская толщи и др.). Вместе с тем местами (в частности, в палеогеновых отложениях) встречаются прослои небольшой (несколько дециметров) мощности, выделяющиеся на фоне основной массы пород своей темной окраской, связанной с их резким обогащением ОВ. Несмотря на малую мощность, некоторые из этих прослоев обнаруживаются на синхронных стратиграфических уровнях в разрезах, удаленных друг от друга на многие сотни и тысячи километров, т.е. образование этих прослоев было связано с некоторыми сравнительно кратковременными событиями, происходившими на обширных территориях, повторявшихся в прошлом неоднократно и носивших пульсационный характер. Поскольку эти события сопровождалось повышением биопродуктивности водоема, осадки обогащались ОВ и в них возникали особые геохимические условия, резко контрастировавшие с условиями, существовавшими в отложениях до и после накопления прослоев. Вполне вероятно, что при этом менялась геохимическая обстановка и в водной толще бассейна — видимо, возникало сероводородное заражение, по крайней мере в придонных частях вод.

Для того чтобы выяснить направленность изменений литолого-геохимических характеристик отложений, возникавших при резких сменах условий седиментации и образовании сапропелитовых осадков, нами была изучена серия пластов сапропелитового¹ типа и вмещающих их пород в палеогеновой толще Центрального Кавказа.

¹ Качественный состав рассеянного ОВ на данной стадии исследования нами не определялся, поэтому используемые в статье термины "сапропелитовый" по отношению к нелигифицированному осадку, обогащенному ОВ, и "сапропелитовый" — к лигифицированной породе до некоторой степени условны. Вместе с тем следует отметить, что в зарубежной литературе (например, [17, 28]) термин "сапропелитовый" широко используется для обозначения образований, аналогичных рассматриваемым нами, причем безотносительно к составу ОВ.

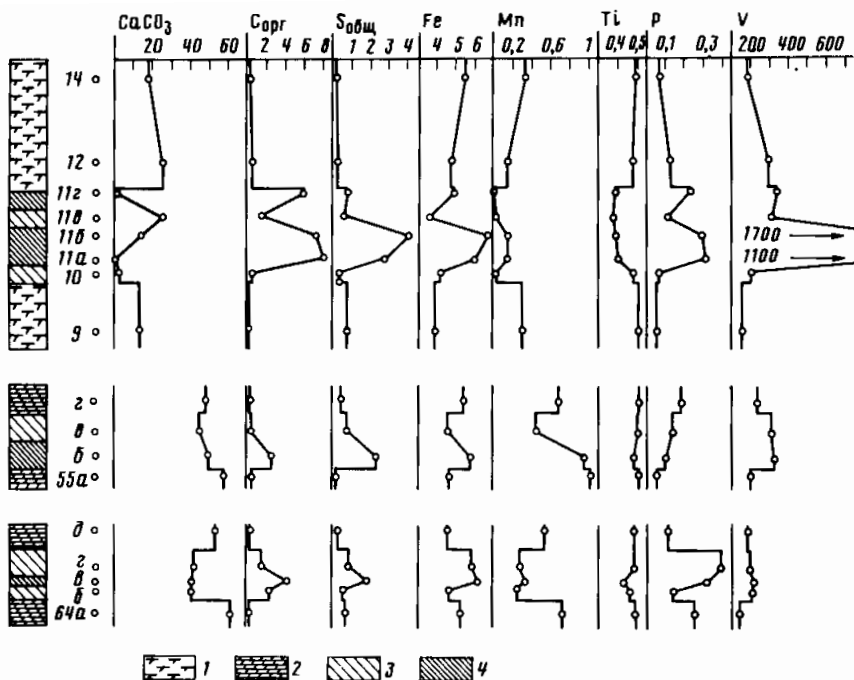


Рис. 2

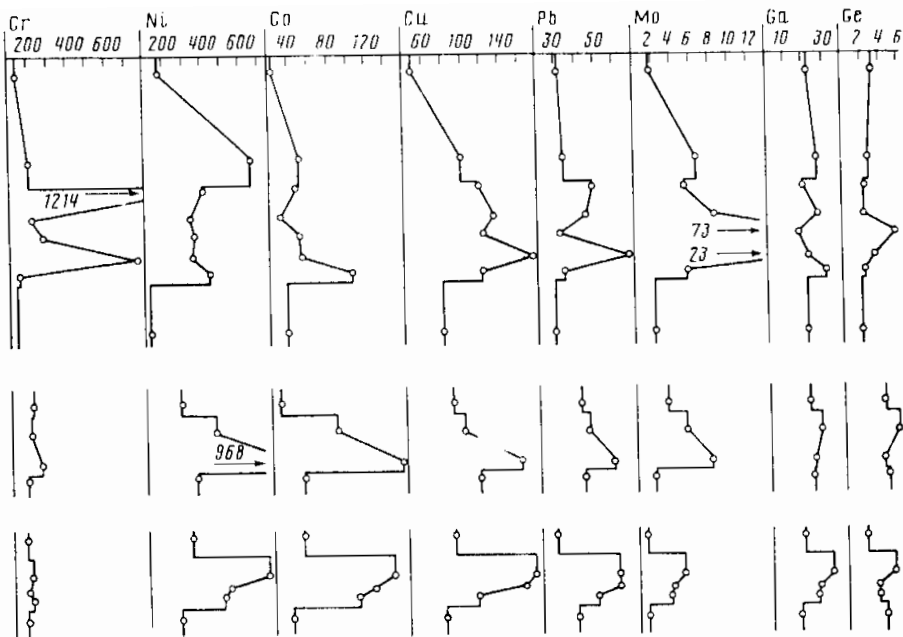
соответствующем по фораминиферам зоне *Acarina acarinata* (слои с *Globorotalia aequa*). Ранее [8] стратиграфическое положение этого интервала по наннопланктону определялось как самая верхняя часть подзоны *Chiasmolithus bidens* зоны *Discoaster multiradiatus*. Последующее изучение наннопланктона из очень детально отобранной серии образцов показало, что сапропелитовый пласт находится строго на верхней границе подзоны *Chiasmolithus bidens* (т.е. граница проходит внутри пласта).

Следует отметить, что горизонты, обогащенные ОБ и приуроченные к этому же стратиграфическому интервалу, фиксируются в разных районах юга СССР — в Прикаспии, Южной Туркмении, Таджикской депрессии, т.е. аналоги рассматриваемого сапропелитового пласта прослеживаются на огромных территориях.

В разрезе р. Хеу сапропелитовый прослой расположен в верхней части монотонной толщи мергелистых глин мощностью около 50 м. Отложения, слагающие толщу, голубовато-серые, неслоистые, с многочисленными и разнообразными по форме и размеру следами биотурбации. Карбонатность пород достигает 40% и более (см. фиг. 1). Интервал, к которому приурочен сапропелитовый пласт, является как бы переходным к следующей толще, что, в частности, проявляется в понижении карбонатности пород (с 40 до 10–20%); над прослоем через 5 м выше по разрезу характер отложений существенно меняется — появляются относительно слабокарбонатные ($\text{CaCO}_3 < 10\%$) глины, содержащие пласты кремнистых пород.

