

УДК 550.42:551.35:551.79(261.243)

А. Г. ГРИГОРЬЕВ, В. А. ЖАМОЙДА, Д. В. ПРИЩЕПЕНКО, Д. В. РЯБЧУК (ВСЕГЕИ)

## Формы нахождения химических элементов в верхнечетвертичных отложениях восточной части Финского залива

Выделено четыре литостратиграфических комплекса, соотносимые с различными этапами развития Балтийского моря в позднечетвертичное время. Остается малоизученным вопрос о формах нахождения химических элементов в этих отложениях. Геохимическая специализация разновозрастных отложений заключается в специфическом соотношении содержаний форм нахождения изучаемых химических элементов. Наиболее распространенные формы химических элементов в отложениях всех выделенных стадий — труднорастворимые минеральные и оксидно-гидроксидные.

*Ключевые слова:* геохимия, формы нахождения элементов, донные отложения, Финский залив.

A. G. GRIGOR'EV, V. A. ZHAMOIDA, D. V. PRISHCHPENKO, D. V. RYABCHUK (VSEGEI)

## Forms of chemical elements occurrence in the Upper Quaternary sediments of the eastern Gulf of Finland

Four litho-stratigraphic units correlated with various stages of the Baltic Sea evolution during the Late Quaternary have been identified in the eastern Gulf of Finland. Forms of the chemical elements occurrence in these sediments are poorly studied. The geochemical specialization of sediments having different ages is characterized by a specific ratio between forms of the chemical elements occurrence. The most common forms of chemical elements occurrence in the sediments of all identified stages are poorly reactive and (hydr) oxide forms.

*Keywords:* geochemistry, forms of elements occurrence, bottom sediments, the Gulf of Finland.

*Для цитирования:* Григорьев А. Г. Формы нахождения химических элементов в верхнечетвертичных отложениях восточной части Финского залива / А. Г. Григорьев, В. А. Жамойда, Д. В. Прищепенко, Д. В. Рябчук // Региональная геология и металлогения. — 2020. — № 81. — С. 73–82.

**Введение.** С момента деградации последнего оледенения — примерно 17 000 лет назад — акватория современного Балтийского моря прошла несколько этапов развития, представляя собой то замкнутую пресноводную озерную систему, то морскую, связанную с океаном. Существование этих этапов явилось результатом изменения климата, стадийной деградации последнего оледенения, эвстатического подъема уровня Мирового океана, гляциоизостатического воздымания Балтийского шита, неотектонических движений и других факторов. В восточной части Финского залива коренные породы практически повсеместно перекрыты мореной последнего оледенения, выше которой обычно выделяются четыре основных литостратиграфических комплекса, соотносимые с различными этапами развития Балтийского моря [18]. В нижней части разреза залегают ленточные глины начальной стадии развития приледниковых озер и тонкослоистые и монотонные глины Балтийского ледникового озера, заполнявшего всю впадину современной Балтики и Ладожское озеро. В восточной части Финского залива накопление ледниково-озерных отложений происходило в интервале между 14,5 [20; 21] и 11,7 тыс. кал. лет ВР [15; 16]. Выше по разрезу отмечены глины пресного Анцилового

озера (11,7–9,8 тыс. кал. лет ВР) [15], перекрываемые литориновыми и постлиториновыми морскими осадками [17].

Геохимия послеледниковых отложений Балтийского моря рассматривалась в ряде работ [2; 4; 5; 13; 19], однако вопрос о формах нахождения химических элементов в верхне-неоплейстоценовых и голоценовых отложениях восточной части Финского залива остается малоизученным, хотя и представляет значительный интерес с позиции геохимической характеристики выделяемых в разрезе литостратиграфических подразделений и опосредованно для выяснения палеоусловий седиментации и аутигенного минералообразования. К настоящему времени опубликованы сведения о формах нахождения химических элементов исключительно в поверхностных донных осадках Невской губы и российского сектора Юго-Восточной Балтики [9–11] и в железомарганцевых конкрециях Финского залива [23]. Лишь частично формы нахождения химических элементов в отложениях седиментационных бассейнов Центральной Балтики рассмотрены в работах [2; 22].

Основным источником обломочного материала, поступавшего в бассейн седиментации в позднем неоплейстоцене — голоцене и формировавшего донные отложения восточной части

Финского залива, можно считать размываемые и эродируемые ледниковые образования, вещество которых отражает усредненный состав пород Балтийского щита. В довольно однообразном по разрезу минеральном составе алевро-песчаных фракций резко преобладают кварц и полевые шпаты. В незначительных количествах присутствуют слюды (биотит, мусковит). В единичных зернах встречаются глауконит и карбонатные минералы. Тяжелая подфракция представлена преимущественно амфиболами, гранатами альмандин-пиропового ряда, эпидотом, ильменитом. В подчиненном количестве присутствуют циркон, апатит, сфен, реже турмалин, пироксен [8]. Во всех выделенных литолого-стратиграфических подразделениях основным глинистым минералом, концентрация которого превышает 60–70 % во фракции < 0,001 мм, является гидрослюда (иллит). Содержания прочих глинистых минералов (каолинит, монтмориллонит, хлорит, вермикулит, смешаннослойные минералы) в голоценовых (поверхностных) и неоплейстоценовых отложениях редко превышают 10 % [3; 4]. В то же время отмечается довольно строгая приуроченность распределения аутигенных минералов к отложениям различных стадий развития бассейна седиментации [1; 8]. Так, практически повсеместно для ленточных глин характерно присутствие микроконкреций барита сферической формы размером до 0,01–0,8 мм [8]. В глинах Балтийского ледникового озера он встречается реже. В ледниково-озерных отложениях иногда можно отметить присутствие пелитоморфных карбонатов. Отложения, накапливавшиеся в Анциловом озере, отличаются наличием в них характерных черных сажистых стяжений размером до 2 мм, сложенных коллоидными моносulfидами железа (гидротроилит) [1; 8]. Максимальное обогащение гидротроилитом свойственно для приконтактовых зон озерных отложений. Здесь же отмечаются также

слабомагнитные стяжения размером до 2,5 мм, представляющие собой смесь минеральных фаз сульфидов. В кровле озерных отложений, как правило, расположен прослой глин голубовато-серого цвета, характеризующийся обогащением аутигенным пиритом (дендровидные стяжения), содержание которого – 0,1–0,3 вес. %. При переходе к морским литориновым осадкам концентрация пирита уменьшается до 0,01–0,05 вес. % [8]. Наряду с микроглобулями и их агрегатами в этих отложениях отмечаются многочисленные пиритовые биоморфозы по остаткам фораминифер и диатомовых.