Мощность сапропелитового пласта составляет 0,4–0,45 м, под и над ним прослеживаются прослои (8–12 см) менее интенсивно окрашенные, чем сапропелиты, но имеющие несколько более темную окраску по сравнению с породами остальной части вмещающей толщи.

Сапропелитовый пласт своей окраской, обусловленной повышенным содержанием ОБ, четко выделяется в разрезе. Вместе с тем сам прослой не является однородным: в его пределах интенсивность окраски меняется — наиболее интен-



Фиг. 2. Распределение химических элементов в прослоях сапропелитов
 1 – мергелистые глины; 2 – мергели; 3, 4 – породы, соответственно слабо
 и интенсивно обогащенные ОВ

сивна она в нижней части пласта, выше – постепенно светлеет и в верхней части прослеживается небольшой слой довольно светлой породы (фиг. 2).

На плоскостях напластования глин встречается рыба чешуя (от нескольких миллиметров до 1 см и более), зубы акул (до 1 см), отмечены редкие отпечатки фрагментов скелетов рыб, по которым иногда образуются псевдоморфозы пирита.

В самом слое, а также в непосредственно подстилающих и перекрывающих его слоях глин встречаются стяжения (до нескольких сантиметров в диаметре относительно изометричной формы, бугорчатые, почковидные с поверхности, покрытые мелкими кристалликами пирита; внутри – сгустки мелкозернистого пирита чередуются с выделениями барита. В нижней – наиболее обогащенной ОВ части слоя встречаются крупные (до 10 см) конкреции радиально-лучистого сульфидного минерала.

Среди других включений в пласте отмечаются редкие (единичные) небольшие (1–2 см) обломочки древесины, по которым развиваются псевдоморфозы пирита.

На темном фоне глин местами видны мелкие (несколько миллиметров) трубочки, каналчики, заполненные зеленовато-серой глиной, а в верхней части слоя (вблизи от кровли) – линзовидные пятна (0,3–1 × 0,5–4 см), являющиеся следами зарывавшихся в ил организмов.

Исследование минерального состава глин из пласта, обогащенного ОВ, и из подстилающих и перекрывающих его отложений не показало каких-либо заметных различий между ними: главными породообразующими минералами являются смешанослойные гидрослюда и смектит, в подчиненном количестве содержится хлорит.

В том же разрезе в верхней части нижнеэоценовой толщи залегает группа из восьми прослоев, относительно вмещающих пород обогащенных ОВ (см. фиг. 1) – содержание $S_{орг}$ достигает нескольких процентов. Эти прослои по сравнению

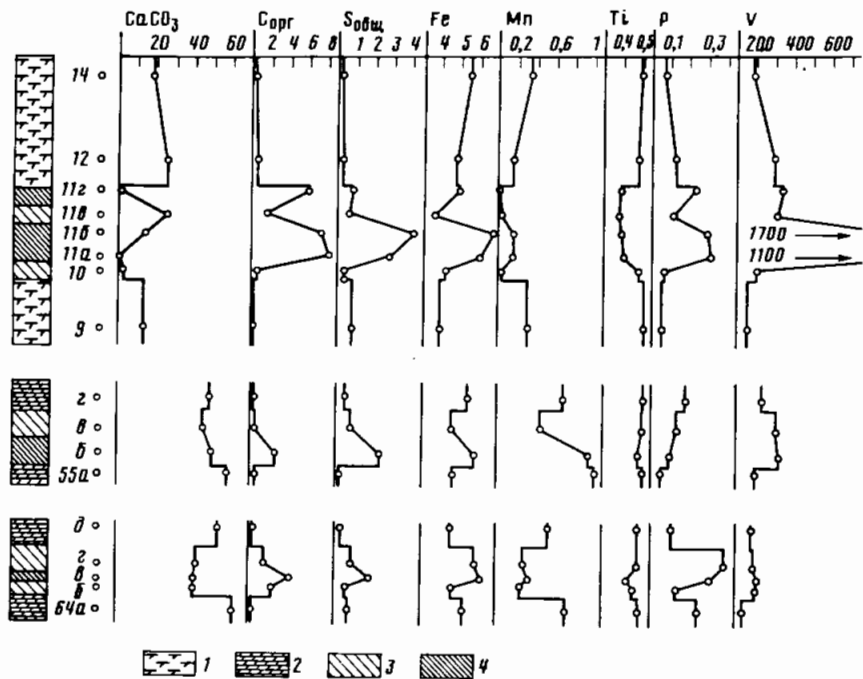
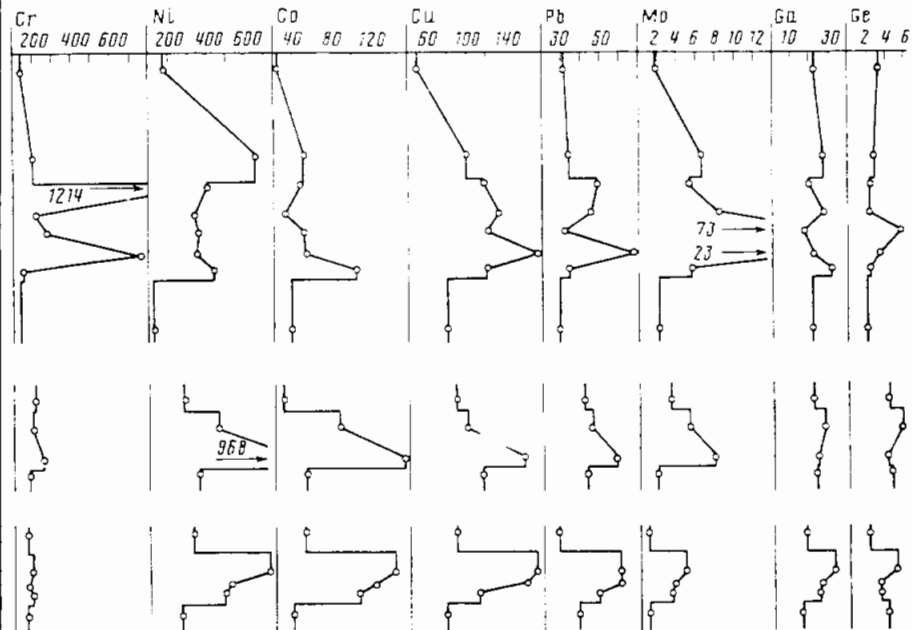


Рис. 2



Фиг. 2. Распределение химических элементов в прослоях сапропелитов
 1 – мергелистые глины; 2 – мергели; 3, 4 – породы, соответственно слабо
 и интенсивно обогащенные ОВ

Содержание химических элементов в сапропелитовых прослоях и во вмещающих породах*

Про- слой	Номер образца	CaCO ₃	S _{орг}	S _{вал}	Fe	Mn	Ti	P	Cr	Ni	V	Cu	Co	Pb	Mo	Ga	Ge
I	9	13,6	Следы	0,78	3,89	0,30	0,51	0,06	141	112	162	79	38	30	2,3	22	2,3
	10	1,6	0,52	0,26	4,25	0,02	0,48	0,07	152	430	208	122	106	34	5,48	32	2,5
	11а	Нет	8,0	2,73	5,95	0,16	0,41	0,31	740	338	1100	172	53	69	23,1	21	3,5
	11б	12,9	7,2	3,99	6,69	0,16	0,38	0,30	270	356	1700	122	52	32	73	18	6,1
	11в	25,8	1,29	0,73	3,63	0,07	0,36	0,11	213	332	315	131	32	46	8,4	28	2,6
	11г	1,1	6,05	0,82	4,74	0,007	0,38	0,24	1214	400	342	119	47	49	5,3	21	2,8
	12	26,1	0,30	0,47	4,68	0,16	0,47	0,13	196	701	304	104	51	34	6,6	27	3,0
	14	17,8	0,17	0,23	5,56	0,32	0,50	0,08	140	182	179	49	26	32	1,9	23	3,3
II	55а	56,5	0,44	0,16	4,67	1,03	0,53	0,06	182	356	202	117	55	44	2	23	4,6
	55б	48,9	2,57	2,27	5,67	0,95	0,48	0,10	254	968	323	160	156	59	7,8	23,5	5,9
	55в	43,5	0,25	0,71	4,57	0,44	0,51	0,14	204	455	314	103	87	46	5,5	28	4,3
	55г	48,4	Слепы	0,35	5,43	0,68	0,52	0,19	215	275	233	89	31	43	3,5	23	4,7
III	59а	56,2	"	0,43	5,23	0,75	0,52	0,27	205	267	173	132	32	52	3,2	18	4,6
	59б	27,5	3,37	0,93	3,66	0,13	0,36	0,11	269	455	242	141	51	63	3,8	36	5,4
	59в	35,9	Слепы	0,40	5,16	0,34	0,45	0,18	203	814	374	154	134	85	5,0	28	4,2
IV	64а	61,0	"	0,62	5,27	0,72	0,49	0,25	182	266	131	77	38	39	1,1	15	4,1
	64б	40,5	2,15	0,45	4,61	0,25	0,47	0,13	202	491	205	113	109	49	3,4	25	3,4
	64в	41,3	4,02	1,82	6,10	0,34	0,44	0,32	191	520	216	164	124	61	3,6	26	3,4
	64г	42,2	1,42	0,97	5,73	0,28	0,48	0,41	199	718	185	173	142	60	4,8	33	5,2
	64д	54,0	Слепы	0,30	4,52	0,54	0,48	0,11	183	326	176	89	50	28	1,1	17	2,3
V	68а	63,9	"	Не опр.	4,35	0,80	0,47	0,17	172	305	158	144	80	30	1,2	~15	~2
	68б	49,5	2,41	"	3,94	0,28	0,46	0,06	208	722	317	170	257	67	4,4	30	~2

Кларки элементов в глинистых породах**

3,33	0,067	0,45	0,077	100	95	130	57	20	20	2	30	2
4,72	0,085	0,46	0,07	98	68	130	45	19	20	2,6	19	1,6

*Содержания CaCO₃, S_{орг}, S_{вал}, Fe, Mn, Ti, P приведены в процентах, остальных элементов – в 10⁻⁴%.

**В числителе приведены кларки по А.П. Виноградову, в знаменателе – по К.К. Турекьяну и К.Х. Ведеполу.

с палеоценовым пластом менее обогащены ОВ. Стратиграфический интервал, на котором прослеживаются прослои, определяется вполне уверенно: по фораминиферам — соответствует зоне *Globorotalia aragonesis* и самому основанию зоны *Acarinina bullbrooki*; по наннопланктону — средней и верхней частям зоны *Mathasterites tribrachiatus* и зоне *Discoaster lodoensis*. Отметим, что тому же стратиграфическому интервалу соответствуют сапропелитовые прослои, обнаруженные в ряде разрезов Прикаспия [8].

В разрезе р. Хеу прослои залегают в интервале 13–15 м и отстоят друг от друга на расстоянии от нескольких дециметров до первых метров. Причем характер вмещающих отложений на всем интервале развития сапропелитов остается в целом постоянным, карбонатность их достигает 70% (см. фиг. 1). Мощность сапропелитовых прослоев от 0,1 до 0,25 м, они различаются между собой по степени обогащенности ОВ. Подошва и кровля прослоев обычно нерезкая, в верхней части, а иногда и по всей их мощности встречаются следы роющих организмов, хорошо выделяющиеся светло-серой окраской ходов на фоне коричневых сапропелитов. Из включений можно отметить редкие остатки мелкой (несколько миллиметров) чешуи рыб, единичные мелкие кусочки древесины; крупные конкреционные стяжения, как правило, отсутствуют, но в шифтах видны сгустковые скопления сульфидных минералов.

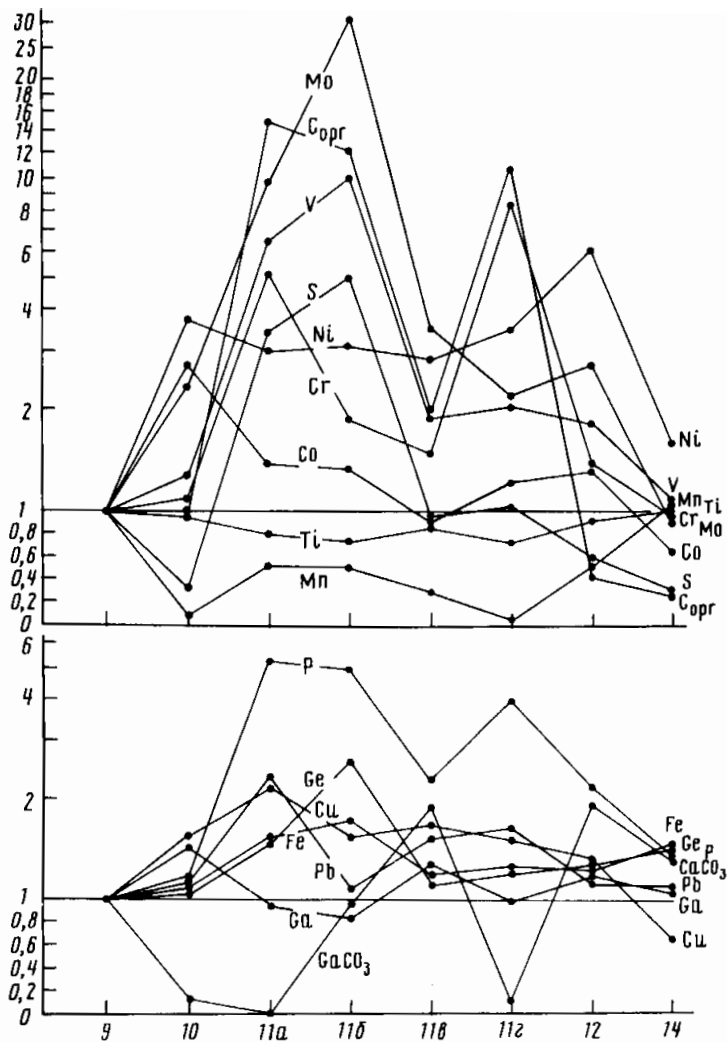
Характер силикатной части породы в прослоях и вне их одинаков: глинистые минералы представлены смешанослойными смектитом и гидрослюдой, в подчиненном количестве присутствует каолинит, который в палеоценовом прослое отсутствует, отмечаются следы хлорита.

СОДЕРЖАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЛАСТАХ САПРОПЕЛИТОВ

В сапропелитовых прослоях и во вмещающих их отложениях было изучено распределение ряда компонентов: $C_{орг}$, CO_2 , S, P, Fe, Mn, Ti, определение которых производилось химически, V, Cr, Ni, Co, Cu, Pb, Ga, Ge, Mo — методом количественного спектрального анализа. Определения выполнены в химической лаборатории Геологического института АН СССР. На фиг. 2. изображены три из изученных прослоев и показано расположение отбираемых образцов. Образцы отбирали таким образом, чтобы по возможности были опробованы различные части сапропелитовых прослоев, отличающиеся друг от друга по степени обогащенности ОВ, а также вмещающие их породы из подстилающих и перекрывающих слоев.

В подавляющем большинстве образцов установлено довольно высокое содержание карбонатного материала, представленного в основном $CaCO_3$, количество которого заметно варьирует в разных образцах. Для того чтобы избежать влияния этого фактора на картину распределения элементов, их содержания были пересчитаны на бескарбонатное вещество (таблица). Для сравнительной характеристики поведения элементов подсчитаны их относительные коэффициенты концентрации в сапропелитовых прослоях (фиг. 3), при этом за единицу условно принималось содержание элементов в подстилающих сапропелитовых слоях. Следует отметить, что для ряда элементов во вмещающих сапропелитовых прослоях отложениях вообще характерен достаточно высокий фон их содержания. Так, например, Cr, Ni, V, Cu, Co, Pb в 1,5–3 раза превышают кларковый уровень для глинистых и тем более карбонатных пород (см. таблицу). В связи с этим коэффициенты относительных концентраций не достигают больших величин, хотя абсолютные значения содержаний элементов в сапропелитовых прослоях значительны. Обращает на себя внимание довольно высокая (0,3–1%) концентрация марганца во вмещающих сапропелитовых отложениях (см. таблицу, обр. 9, 14, 55а,г, 59а, 64д, 68а).

Сопоставляя поведение элементов в разных прослоях, видим, что среди них



Фиг. 3

выделяются две группы: для одной из которых характерно увеличение концентрации в слоях, обогащенных ОВ, для другой — уменьшение.

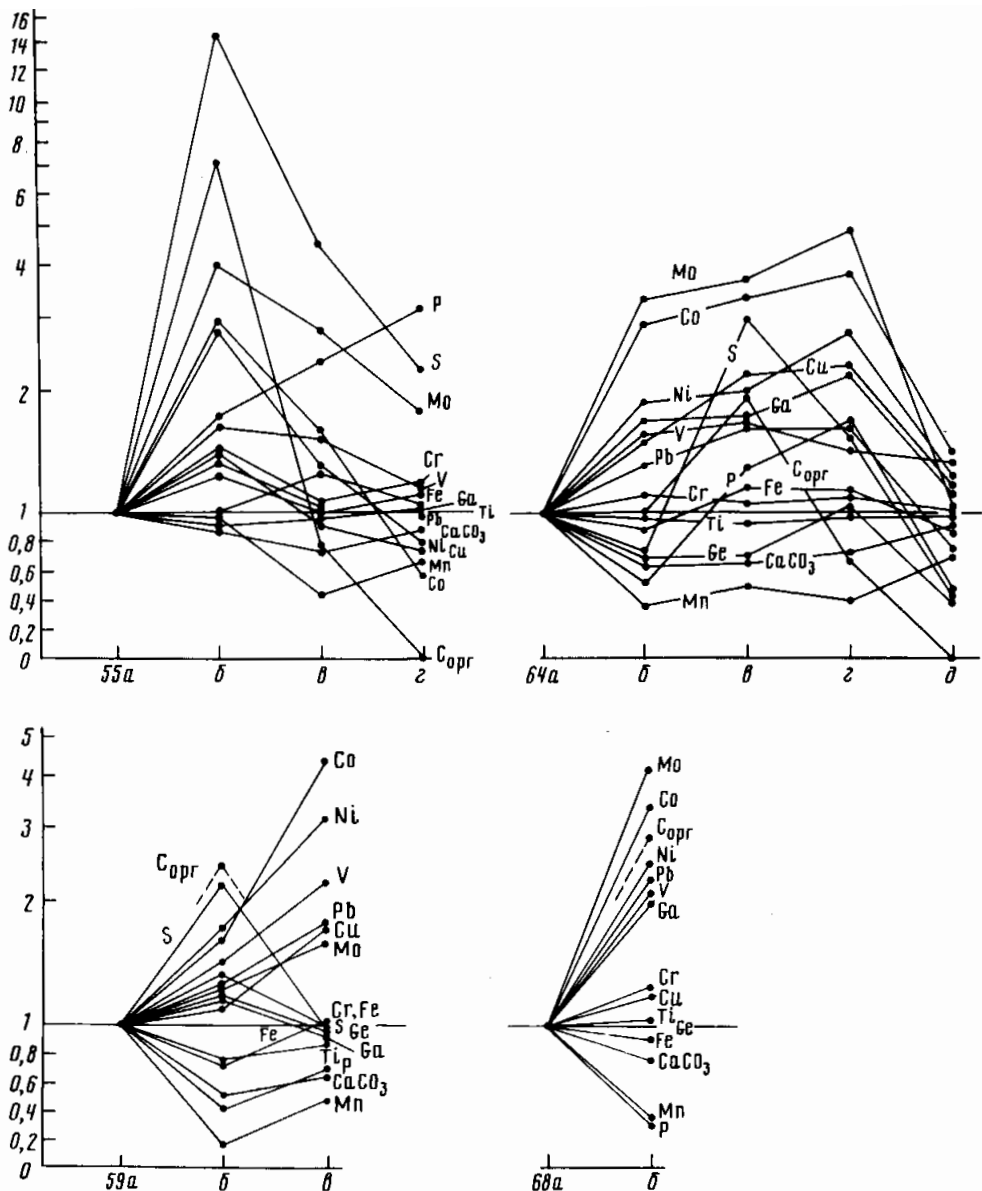
Одну группу образуют такие элементы, как Mo, V, Ni, Co, Cr, Cu, Pb, Ge, S, которые в большинстве случаев обнаруживают тенденцию к концентрации в сапропелитах.

В другую группу компонентов — с определенной направленностью к понижению содержания в прослоях входят CaCO_3 , Mn, Ti.

Несколько неопределенно ведут себя Fe и P, которые в большинстве случаев обогащают (хотя и незначительно) сапропелитовые прослои, но вместе с тем в двух эоценовых прослоях отмечено понижение их содержаний по сравнению с вмещающими породами.