**Материалы и методы изучения.** Отбор проб неоплейстоценовых и голоценовых отложений выполнялся в восточной части Финского залива Балтийского моря в 2014 г. (станции 14-T3 и 14-T4-1) с борта гидрографического судна «Николай Матусевич», а в 2015 г. (станции 15-GF-6, 15-GF-6-1) с экспедиционного – «Соболец» с применением прямоочной гравитационной грунтовой трубки длиной 3–5 м с пластиковыми трубами-вкладышами. Положение станций пробоотбора приведено на рис. 1. Литологическое описание колонок, их фотосъемка и отбор образцов для аналитических исследований проведены в стационарной лаборатории ВСЕГЕИ при извлечении кернов из труб-вкладышей. Материалом исследований служили алевроглинистые отложения различных стадий развития Балтийского ледникового и Анцилового озер и Литоринового моря.

Отбор проб на геохимические исследования проводился по разрезу с шагом 2 см. Интервал геохимического опробования 1 см. В лаборатории пробы высушивались до воздушно-сухого состояния, дробились и истирались. Геохимический анализ (Sr, Pb, As, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Br) проводился на рентгеновском



Рис. 1. Расположение станций отбора колонок донных отложений в восточной части Финского залива

сканирующем кристалл-дифракционном спектрометре Спектроскан Макс G. Всего было проанализировано 314 проб.

Для определения форм нахождения элементов из каждого комплекса было отобрано по одной пробе осадков, а из ленточных глин — отдельно из более тонкозернистых (глинистых) и грубозернистых (алевроитовых) слоев ритма.

В основу исследований заложен метод постадийных вытяжек [12], заключающийся в последовательном извлечении серии экстрактов при помощи различных реагентов из одной и той же пробы. Определялись следующие формы нахождения элементов: водорастворимые соединения (водная вытяжка); сорбированные металлы (метод обменной сорбции с помощью раствора  $BaCl_2$ ); формы, связанные с битумными (спиртобензолная вытяжка) и гумусовыми органическими веществами (пирофосфатная вытяжка), карбонатными соединениями (ацетатно-буферная вытяжка), гидроксидами и оксидами железа и марганца (извлечение раствором 6N HCl); металлы в труднорастворимом остатке (разложение смесью кислот  $HNO_3 + HClO_4 + HF$ ). При расщеплении смесью трех кислот полностью разлагается почвенная матрица и в раствор переходят даже элементы, составляющие структуру минералов. Применяемый метод постадийных вытяжек имеет определенные недостатки. Например, совершенно очевидно, что аморфные сульфиды Fe (гидротроилит), выявляемые в отложениях Анцилового озера и отчасти в морских литориновых отложениях, при пробоподготовке окисляются и в конечном итоге диагностируются как оксидно-гидроксидные формы. Анализ выделенных экстрактов проводился на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) Agilent 7700x в Центральной химико-аналитической лаборатории ВСЕГЕИ.

На гранулометрический анализ, выполненный в лаборатории ВСЕГЕИ с использованием лазерного анализатора частиц Микросайзер 201А (производства ВА Инстал) методом лазерной дифракции в диапазоне 2–300 мкм, колонки опробовались с шагом 1 см.

**Результаты и обсуждение.** Литологический состав отложений нескольких стадий развития Финского залива в позднем неоплейстоцене — голоцене достаточно разнообразен. Отложения начальных стадий существования приледникового озера, опробованные в колонках 15-GF-6 и 15-GF-6-1, представлены ленточными глинами, состоящими из ритмично переслаивающихся коричневых глин — алевроглин и серых плотных глинистых алевроитов (рис. 2, а, 3). В опробованных грунтовых колонках значительна мощность ритма, причем в более тонкозернистых (зимних) и грубозернистых (летних) слоях она практически не отличается. Зимние прослои существенно глинистого состава имеют мощность от 1 до 6 см (средняя мощность 2,5 см в колонке 15-GF-6, а в 15-GF-6-1 — 2,9 см). Летние прослои

глинистых алевроитов также варьируют по мощности от 1 до 6 см (средняя мощность 2,4 см в колонке 15-GF-6, а в 15-GF-6-1 — 2,85 см). Содержание фракции размерностью менее 0,005 мм в существенно глинистых прослоях — 71,9–87,3 %; фракции 0,05–0,005 мм (алевроит) — 12,7–27,2 %; песчаной фракции — не превышает 1,4 %. В прослоях глинистых алевроитов доля фракции менее 0,005 мм — 36,7–45,1 %, а частиц алевроитовой размерности — 29,8–57,5 %, примесь песчаного материала — 4,0–5,8 %. Внутри слоев, как правило, наблюдается прямая градиционная слоистость.

Отложения Балтийского ледникового озера опробованы в колонке 14-T4-1 и преимущественно состоят из полосчатых серовато-коричневых глин (рис. 2, б). Это наиболее тонкозернистые отложения послеледниковой последовательности — среднее содержание пелитового материала — 89,2 % (68,4–95,7 %), алевроитового — 10,3 % (3,8–31,1 %), тонкопесчаные частицы присутствуют в количествах, не превышающих 0,6 %.

Отложения Анцилового озера в колонке 14-T4-1 представлены буровато-серыми глинами и алевроглинами (рис. 2, в). По всему интервалу фиксируются черные примазки гидротроилита, концентрирующиеся в виде отдельных гнезд и линзовидных прослоев. Наибольшей концентрации включения гидротроилита достигают в приповерхностном слое и нижней части интервала. Содержание глинистых частиц в осадках колеблется в интервале 61,3–90,2 % (среднее 76 %), алевроитовых 8,0–36 % (среднее 21,9 %), примесь песчаного материала (тонко- и мелкопесчаные фракции) не превышает 3,8 % (среднее 2,1 %).

Отложения Литоринового моря, изученные в колонке 14-T3, по литологическому составу заметно отличаются от ледниково-озерных глин и отложений Анцилового озера. Они состоят из преимущественно зеленовато-серых, иногда почти черных глинистых алевроитов (рис. 2, г). Окраска осадков в основном полосчатая, реже крапчатая. В последнем случае осадки, очевидно, биотурбированы. По всему интервалу отмечаются отдельные остатки раковин, реже растительный детрит. Содержания алевроитовой составляющей — 48,7–73,8 % (среднее 68,3 %), пелитовой — 18–48,7 % (среднее 32,2 %), песчаных частиц — 1,7–10,5 % и достигает 24,4 % в пределах эрозионных горизонтов (среднее — 4,9 %).

Средние валовые содержания химических элементов в отложениях выделенных комплексов по изученным геологическим разрезам достаточно близки между собой (табл. 1). Некоторым исключением являются заметно пониженные средние концентрации As в отложениях приледниковых озер, Co и Cr в осадках Литоринового моря, а также значительно повышенные концентрации Cu в отложениях приледниковых озер и Mn в осадках Литоринового моря. Высокие концентрации Vg в осадках Литоринового моря обусловлены его относительно высокой соленостью по отношению к пресноводным озерным отложениям [6].

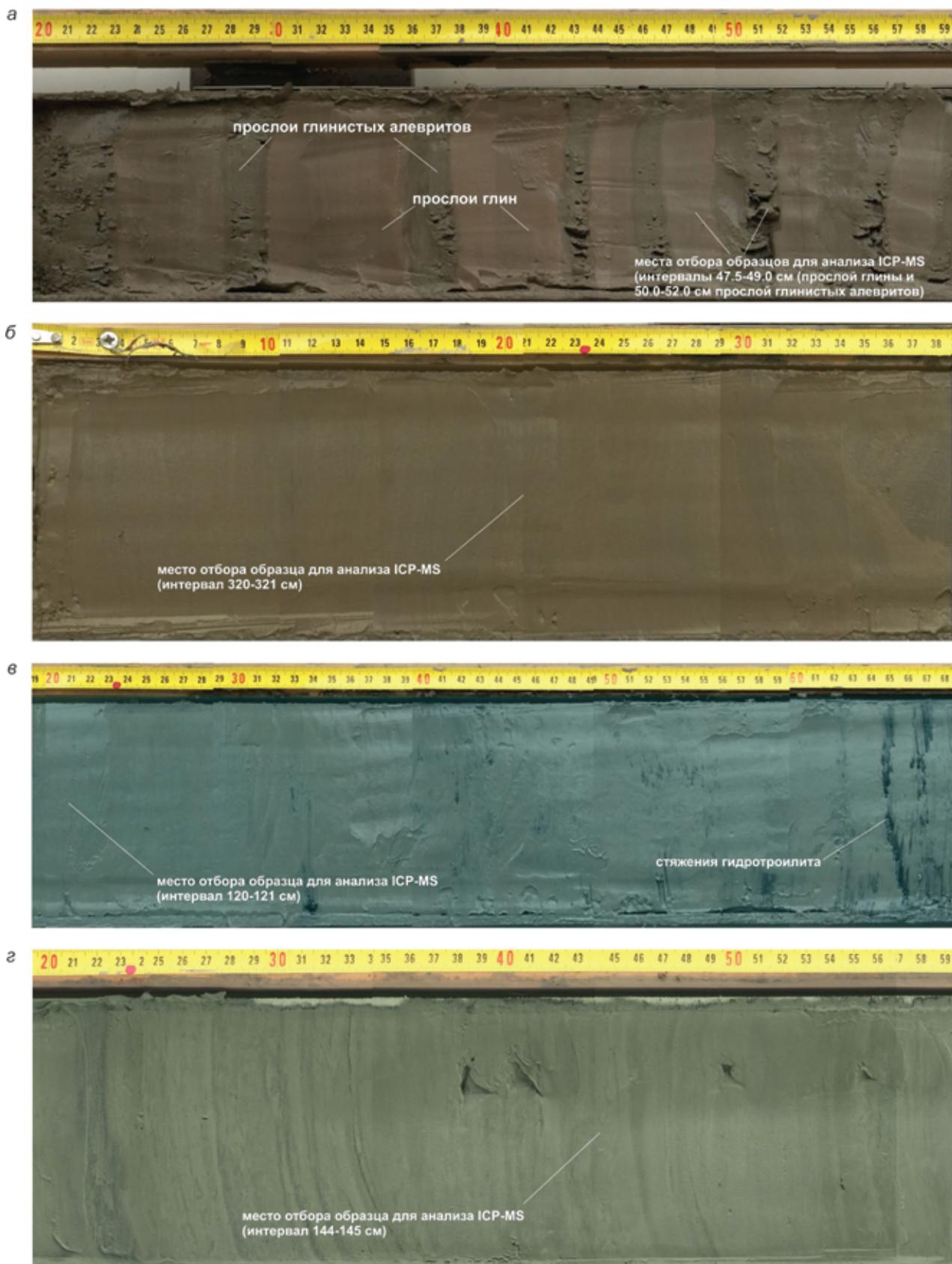


Рис. 2. Фрагменты кернов

а – ленточные глины, керн 15-GF-6-1; б – полосчатые глины Балтийского ледникового озера, керн 14-T4-1; в – глины Анцилового озера с черными сажистыми стяжениями гидротроилита, керн 14-T4-1; г – микрополосчатые отложения Литоринового моря, керн 14-T3

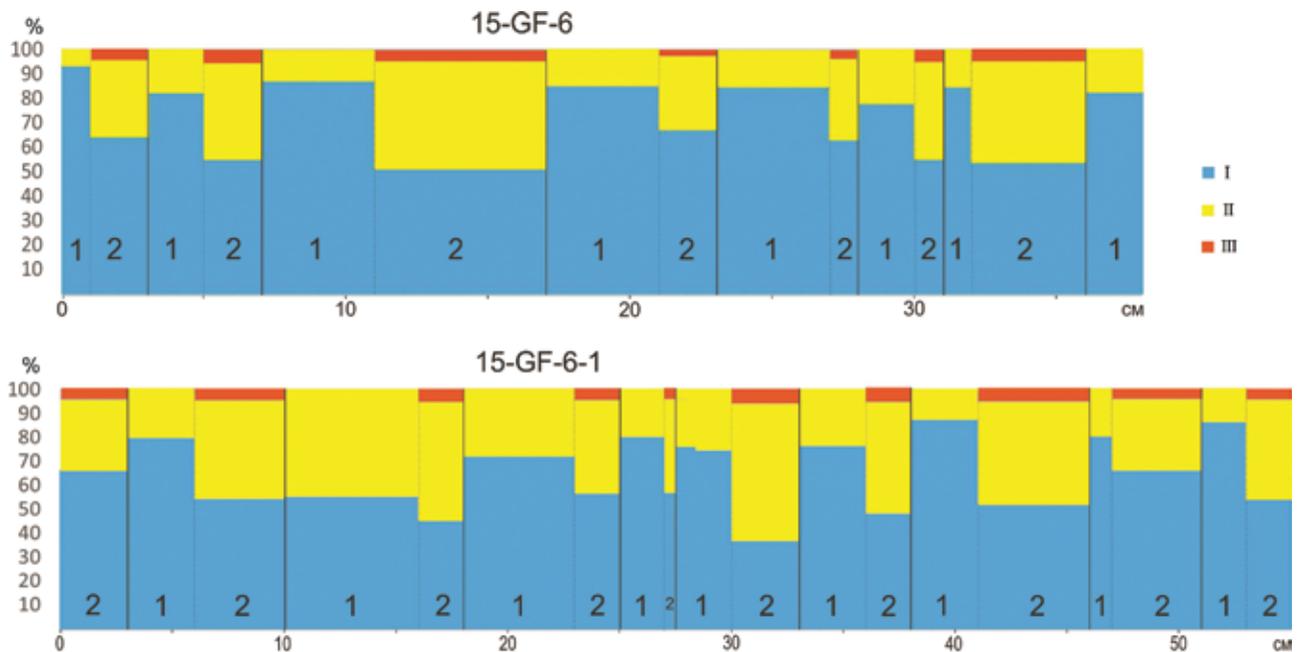


Рис. 3. Гистограммы гранулометрического состава ленточных глин колонок 15-GF-6 и 15-GF-6-1: зимние более тонкозернистые глинистые прослои (1) и летние более грубозернистые алевритовые прослои (2)