Нижний (палеоценовый) пласт выделяется среди остальных наибольшим обогащением ОВ и относительно сложным строением. Рассмотрим в первую очередь геохимические особенности этого пласта.

Как видно из данных, приведенных на фиг. 2 и в таблице, содержание ОВ внутри пласта существенно меняется от 8% $\text{C}_{\text{орг}}$ в подошвенной части до 1,3% в свет-



Фиг. 3. Диаграммы коэффициентов концентраций химических элементов в сапропелитовых прослоях

За единицу приняты содержания в подстилающих прослоях отложениях; масштаб — логарифмический, от 0 до 1 — линейный. На диаграммах по оси абсцисс нанесены точки опробования прослоев, которые соответствуют номерам образцов на фиг. 1 и 2 и в таблице. В связи со сложностью диаграммы палеоценового прослоя она представлена в виде двух частей

лом слойке из верхней его половины. Практически все изученные элементы и CaCO_3 в той или иной мере реагируют на эти колебания.

Особо обращает на себя внимание поведение CaCO_3 — как компонента, играющего породообразующую роль. Содержания O_B и карбонатного материала в породах в общем связаны обратной пропорциональной зависимостью — увеличение количества $\text{C}_{\text{орг}}$ неизменно сопровождается уменьшением CaCO_3 , причем в максимально обогащенном $\text{C}_{\text{орг}}$ прослойке CaCO_3 вовсе отсутствует.

Марганец обнаруживает ярко выраженную тенденцию к уменьшению его количества в сапропелитовом горизонте; при этом он в меньшей степени реагирует на колебания содержания $C_{орг}$ в разных частях пласта.

Концентрации Ti также показывают устойчивую тенденцию к некоторому уменьшению в сапропелитах, однако разница между фоновым содержанием элемента и его содержанием в пласте по сравнению с другими элементами выражена гораздо менее резко.

Увеличение содержаний в сапропелитовом пласте, причем иногда весьма значительное, характерно для довольно многочисленной группы элементов — Fe, S, P, Co, Ni, V, Mo, Cr, Cu, Ge. Так в отдельных пробах концентрации возрастают до, $10^{-4}\%$: Cr 1200, V 1700, Ni 700, Mo $60 \div 70$, что более чем в 5–10, а для Mo в 30 раз превышает фоновые содержания элементов и в еще большей степени кларковые величины.

Однако следует отметить, что при общей тенденции накопления этих элементов в сапропелите, внутри самого пласта их распределение прихотливо и разные элементы ведут себя неодинаково. Как видно из фиг. 2 и 3, наиболее устойчивую корреляцию с ОВ проявляет хром: максимумы и минимумы содержаний этого элемента совпадают с соответствующими экстремумами концентраций $C_{орг}$. С некоторой долей условности то же можно сказать и про P и Cu.

Другие элементы, накапливающиеся в сапропелитах (Fe, Mo, V, Ni, Co, Pb, Ge) распределены таким образом, что их максимальные концентрации сдвинуты относительно максимумов содержаний $C_{орг}$. Довольно неопределенно в этом пласте ведет себя Ga.

Нижезоценовые сапропелитовые прослои отличаются от палеоценового пласта прежде всего меньшим содержанием в них ОВ (см. таблицу). Однако несмотря на это, геохимические особенности прослоев во многом схожи с рассмотренным ранее пластом. Во всех зоценовых прослоях $CaCO_3$, Mn и Ti также демонстрируют устойчивую тенденцию к уменьшению их содержаний. Напротив, Ni, Co, Mo, Pb, Cu, S заметно концентрируются в сапропелитах. Хром также относится к этой группе, но, во-первых, его относительные концентрации существенно меньше, чем в палеоценовом пласте, и, во-вторых, его корреляция с ОВ в том виде, в каком она проявлялась, здесь не отмечается. Fe и P ведут себя неоднозначно — в одних прослоях их содержания увеличиваются, в других уменьшаются; то же можно сказать о Ga и Ge.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в зоценовых прослоях (обр. 59, 64) обнаруживается такая же картина, как и в палеоценовом пласте: ряд элементов (Co, Ni, V, Cu, Pb) в наибольшей степени концентрируется не в том слоеке внутри прослоя, в котором наблюдается наибольшее содержание $C_{орг}$, а в смежном сверху слоеке, где отмечается некоторое уменьшение количества ОВ. Таким образом, этот своеобразный "сдвиг" максимума концентраций некоторых элементов, видимо, вообще характерен для рассматриваемых сапропелитовых пластов; различия же в конфигурации кривых распределения элементов в значительной степени обусловлены тем, как производился отбор проб в сапропелитовом пласте и во вмещающих отложениях, т.е. от схемы расположения точек отбора образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеризуя в общих чертах обстановку, существовавшую в водоеме во время образования сапропелитов, отметим следующее. Геологические данные по строению палеогеновой толщи на площади указывают на то, что образование палеоценового сапропелитового пласта происходило на фоне кратковременной и достаточно быстрой трансгрессии. Согласно данным, приведенным в работе [24], временному интервалу, синхронному с накоплением палеоценового пласта, соответствует трансгрессивный эпизод, проявившийся в глобальном масштабе.

В этой связи представляют большой интерес данные Н. Шеклтона [26], который в результате изучения изотопного состава углерода карбонатов из отложений Южной Атлантики пришел к выводу об уменьшении содержания кислорода в водах океана в конце палеоцена. Это явление, по-видимому, находится в прямой связи с широко распространенным в то время накоплением повышенных количеств C_{org} в осадках водоемов. Здесь уместно подчеркнуть, что накопление во время трансгрессий отложений, обогащенных ОВ, вообще является широко распространенным процессом [23].

В работе [24] на обобщенной кривой эвстатических колебаний уровня водоемов для раннего эоцена показаны несколько частых и небольших трансгрессивно-регрессивных эпизодов, которые, как и в случае палеоценового горизонта, могли быть ответственны за образование серии эоценовых сапропелитовых прослоев. Причиной же увеличения при этом биопродуктивности водоемов, очевидно, было добавочное поступление в них биофильных химических веществ, способствовавших бурному развитию некоторых видов планктонных организмов.

Следует отметить, что рост биопродуктивности не был простым увеличением количества организмов, а сопровождался появлением иных органических форм по сравнению с предыдущим периодом. Так, количество фораминифер в сапропелитовых пластах падает, причем совсем исчезают бентосные формы. Одновременно появляются достаточно многочисленные остатки динофлагеллат, которые следует рассматривать как один из источников ОВ при образовании сапропелитовых отложений. Как отмечалось выше, в этих прослоях встречаются также обрывки растительных тканей наземных растений, однако по сравнению с органическими остатками бассейнового происхождения они находятся в подчиненном количестве, т.е. состав ОВ здесь смешанного (бассейнового и наземного) происхождения. Исчезновение бентосных фораминифер, по-видимому, связано с возникновением неблагоприятных условий для их существования в периоды накопления сапропелевых илов. Причинами этого могло быть сероводородное заражение придонных вод вследствие диффузионного потока H_2S из осадков, а также достаточно высокие концентрации в иловых водах сапропелей некоторых токсичных металлов, таких, как Cu, Ni, Co и др. [14].