Цветом обозначены: I – пелит, II – алеврит, III – песок

Распределение форм нахождения изучаемых химических элементов в отложениях начальных стадий развития приледниковых озер (ленточные глины), собственно Балтийского ледникового и Анцилового озер, а также Литоринового моря приведены в табл. 2. Можно отметить заметные различия в распределении доминирующих форм нахождения изучаемых химических элементов между разновозрастными отложениями геологического разреза.

Для отложений ранних стадий развития приледниковых озер основным источником поступления осадочного материала являлся терригенный материал, высвобождавшийся при сезонном таянии ледника. Гидрохимические процессы на начальном этапе развития акватории играли подчиненную роль, поэтому труднорастворимая (минеральная) форма нахождения – преобладающая для изучаемой группы химических элементов. В наибольшей степени она характерна для литофильных элементов, широко распространенных в минералах кристаллических пород Балтийского щита, основных для терригенной компоненты ледниковых и ледниково-водных отложений. Следует отметить отсутствие заметного различия по концентрации этих элементов между зимними и летними прослоями. Некоторое исключение составляет марганец, процентное содержание труднорастворимых форм которого несколько ниже, чем для остальных литофильных элементов. Очевидно, в данном случае сказывается двойственная природа распределения марганца в отложениях. С одной стороны, являясь литофильным элементом, он тесно связан с труднорастворимыми терригенными минералами, а с другой, – это основной элемент, входящий

Таблица 1

Средние валовые (медианные) содержания химических элементов по изученным разрезам отложений восточной части Финского залива, колонки 15-GF-6-1, 14-T4-1, 14-T3

Элементы	Приледниковые озера	БЛО	Анциловое озеро	Литориновое море
	Количество проб			
	42	77	58	137
мг/кг				
Sr	221,5	211,8	199,3	212,0
Pb	28,2	35,8	30,6	31,1
As	1,4	5,2	6,2	5,7
Zn	101,3	140,0	119,2	111,9
Cu	30,8	20,9	19,2	18,5
Ni	53,5	59,8	51,5	45,0
Co	20,8	22,6	21,7	16,0
Cr	101,7	115,0	100,6	86,4
V	112,8	140,6	123,6	116,5
Br	3,1	6,4	8,1	28,7
MnO	816,2	940,3	890,0	1623,9
%				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,8	8,8	7,6	6,9
TiO <sub>2</sub>	1,0	0,9	0,9	0,8

в состав гидроксидных и оксидных соединений. Для сидерофильных и халькофильных элементов концентрация труднорастворимой формы несколько ниже, чем литофильных, но тем не менее и для них оно преобладающее. При этом

Соотношение основных форм нахождения элементов (%) в отложениях восточной части Финского залива

Формы	Литофильная группа					Сидерофильная группа			Халькофильная группа			
	Ti	V	Cr	Mn	Sr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Литоринные отложения, 14-Т3 (144–145 см)												
Воднорастворимые	0,11	5,61	0,36	0,71	0,06	0,18	0,31	0,54	0,37	0,00	1,76	0,11
Сорбированные	0,00	0,00	0,04	0,65	0,00	0,00	0,01	0,02	0,03	0,00	0,39	0,00
Битумно-органические	0,02	0,03	0,04	0,05	0,02	0,04	0,06	0,07	0,06	0,00	0,20	0,00
Гумусово-органические	0,74	3,28	0,94	3,60	3,33	0,60	0,72	2,02	4,90	6,94	7,57	2,93
Карбонатные	0,00	0,02	0,00	1,27	0,00	0,02	0,61	0,00	0,24	0,28	0,30	0,00
Оксидно-гидроксидные	24,18	40,47	51,20	33,74	0,94	47,63	60,21	59,62	33,21	74,87	52,77	33,63
Труднорастворимые	74,96	50,58	47,42	59,99	95,66	51,52	38,06	37,73	61,20	17,92	36,90	63,33
Отложения Анцилового озера, 14-Т4-1 (120–121 см)												
Воднорастворимые	0,45	2,80	0,82	4,53	1,34	1,55	2,09	1,62	7,42	0,00	12,39	4,92
Сорбированные	0,00	0,00	0,00	0,73	0,00	0,00	0,02	0,04	0,04	0,00	0,71	0,00
Битумно-органические	0,01	0,01	0,02	0,03	0,01	0,03	0,04	0,01	0,09	0,00	0,10	0,00
Гумусово-органические	0,50	1,94	0,36	3,67	3,21	1,01	0,51	0,67	24,15	4,39	30,15	9,46
Карбонатные	0,00	0,05	0,00	1,95	0,02	0,41	1,55	0,74	1,71	0,52	1,06	0,00
Оксидно-гидроксидные	25,98	40,48	48,47	59,24	7,21	67,03	76,20	70,60	48,62	75,60	36,59	32,55
Труднорастворимые	73,06	54,71	50,33	29,86	88,25	29,97	19,59	26,32	17,96	19,53	19,00	53,07
Отложения Балтийского ледникового озера, 14-Т4-1 (320–321 см)												
Воднорастворимые	0,30	1,96	0,56	1,63	0,81	0,84	1,11	1,05	2,02	0,00	3,31	1,83
Сорбированные	0,00	0,00	0,00	0,47	0,00	0,00	0,02	0,04	0,00	3,74	0,77	0,00
Битумно-органические	0,01	0,02	0,03	0,04	0,01	0,03	0,04	0,02	0,09	0,00	0,11	0,00
Гумусово-органические	0,38	1,92	0,35	2,34	2,58	0,72	0,43	0,52	16,00	3,87	14,14	3,44
Карбонатные	0,01	0,03	0,04	1,48	0,01	0,25	1,42	0,73	1,20	0,35	0,76	0,00
Оксидно-гидроксидные	28,54	45,38	52,60	64,51	10,64	70,50	79,03	71,88	71,81	75,15	60,75	46,98
Труднорастворимые	70,75	50,70	46,43	29,53	85,94	27,65	17,94	25,76	8,88	16,89	20,21	47,74
Существенно глинистые прослои ленточных глин приледниковых озер, 15-GF-6 (47,5–49,0 см)												
Воднорастворимые	0,36	5,52	0,98	4,25	0,66	2,61	3,67	3,46	11,11	0,00	7,76	3,54
Сорбированные	0,00	0,00	0,01	0,08	0,01	0,00	0,02	0,01	0,04	0,00	0,06	0,00
Битумно-органические	0,02	0,05	0,03	0,20	0,02	0,13	0,21	0,11	0,00	0,46	0,18	0,11
Гумусово-органические	0,00	0,05	0,02	0,14	0,00	0,05	0,03	0,04	1,26	0,21	0,47	0,15
Карбонатные	0,00	0,10	0,11	6,43	0,28	1,55	12,93	5,37	5,17	2,49	2,80	0,30
Оксидно-гидроксидные	2,34	6,85	8,10	15,64	0,76	17,57	24,04	20,97	28,95	27,35	11,73	6,23
Труднорастворимые	97,27	87,43	90,75	73,26	98,27	78,09	59,10	70,06	53,47	69,49	77,01	89,68

наблюдается некоторое различие в содержаниях между летними и зимними прослоями. Достаточно велико значение форм нахождения, связанных с оксидами и гидроксидами железа и марганца. В большей степени это свойственно для халькофильных и сидерофильных элементов, особенно для глинистых прослоев. Вполне очевидно, что достаточно широкое распространение оксидно-гидроксидных форм, входящих в эти группы элементов, обусловлено их сорбцией гидроокислами железа и марганца, находящимися преимущественно в нераскristализованной форме [9]. В связи с этим можно предположить, что ледниково-озерные бассейны характеризовались стабильно окислительной обстановкой в первую очередь из-за низкой биопродуктивности водной толщи.

Содержание карбонатных форм нахождения для литофильных элементов, за исключением

Mn, в ленточных глинах пренебрежительно мало. Однако для Mn, Co, Ni, Cu и отчасти Zn, As, Fe карбонатные формы играют значимую роль, а их состав существенно выше, чем в отложениях последующих стадий развития бассейна. Достаточно высокие концентрации карбонатных форм Mn и связанных с ним элементов, вероятно, обусловлены образованием аутигенных карбонатов марганца. Обращают на себя внимание и относительно повышенные концентрации карбонатных форм ряда определяемых химических элементов, особенно Co, Mn и Ni в существенно глинистых (зимних) прослоях ритмов ленточных глин (табл. 3). Пока сложно определить, с какими процессами это было связано. Возможно, такие различия между осадконакоплением обусловлены относительным изменением солевого состава вод при образовании и таянии сезонного ледового покрова. Следует отметить,

Сопоставление содержания различных форм нахождения элементов в процентах от общего количества между существенно глинистыми (интервал 47,5–49,0 см) и существенно алевритовыми прослоями (интервал 50,0–52,0 см) ленточных глин, колонка 15-GF-6

Прослои	Литофильная группа					Сидерофильная группа			Халькофильная группа			
	Ti	V	Cr	Mn	Sr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Воднорастворимые существенно												
глинистые	0,36	5,52	1,00	4,25	0,66	2,61	3,67	3,46	11,11	0,00	7,76	3,54
алевритовые	0,31	4,22	1,00	3,00	0,00	2,00	4,00	3,00	6,00	0,00	7,00	1,00
Сорбированные существенно												
глинистые	0,00	0,00	0,01	0,08	0,01	0,00	0,02	0,01	0,04	0,00	0,06	0,00
алевритовые	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Битумно-органические существенно												
глинистые	0,02	0,05	0,03	0,20	0,02	0,13	0,21	0,11	0,00	0,46	0,18	0,11
алевритовые	0,03	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00
Гумусово-органические существенно												
глинистые	0,00	0,05	0,02	0,14	0,00	0,05	0,03	0,04	1,26	0,21	0,47	0,15
алевритовые	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00
Карбонатные существенно												
глинистые	0,00	0,10	0,11	6,43	0,28	1,55	12,93	5,37	5,17	2,49	2,80	0,30
алевритовые	0,01	0,05	0,00	4,00	0,00	1,00	7,00	3,03	5,00	2,00	3,00	0,00
Оксидно-гидроксидные существенно												
глинистые	2,34	6,85	8,10	15,64	0,76	17,57	24,04	20,97	28,95	27,35	11,73	6,23
алевритовые	2,12	7,08	8,00	9,00	0,00	13,00	17,00	17,00	16,00	18,00	13,00	3,00
Труднорастворимые существенно												
глинистые	97,27	87,43	90,75	73,26	98,27	78,09	59,10	70,06	53,47	69,49	77,01	89,68
алевритовые	97,53	88,49	91,00	83,00	99,00	84,00	72,00	76,00	72,00	80,00	75,00	95,00

что данные о присутствии микроконкреций карбонатов и пелитоморфного карбонатного материала в ледниково-озерных отложениях, отобранных в Балтийском море, приведены в ряде публикаций [1; 4; 8]. Аутигенные карбонаты обнаружены и в осадках современных озер приполярных областей [7].

Воднорастворимые формы, хотя и в небольшом количестве, типичны для достаточно широкого круга изучаемых элементов. Наиболее они характерны для Cu и As. Между глинистыми и алевритовыми прослоями различие в содержании воднорастворимых форм в целом мало, за исключением Cu и Pb, доля которых заметно выше в глинистых прослоях.

Сорбированные, а также связанные с битумной органической и гумусовой органической составляющими формы, имеют в ленточных глинах крайне ограниченное распространение, варьируя для различных элементов от 0 до 1,26 % общего объема. Это обусловлено очень низкой биопродуктивностью прилегающей суши и самих ледниково-озерных бассейнов на начальных стадиях деградации ледника. Как следствие, содержание органических веществ в накапливавшихся в них отложениях было ничтожно мало.