Поскольку накопление карбонатного материала в осадках обуславливалось в основном биогенной седиментацией, уменьшение доли фораминифер и расцвет динофлагеллат и других форм фитопланктона, не обладавших карбонатными раковинами, неизбежно должно было сказываться на количестве $CaCO_3$, захороняемого в осадках. Это обстоятельство явилось одной из причин уменьшения содержания карбонатного материала в сапропелитовых пластах. Другой причиной, которая вела к тому же результату, следует считать процесс диагенетического растворения $CaCO_3$ в богатых ОВ илах и возможное частичное удаление его из осадков. Нам представляется, что понижение карбонатности сапропелитов было результатом совокупного действия отмеченных причин, однако неясно, какой из этих факторов играл ведущую роль.

На формирование геохимических особенностей сапропелевых прослоев могли оказывать влияние различные причины: накопление некоторых элементов в тканях живых организмов в процессе метаболизма, сорбция элементов остатками умерших организмов во время седиментации, диагенетические процессы, которые приводили к накоплению одних и удалению других элементов из осадков.

К настоящему времени выполнено довольно много исследований по определению элементного состава живых организмов, и, в частности, планктонных форм [2, 10, 18, 20, 21, 27 и др.]. Установлено, что почти все рассматриваемые нами элементы содержатся в тканях различных видов фито- и зоопланктона, пеллетах. Однако, как правило, в той или иной разновидности планктона происходит заметное накопление одного-двух элементов и не в столь больших количествах, чтобы впоследствии существенно обогатить ими осадки.

Вполне вероятной причиной обогащения сапропелитовых прослоев рядом

элементов мог явиться процесс сорбции отмершими организмами этих элементов из морской воды до их захоронения в осадках [5 и др.]. Роль сорбентов могли выполнять также гидроксидные формы Fe и Mn, однако сложная и неустойчивая зависимость между ними и другими элементами, концентрирующимися в сапропелитах, не позволяет нам считать вклад этого механизма в накопление элементов достаточно весомым.

Существует также ряд других факторов, которые могли бы оказать влияние на геохимические особенности осадков. И.И. Волков [3], рассматривая распределение химических элементов в осадках Черного моря, отмечал, что характер их поведения в определенной степени зависел от геохимической эволюции бассейна и контролировался в том числе такими событиями, как изменение гидродинамического режима бассейна и связанные с этим вариации скоростей осадконакопления, появление сероводородного заражения водоема, поступление в бассейн вод иного состава (по солености и содержанию растворенных в ней элементов).

Однако в нашем случае (в палеогеновой толще) провести сравнительную оценку скоростей накопления сапропелитовых прослоев и вмещающих их отложений в настоящее время практически невозможно в связи с тем, что определения абсолютной геохронологии не могут дать требуемой точности, а палеонтологические методы из-за относительно быстрых темпов образования осадков не показывают каких-либо изменений в составе руководящих организмов в подстилающих и перекрывающих прослои сапропелитов отложениях. Не решается также однозначно вопрос о масштабе сероводородного заражения вод палеогенового бассейна в периоды накопления сапропелитовых илов: охватывало оно только придонные слои или распространялось на значительную мощность водной толщи?

Особое место в формировании геохимического облика сапропелитовых прослоев занимали диагенетические процессы.

Изучение современных осадков показало, что в обогащенных ОВ илах осуществляются преобразования, обуславливающие миграцию ряда элементов из наддонных вод в восстановленные осадки. Происходит это, во-первых, вследствие существенного различия окислительно-восстановительных условий между наддонной водой и осадками, в которых возникает анаэробная среда; во-вторых, в результате осуществляющихся в осадках сульфатредукционных процессов, что ведет к сульфидообразованию. Сочетание этих условий приводит к миграции элементов из наддонной воды в иловую воду осадков и связыванию некоторых из них в сульфиды — обычно в виде аутигенного пирита [1, 6 и др.].

Прежде всего это касается серы, которая демонстрирует отчетливую тенденцию к концентрации в сапропелитах (см. фиг. 2 и 3). Интересно, что при этом количество Fe, как отмечалось, в одних прослоях увеличивается, а в других — уменьшается. Вместе с тем вполне очевидно, что основная масса S в сапропелитах идет на формирование пирита. Казалось бы, что между Fe и S в прослоях должна существовать ясная корреляционная зависимость, которая наблюдается однако не всегда. Проявляющаяся несогласованность в поведении элементов легко объяснима, если учесть, что механизм попадания их в осадок был различен: практически все Fe захоронялось в осадках на стадии седиментации, в то время как подавляющее количество S попадало в осадок уже после его накопления — на стадии раннего диагенеза (активная зона по [11]) — в результате диффузии сульфат-иона из наддонной воды. В итоге прямая зависимость может существовать между S и Fe пиритным, а не Fe валовым.

Такие элементы, как Mo, Cu, Pb, Ni, Co, также видимо обогащали сапропелиты в основном в результате диффузии в осадок из морской наддонной воды. Однако для успешной работы механизма диффузии таких элементов, как Mo, Cu и др. из наддонной воды в осадок, необходимо, чтобы на поверхности илов отсутствовала окислительная пленка, так как при ее наличии не происходит перехода элементов в осадки [4, 12]. Следовательно, можно предположить, что при прочих

равных условиях тот сапропелевый слой, который более длительное время не будет перекрыт окисленными осадками — сможет в большей степени обогатиться поступающими в него из наддонных вод элементами. Возможно, именно с этой причиной связано неодинаковое обогащение элементами разных частей палеоценового сапропелитового прослоя (см. фиг. 2, 3): его относительно мощная нижняя часть (обр. 11а) сильнее обогащена Cu и особенно Mo, чем более тонкий верхний слой (обр. 11г), который накопился гораздо быстрее.

Поступающие в осадок элементы в процессе диагенетической переработки илов могут входить в состав сульфидов. Так, например, явление концентрации в сульфидах сапропелевых илов таких элементов, как Cu, Pb, Co, Ni, Mo и др., было зарегистрировано в осадках Черного моря [1, 6]. Присутствие в палеогеновых сапропелитах микро- и макровыделений сульфидов позволяет предполагать, что и в этом случае ряд элементов мог связываться в сульфидах. В одной из сульфидных конкреций (диаметр — около 4 см) были определены следующие содержания элементов, $10^{-4}\%$: Pb 50, Ni 370, Co 44, Zn 100, Cu < 100, Mo 10, As 320, Sb ~200. Если сравнить их содержания в конкреции с содержанием соответствующих элементов во вмещающей породе (см. таблицу), то видно, что если и есть обогащение сульфида некоторыми элементами, выражено оно слабо, в целом эти содержания близки друг к другу. Какая-то часть элементов несомненно входит в состав сульфидов, но вместе с тем отсутствует ясной корреляции S с рядом элементов, в том числе и халькофильными (например, в слоях 59 и 64, см. фиг. 3) можно рассматривать как указание на иные, чем сульфидные формы, нахождения этих элементов в сапропелитах.