В процессе развития Балтийского ледникового озера седиментационные условия претерпевают

значительные изменения. Кромка ледника отодвигается, и несколько меняется характер сноса и распределения терригенного материала. Начинается поступление в акваторию органического вещества. Постепенно изменяются гидрохимические условия – повышается температура воды, происходит изменение окислительно-восстановительного потенциала и кислотно-щелочного режима в формирующихся осадках. Как следствие, в отложениях собственно Балтийского ледникового озера формы нахождения ряда химических элементов претерпевают значительные количественные изменения. Из приведенных в табл. 2 данных следует, что отложения Балтийского ледникового озера характеризуются резким уменьшением концентрации труднорастворимых минеральных форм. Особенно это характерно для халькофильных и сидерофильных элементов. В то же время существенно возрастает относительное содержание форм, связанных с оксидами и гидроксидами железа и марганца. Полученные данные демонстрируют, что относительное содержание оксидно-гидроксидных форм для всех элементов, за исключением Ti, V, Sr, Pb, в конкретном случае заметно превышает концентрацию их труднорастворимых минеральных форм. Таким образом, в отложениях Балтийского ледникового озера в значительном количестве образуются

окислы и гидроокислы Fe и Mn, находящиеся, согласно результатам минералогического анализа, либо в нераскристаллизованной форме, либо, возможно, в виде пелитоморфных агрегатов, в которых за счет сорбции накапливаются широкий круг халькофильных и сидерофильных элементов.

Характерная черта отложений Балтийского ледникового озера — появление гумусово-органических форм нахождения главным образом халькофильных элементов. Это достаточно интересный факт, так как содержание  $C_{орг}$  в отложениях Балтийского ледникового озера обычно крайне незначительно и, как правило, составляет десятые доли процента. Возможным объяснением этому может послужить предположение о поступлении органического вещества с речным стоком и образовании локальных участков донных осадков, обогащенных органическим веществом [2].

В отложениях Балтийского ледникового озера наблюдается заметное уменьшение распространенности карбонатных форм, составляющих для разных элементов от 0 до 1,48 % общего объема. Следует напомнить, что в ленточных глинах, накапливавшихся на начальных стадиях отступления ледника, содержание карбонатных форм по отдельным элементам достигало 12,93 % от общего объема. Еще одним отличием отложений Балтийского ледникового озера от ледниково-озерных ранних стадий его развития является уменьшение содержания в них воднорастворимых форм нахождения. Сорбированные и связанные с битумной органической составляющей формы в отложениях Балтийского ледникового озера, как и приледниковых озер, имеют крайне ограниченное распространение.

К моменту образования Анцилового озера кромка ледника находится на значительном удалении, в связи с чем трансформируются условия поступления осадочного материала и его состав. Берега покрываются растительностью [14], и в акваторию поступает значительное количество органического вещества, что приводит к заметному изменению гидрохимических условий. Осадки Анцилового озера обладают рядом специфических особенностей в распределении форм нахождения химических элементов по отношению к подстилающим их отложениям. На интервале колонки, где отложения не затронуты гидротроилитовой минерализацией, наблюдается определенное уменьшение распространенности оксидно-гидроксидных форм. В то же время преимущественно для халькофильных элементов увеличивается доля форм, связанных с гумусовой органической составляющей, что, вероятно, обусловлено значительным количеством органического вещества, попадающего в донные отложения. Отмечается некоторое повышение процентного содержания труднорастворимых форм. Увеличивается концентрация воднорастворимых форм, особенно для таких элементов, как As, Cu, Mn. Содержание сорбированных, а также связанных с битумной органической составляющей

и карбонатных форм остается неизменным и имеет крайне ограниченное распространение.

В отложениях Литоринового моря установить общие закономерности распределения различных форм нахождения химических элементов достаточно сложно. Наблюдается продолжение тенденции к увеличению содержания труднорастворимых минеральных форм для большинства элементов, за исключением V, Cr, Zn. Причиной такого повышения, очевидно, является более грубозернистый состав осадков бассейнов седиментации, представленных, как отмечалось выше, преимущественно алевритами и глинистыми алевритами. Алевритовые фракции в основном выражены терригенными минералами, что и приводит к увеличению содержания труднорастворимых форм нахождения. Изменение литологического состава осадков, вероятно, обусловлено более активным гидродинамическим режимом водоема [2] и сокращением периода существования сезонного ледяного покрова. Процентное содержание оксидно-гидроксидных форм сидерофильных элементов, а также Mn, Sr и Cu заметно уменьшается, для остальных химических элементов очевидных изменений в содержании оксидно-гидроксидных форм не отмечается. Формы, связанные с гумусовой органической составляющей, распределены крайне сложно. Если для элементов типа Cu и Pb их состав заметно падает, то для Zn, Ni, V, Cr наблюдается некоторый рост процентного содержания таких форм. Для остальных химических элементов заметных изменений не наблюдается. Распространенность воднорастворимых форм, за исключением V, крайне незначительна. Столь сложное распределение форм нахождения различных химических элементов в отложениях Литоринового моря может быть обусловлено тем, что интенсивно протекающие процессы диагенеза осадков и связанные с ним изменения химического состава донных осадков в настоящее время находятся в постоянной динамике и формы нахождения химических элементов не стабилизировались на определенном уровне.

**Выводы.** В исследованных колонках, отобранных в восточной части Финского залива, средние валовые содержания химических элементов в отложениях различных стадий развития бассейна в позднем неоплейстоцене — голоцене близки между собой.

Геохимическая специализация разновозрастных отложений заключается в специфическом соотношении содержаний форм нахождения изучаемых химических элементов.

Наиболее распространенные формы нахождения химических элементов в отложениях всех выделенных стадий — труднорастворимые минеральные и оксидно-гидроксидные. Сорбированные, а также связанные с битумной органической составляющей формы имеют крайне ограниченное распространение для всех изученных возрастных подразделений.

Ленточные глины начальной стадии развития приледниковых озер отличаются максимальными концентрациями труднорастворимых форм и значимыми содержаниями карбонатных. Заметное различие между существенно глинистыми (зимними) и существенно алевритовыми (летними) прослоями ленточных глин установлено в основном для труднорастворимых минеральных и оксидно-гидроксидных форм сидерофильных и халькофильных элементов и Mn, а также карбонатных – ряда сидерофильных элементов и Mn – и воднорастворимых – Cu и Pb, что, вероятно, связано с относительным изменением солевого состава вод при образовании и таянии сезонного ледового покрова.

Отложения Балтийского ледникового озера характеризуются по отношению к ленточным глинам резким изменением соотношения содержаний труднорастворимых минеральных форм и оксидно-гидроксидных сидерофильных и халькофильных элементов и Mn.

В осадках Анцилового озера увеличивается доля форм, связанных с гумусовой органической составляющей, а также воднорастворимых, особенно для таких элементов, как As, Cu, Mn.

Соотношение форм нахождения химических элементов в отложениях Литоринового моря характеризуется нестабильностью, что, вероятно, связано с активными и сложными процессами современного диагенеза.