Диагенетические процессы не только в значительной мере ответственны за обогащение илов сапропелитов во время их накопления рядом элементов, но и обусловили в дальнейшем заметное перераспределение элементов внутри прослоев. С этим, в частности, связан отмечавшийся выше "сдвиг" максимумов некоторых элементов относительно максимума $S_{орг}$ в верхний слой, в меньшей степени обогащенный ОВ (см. фиг. 2, 3). Такой характер распределения элементов в определенном смысле сродни известному явлению обогащения слоев окисленных илов, залегающих над редуцированными осадками [4, 12] и обусловлен миграцией подвижных восстановленных форм элементов вверх, где они, окисляясь, высаживаются в виде малоподвижных соединений.

Миграции элементов, видимо, способствовал также процесс уплотнения сапропелитовых прослоев, мощность которых сокращалась в диагенезе в большей степени, чем у вмещающих отложений. Обусловлено это было тем, что карбонатность сапропелей была меньше фоновой, а повышенное содержание ОВ обуславливало увеличенную обводненность и рыхлость сапропелевых илов (соответственно и большую первоначальную пористость). Впоследствии относительно более высокая степень сокращения мощности прослоев сапропелитов приводила к отжиманию вверх иловых вод с растворенными в них ОВ [9] и элементами, которые могли осаждаться в верхних частях прослоев или даже в перекрывающих их отложениях.

С диагенезом можно также, видимо, связывать процесс "самообогащения" некоторыми элементами геохимической системы в результате потери части реакционного ОВ и карбонатов, механизм которого предложен Холодовым В.Н. и Недумовым Р.И. [13].

Разнообразные диагенетические процессы протекали одновременно и поэтому существующая картина распределения элементов в значительной мере является совокупным результатом их действия.

Как уже отмечалось, в связи с обсуждением распределения в осадках $CaCO_3$, диагенетическая переработка илов могла способствовать удалению некоторых компонентов из осадка. В нашем случае это прежде всего относится к Mn, количество которого в сапропелитовых прослоях заметно уменьшается по срав-

нению с вмещающими отложениями. Причем отсутствие окисленного слоя на поверхности осадка играло важную роль как для поступления в илы элементов из наддонной воды, так и для эвакуации из них некоторых элементов, в частности Mn. Диагенетическое удаление Mn нам представляется наиболее вероятным, хотя, конечно, следует учитывать возможность изначального, возникающего в процессе седиментации, обеднения осадочного материала Mn, что связано с сероводородным заражением водоема. Это явление наблюдается при достаточно мощной зоне сероводородного заражения, где Mn удерживается в растворе и в результате не захороняется в осадках, в которых отмечаются его низкие содержания (например, Черное море [3, 12 и др.]).

Оценивая вероятность сероводородного заражения вод палеоценового бассейна во время накопления сапропелей, следует учитывать следующие обстоятельства. Исчезновение в сапропелитах бентосных форм организмов свидетельствует о том, что заражение H_2S существовало. Но одновременно возникает вопрос о масштабе этого явления, так как от него зависит и трактовка некоторых геохимических процессов, протекающих в водоеме. Следует учитывать, что в подстилающих и перекрывающих палеоценовый пласт сапропелитов отложениях присутствует большое количество следов ползающей и зарывающейся в ил бентоносной фауны. Степень биотурбации илов была достаточно велика. В связи с этим глубина водоема в этом месте очевидно составляла первые сотни метров и менее. Соответственно сероводородное заражение, даже при максимальном его развитии, охватывало толщу вод в несколько десятков метров, а вероятнее — зону придонных вод. Но в любом случае осадочный материал (в том числе и Mn) в процессе седиментации мог быстро проходить через водный слой с H_2S и в незначительной степени подвергаться его влиянию. Напротив, даже ограниченная по мощности зона придонных вод с H_2S создавала благоприятные условия для мобилизации растворимых соединений Mn из осадка и их рассеяния. В дальнейшем после исчезновения сероводородного заражения Mn высаживался и мог обогащать осадки. С этим, видимо, отчасти связаны достаточно высокие его содержания во вмещающих прослойках отложениях.

Сопоставление геохимии палеогеновых сапропелитовых пластов со схожими образованиями других временных интервалов свидетельствует о существовании между ними многих общих черт. Например, в интенсивно обогащенных ОВ древнечерноморских отложениях Черного моря по сравнению с подстилающими их новоэвксинскими осадками также происходит накопление одних элементов (Mo, Co, Ni, Cu, V) и напротив уменьшение содержания двух (Mn, Ti и $CaCO_3$) [3]. Однако сравнение в этом случае абсолютных величин содержаний элементов показывает более высокие концентрации Ni, Co, Cu, V в палеогеновых прослоях. Различно ведет себя только Cr: если в древнечерноморских илах его содержание уменьшается, то в палеоценовом пласте наблюдается его интенсивное накопление. В ряде работ действительно отмечалась способность этого элемента накапливаться в восстановленных осадках, но гораздо в меньшей степени, чем это обнаруживается в нашем случае [15 и др.]. Причем на примере некоторых современных водоемов было показано вхождение Cr в состав комплексных органических соединений, содержащихся в иловых водах [19]. Отмечаемая корреляция растворенного в иловых водах ОВ с Cr (наряду с Mo и V) позволяет сделать вывод о важной роли ОВ в мобилизации этих элементов [16]. Установлено, что в некоторых древних отложениях, например, в нефтяных сланцах формации Рандл-Кондор (Австралия) повышенные концентрации Cr связаны с ОВ, в частности, с фракцией гуминовых кислот [22], т.е. в ряде случаев связь Cr с ОВ прослеживается как в современных, так и в древних отложениях. Однако это, видимо, не является широко распространенной закономерностью и ярким примером тому служат древнечерноморские сапропели [3]. Очевидно, решить вопрос о причинах концентрации Cr в палеоценовом сапропелитовом пласте можно будет после специальных исследований

состава ОВ (в частности, о содержании в них гуминовых кислот), а также после изучения геохимического облика синхронных палеоценовых пластов на широкой площади, что позволит оценить влияние локальных факторов на геохимию хрома. В связи с возможностью такого влияния отметим следующее. Известно, что источником хромсодержащих минералов, образовавших в некоторых мезозойских толщах весьма высокие концентрации, являлись массивы палеозойских серпентинитов, широко распространенные на Северном Кавказе. Так, например, в песчаниках из низов лейасовой толщи на Северо-Западном Кавказе в результате обогащения их продуктами разрушения серпентинитового массива содержание Cr достигает 0,28% [7]. Вполне возможно, что в период, предшествовавший соотствующей палеоценовой трансгрессии, некоторые серпентинитовые массивы подвергались выветриванию и поступающий из их кор выветривания Cr включался в дальнейший осадочный процесс, сутью которого, однако, было не простое перетложение минералов, а вовлечение Cr в более сложные геохимические взаимодействия. В частности, как показали исследования последних лет, заметное влияние на поведение хрома оказывают бактерии [25]. Деятельность бактерий способствует растворению соединений Cr и связыванию его в долгоживущие полисахариды. Если подобный механизм действовал и в рассматриваемом нами случае, то вполне вероятно, что эти полисахариды утилизировались морскими организмами и в дальнейшем вместе с ними обогащали донные осадки. В процессах диагенетического перераспределения компонентов осадка хром, если и участвовал, то очевидно в гораздо меньшей степени, чем такие элементы, как Ni и Co, в результате чего сохранилась отчетливая корреляционная связь Cr с $C_{орг}$.