Авторы выражают искреннюю благодарность сотрудникам Центральной аналитической лаборатории ВСЕГЕИ Г. А. Олейниковой, Э. У. Салимовой, В. А. Шишлову за выполнение лабораторных исследований по определению форм нахождения химических элементов. Анализы геохимических проб на рентгеновском сканирующем кристалл-дифракционном спектрометре Спектроскан Макс G выполнены при поддержке проекта Российского научного фонда № 17-77-20041.

1. Блажчишин А. И. Микроконкреции и зональность аутигенного минералообразования в современных донных осадках Балтийского моря // Конкреции и конкреционный анализ. – М.: Наука, 1978. – С. 187–190.

2. Блажчишин А. И. Палеогеография и эволюция позднечетвертичного осадконакопления в Балтийском море. – Калининград: Янтарный Сказ, 1998. – 157 с.

3. Блажчишин А. И., Ратеев М. А., Хеиров М. Б. Глинистые минералы и их локализация в верхнем слое современных осадков Балтийского моря // Baltica. – 1977. – № 6. – С. 137–154.

4. Геология Балтийского моря / ред. В. К. Гуделис, Е. М. Емельянов. – Вильнюс: МОКЛАС, 1976. – 382 с.

5. Геохимия осадочного процесса в Балтийском море / ред. Е. М. Емельянов, В. Н. Лукашин. – М.: Наука, 1986. – 229 с.

6. Григорьев А. Г. Новые данные по истории развития юго-восточной части Балтийского моря от позднеледниковья до современности / А. Г. Григорьев, В. А. Жамойда, М. А. Спиридонов, А. Ю. Шарапова, В. В. Сивков //

Региональная геология и металлогения. – 2009. – № 40. – С. 103–114.

7. Данилов И. Д. Полярный литогенез. – М.: Наука, 1978. – 238 с.

8. Доминиковская Т. В., Жамойда В. А. Минералогические особенности верхнечетвертичных отложений Финского залива // Гляциальные шельфы: проблемы геологии и методика изучения. – Л.: ВСЕГЕИ, 1985. – С. 35–43.

9. Информационный бюллетень о состоянии геологической среды прибрежно-шельфовых зон Баренцева, Белого и Балтийского морей в 2011 г. / ред. О. В. Петров, А. М. Лыгин. – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2012. – 80 с.

10. Информационный бюллетень о состоянии геологической среды прибрежно-шельфовых зон Баренцева, Белого и Балтийского морей в 2012 г. / ред. О. В. Петров, А. М. Лыгин. – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2013. – 112 с.

11. Информационный бюллетень о состоянии геологической среды прибрежно-шельфовых зон Баренцева, Белого и Балтийского морей в 2013 г. / ред. О. В. Петров, А. М. Лыгин. – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2014. – 136 с.

12. Кузнецов В. А., Шимко Г. А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях. – Минск: Наука и техника, 1990. – 88 с.

13. Лито- и биостратиграфия донных отложений Балтийского моря / ред. В. К. Гуделис. – Вильнюс: Моклас, 1985. – 205 с.

14. Субетто Д. А. Донные отложения озер // Палеолитологические реконструкции. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2009. – 344 с.

15. Andrén T., Björck S., Andrén E., Conley L. Z., Anjar J. The development of the Baltic Sea Basin during the last 130 ka / ed. by J. Harff, S. Björck, P. Hoth // The Baltic Sea Basin. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. – 2011. – Pp. 75–97.

16. Donner J. The Younger Dryas age of the Salpausselkä moraines in Finland // Bulletin of the Geological Society of Finland. – 2010. – Vol. 82, No. 2. – Pp. 69–80. – doi: 10.17741/bgsf/82.2.001 (09.11.2019).

17. Ryabchuk D., Sergeev A., Krek A., Kapustina M., Tkacheva E., Zhamoida V., Budanov L., Moskovtsev A., Danchenkov A. Geomorphology and Late Pleistocene – Holocene sedimentary processes of the eastern Gulf of Finland // Geosciences. – 2018. – Vol. 8. – https://doi.org/10.3390/geosciences8030102 (01.11.2019).

18. Spiridonov M., Ryabchuk D., Kotilainen A., Vallius H., Nesterova E., Zhamoida V. The Quaternary deposits of the Eastern Gulf of Finland, Geological Survey of Finland // Special Paper. – 2007. – Vol. 45. – Pp. 5–18.

19. Uścińowicz S. (ed.). Geochemistry of the Baltic Sea surface sediments. – Warsaw, 2011. – 357 p.

20. Vassiljev J., Saarse L., Rosentau A. Palaeoreconstruction of the Baltic Ice Lake in the Eastern Baltic // The Baltic Sea Basin Central and Eastern European Development Studies (CEEDES). – 2011. – Pp. 189–202. – doi: 10.1007/978-3-642-17220-5\_9 (01.11.2019).

21. Vassiljev J., Saarse L. Timing of the Baltic Ice Lake in the eastern Baltic // Bulletin of the Geological Society of Finland. – 2013. – Vol. 85, No. 1. – Pp. 9–18. – doi.org/10.17741/bgsf/85.1.001 (01.11.2019).

22. Virtasalo J. J., Kotilainen A. T. Phosphorus forms and reactive iron in lateglacial, postglacial and brackish-water sediments of the Archipelago Sea, northern Baltic Sea // Marine Geology. – 2008. – Vol. 252. – Pp. 1–12. – doi: 10.1016/j.margeo (01.11.2019).

23. Zhamoida V., Grigor'ev A., Ryabchuk D., Evdokimenko A., Kotilainen A. T., Vallius H., Kaskela A. M. Ferromanganese concretions of the eastern Gulf of Finland – Environmental role and effects of submarine mining // Journal of Marine Systems. – 2017. – Pp. 178–187. – Режим доступа: http://dx.doi.org/10.1016/j.jmarsys (дата обращения: 01.11.2019).