Помимо сапропелей Черного моря весьма схожая с палеогеновыми горизонтами геохимическая картина наблюдается в плейстоценовых сапропелевых прослоях из осадков Восточной части Средиземного моря [17, 28], в которых в основном те же группы элементов обнаруживают повышенные ($C_{орг}$, S, Fe, Mo, Ni, Pb, Zn, Cu) и пониженные ($CaCO_3$, Mn) концентрации.

То обстоятельство, что для морских сапропелитовых горизонтов разного возраста, накопившихся не в одинаковых условиях, характерен в целом близкий геохимический облик, свидетельствует о существовании сходных механизмов обогащения рассеянными элементами прослоев осадков с повышенными содержаниями ОВ; наблюдаемые же отличия между ними обусловлены действием частных факторов, присущих конкретным условиям седиментации и диагенетических преобразований.

Список литературы

1. Бутузова Г.Ю. К минералогии и геохимии сульфидов железа в осадках Черного моря // Литология и полез. ископаемые. 1969. № 4. С. 3–16.
2. Виноградова З.А., Петкевич Т.А. Химический элементарный состав планктона Черного, Азовского, Каспийского морей // Биохимия морских организмов. Киев: Наук. думка, 1967. С. 27–45.
3. Волков И.И. Основные закономерности распределения химических элементов в толще глубоководных осадков Черного моря // Литология и полез. ископаемые. 1973. № 2. С. 3–22.
4. Волков И.И. Перераспределение химических элементов в диагенезе осадков // Геохимия диагенеза осадков Тихого океана (трансoкеанский профиль). М.: Наука, 1980. С. 144–168.
5. Волков И.И., Фомина Л.С. Рассеянные элементы в сапропелесвых илах Черного моря и их взаимосвязь с органическим веществом // Литология и полез. ископаемые. 1971. № 6. С. 3–15.
6. Волков И.И., Фомина Л.С. Роль сульфидов железа при накоплении микроэлементов в осадках Черного моря // Литология и полез. ископаемые. 1972. № 6. С. 18–24.
7. Гириш Ю.П., Кривицкий В.А., Седых Э.М., Нижегородова И.В. Редкие и рассеянные элементы в осадках ранне-средней лейасовой бассейна Кавказской геосинклинали // Геохимия. 1986. № 7. С. 965–978.
8. Музылев Н.Г., Беньямовский В.Н., Табачникова И.П. Сапропелевые прослои в нижнепалеогеновых отложениях Юга СССР // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1989. № 11. С. 117–119.
9. Новосельцева Д.Ш., Мясникова И.П. О масштабах выделения органических веществ с водами, отжимающимися из осадков в процессе их уплотнения // Органическое вещество

- в современных и ископаемых осадках (тез. докл. V Всесоюз. семинар. Москва, 8–10 июня, 1976). М.: Изд-во МГУ, 1976. С. 64–65.
10. *Савенко В.С.* Элементарный химический состав океанского планктона // *Геохимия*. 1988. № 8. С. 1084–1089.
 11. *Страхов Н.М.* Баланс редуционных процессов в Тихом океане // *Литология и полез. ископаемые*. 1972. № 4. С. 65–92.
 12. *Страхов Н.М.* Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука, 1976. 299 с.
 13. *Холодов В.Н., Недумов Р.И.* Роль органического вещества на ранней стадии формирования "черных сланцев" // *Седикахиты на разных этапах литогенеза*. М.: Наука, 1982. С. 135–147.
 14. *Bowen H.J.M.* Environmental chemistry of the elements. L.: Acad. Press, 1979. 333p.
 15. *Bonatti E., Fischer D.E., Joensuu O., Rydell H.* Postdepositional mobility of some transition elements, phosphorus, uranium and thorium in deep sea sediments // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1971. V. 35. № 2. P. 189–201.
 16. *Brumsack H.J., Gieskes J.H.* Interstitial water trace metal chemistry of laminated sediments from the Gulf of California, Mexico // *Marine Chem.* 1983. V. 14. P. 89–106.
 17. *Calvert S.E.* Geochemistry of pleistocene sapropels and associated sediments from the Eastern Mediterranean // *Oceanologica Acta*. 1983. V. 6. № 3. P. 255–267.
 18. *Chester R., Griffiths A., Stoner J.H.* Minor metal content of surface seawater particulates and organic-rich shelf sediments // *Nature*. 1978. V. 275. P. 308–309.
 19. *Douglas C.S., Mills G.L., Quinn J.C.* Organic copper and chromium in the interstitial waters of Narragansett Bay sediments // *Marine Chem.* 1985. V. 19. P. 161–174.
 20. *Eisler R.* Trace metal concentrations in marine organisms. Oxford: Pergamon Press, 1981. 687 p.
 21. *Fowler S.W.* Trace elements in zooplankton particulate products // *Nature*. 1977. V. 269. P. 51–53.
 22. *Glikson M., Chappell B.W., Freeman R.S., Weblor E.* Trace elements in oil shales, their source and organic association with particular reference to Australian deposits // *Chem. Geol.* 1985. V. 53. № 1/2. P. 155–174.
 23. *Hallam A., Bradshaw M.J.* Bituminous shales and oolitic ironstones as indicators of transgressions and regressions // *J. Geol. Sci.* 1979. V. 136. Pt. 2. P. 157–164.
 24. *Haq B.U., Hardenbol J., Vail P.R.* Chronology of fluctuating sea levels since the triassic // *Science*. 1987. № 4793. P. 1156–1167.
 25. *Loutit M.W., Aislabie J., Bremer Ph., Pillidge Chr.* Bacteria and chromium in marine sediments // *Adv. Microb. Ecol.* V. 10. N.Y.; L.: 1988. P. 415–437.
 26. *Shackleton N.J.* The carbone isotope record of the Cenozoic: history of organic carbone burial and of oxygen in the ocean and atmosphere // *Marine Petrol. Sour. Rocks*. Oxford e.a. 1987. P. 423–434.
 27. *Martin J.H., Knouer G.A.* The elemental composition of plankton // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1973. V. 37. № 7. P. 1639–1654.
 28. *Sutherland H.E., Calvert S.E., Morris R.J.* Geochemical studies of the recent sapropel and associated sediment from the Hellenig Outer Ridge, Eastern Mediterranean sea. 1. Mineralogy and chemical composition // *Marine Geol.* 1984. V. 56. № 1–4. P. 79–92.

Геологический институт АН СССР,
Москва

Поступила в редакцию
12.II.1991