1. Blazhchishin A. I. Microconcretions and zoning of authigenic mineral formation in modern bottom sediments of the Baltic Sea. *Nodules and nodule analysis*. Moscow: Nauka. 1978. Pp. 187–190. (In Russian).
2. Blazhchishin A. I. Paleogeografiya i evolyutsiya pozdnechetvertichnogo osadkonakopleniya v Baltiyskom more [Paleogeography and evolution of the Late Quaternary sedimentation in the Baltic Sea]. Kaliningrad: Yantarnyy Ckaz. 1998. Pp. 157.
3. Blazhchishin A. I., Rateev M. A., Kheirov M. B. Clay minerals and their localization in the upper layer of modern sediments of the Baltic Sea. *Baltica*. 1977. No. 6, pp. 137–154. (In Russian).
4. Geologiya Baltiyskogo moray [Geology of the Baltic Sea]. Eds.: V. C. Gudelis, E. M. Emelyanov. Vilnius: Moxlas. 1976. 382 p. (In Russian).
5. Geokhimiya osadochnogo protsessa v Baltiyskom more [Geochemistry of sedimentary process in the Baltic Sea]. Eds.: E. V. Emelyanov, V. N. Lukashin. Moscow: Nauka. 1986. 229 p. (In Russian).
6. Grigor'ev A. G., Zhamoida V. A., Spiridonov M. A., Sharapova A. Yu., Sivkov V. V. New data on the history of the development of the southeastern part of the Baltic Sea from Late Glacial to the present. *Regional'naya geologiya i metallogeniya*. 2009. No. 40, pp. 103–114. (In Russian).
7. Danilov I. D. Polyarnyy litogenez [Polar lithogenesis]. Moscow: Nauka. 1978. 238 p. (In Russian).
8. Dominikovskaya T. V., Zhamoida V. A. Mineralogical features of the Upper Quaternary sediments of the Gulf of Finland. *Glacial shelves: problems of geology and study methods*. Leningrad: VSEGEI. 1985. Pp. 35–43. (In Russian).
9. Informatsionnyy byulleten' o sostoyanii geologicheskoy sredy pribrezhno-shel'fovykh zon Barentseva, Belogo i Baltiyskogo morey v 2011 g. [Newsletter on the state of the geological environment of coastal-shelf zones of the Barents, White and Baltic Seas in 2011]. Eds.: O. V. Petrov, A. M. Lygin. St. Petersburg: Kartograficheskaya fabrika VSEGEI. 2012. 80 p.
10. Informatsionnyy byulleten' o sostoyanii geologicheskoy sredy pribrezhno-shel'fovykh zon Barentseva, Belogo i Baltiyskogo morey v 2012 g. [Newsletter on the state of the geological environment of coastal-shelf zones of the Barents, White and Baltic Seas in 2012]. Eds.: O. V. Petrov, A. M. Lygin. St. Petersburg: Kartograficheskaya fabrika VSEGEI. 2013. 112 p.
11. Informatsionnyy byulleten' o sostoyanii geologicheskoy sredy pribrezhno-shel'fovykh zon Barentseva, Belogo i Baltiyskogo morey v 2013 g. [Newsletter on the state of the geological environment of coastal-shelf zones of the Barents, White and Baltic Seas in 2013]. Eds.: O. V. Petrov, A. M. Lygin. St. Petersburg: Kartograficheskaya fabrika VSEGEI. 2014. 136 p.
12. Kuznetsov V. A., Shimko G. A. Metod postadiynykh vytyazhek pri geokhimicheskikh issledovaniyakh [The method of step-by-step hoods in geochemical studies]. Minsk: Nauka i tekhnika. 1990. 88 p.
13. Lito- i biostratigrafiya donnykh otlozheniy Baltiyskogo moray [Litho- and biostratigraphy of bottom sediments of the Baltic Sea]. Ed. V. C. Goodyalis. Vilnius: Moxlas. 1985. Pp. 205.
14. Subetto D. A. Bottom sediments of lakes. *Paleolimnological reconstruction*. St. Petersburg: Izd-vo RGPU im. A. I. Gertsena. 2009. 344 p. (In Russian).
15. Andrén, T., Björck, S., Andrén, E., Conley, L. Z., Anjar, J. 2011: The development of the Baltic Sea Basin during the last 130 ka. In Harff, J., Björck, S., Hoth, P. (eds.): *The Baltic Sea Basin*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. 75–97.
16. Donner, J. 2010: The Younger Dryas age of the Salpausselkä moraines in Finland. *Bulletin of the Geological Society of Finland*. 82. 2. 69–80, doi: 10.17741/bgsf/82.2.001 (09.11.2019)
17. Ryabchuk, D., Sergeev, A., Krek, A., Kapustina, M., Tkacheva, E., Zhamoida, V., Budanov, L., Moskovtsev, A., Danchenkov, A. 2018: Geomorphology and Late Pleistocene – Holocene sedimentary processes of the eastern Gulf of Finland. *Geosciences*. 8. <https://doi.org/10.3390/geosciences8030102>
18. Spiridonov, M., Ryabchuk, D., Kotilainen, A., Vallius, H., Nesterova, E., Zhamoida, V. 2007: The Quaternary deposits of the Eastern Gulf of Finland, Geological Survey of Finland. *Special Paper*. 45. 5–18.
19. Uścińowicz, S. (ed.). 2011: Geochemistry of the Baltic Sea surface sediments. Warsaw. 357.
20. Vassiljev, J., Saarse, L., Rosentau, A. 2011: Palaeoreconstruction of the Baltic Ice Lake in the Eastern Baltic. *The Baltic Sea Basin Central and Eastern European Development Studies (CEEDES)*. 189–202, doi: 10.1007/978-3-642-17220-5\_9 (01.11.2019)
21. Vassiljev, J., Saarse, L. 2013: Timing of the Baltic Ice Lake in the eastern Baltic. *Bulletin of the Geological Society of Finland*. 85. 1. 9–18, doi.org/10.17741/bgsf/85.1.001 (01.11.2019).
22. Virtasalo, J. J., Kotilainen, A. T. 2008: Phosphorus forms and reactive iron in lateglacial, postglacial and brackish-water sediments of the Archipelago Sea, northern Baltic Sea. *Marine Geology*. 252. 1–12, doi: 10.1016/j.margeo.2008.03.008
23. Zhamoida, V., Grigor'ev A., Ryabchuk, D., Evdokimenko, A., Kotilainen, A. T., Vallius, H., Kaskela, A. M. 2017: Ferromanganese concretions of the eastern Gulf of Finland – Environmental role and effects of submarine mining. *Journal of Marine Systems*. 178–187, URL: [http://dx.doi.org/10.1016/j.jmarsys \(03.09.2017\).](http://dx.doi.org/10.1016/j.jmarsys (03.09.2017).)

Григорьев Андрей Глебович – канд. геол.-минерал. наук, вед. науч. сотрудник, ВСЕГЕИ<sup>1</sup>. <andrey\_grigiryev@vsegei.ru>

Жамойда Владимир Александрович – канд. геол.-минерал. наук, вед. науч. сотрудник, ВСЕГЕИ<sup>1</sup>.

<vladimir\_zhamoida@vsegei.ru>

Прищепенко Диана Владиславовна – инженер, ВСЕГЕИ<sup>1</sup>. <diana\_prichepenko@vsegei.ru>

Рябчук Дарья Владимировна – канд. геол.-минерал. наук, зав. отделом, ВСЕГЕИ<sup>1</sup>. <daria\_ryabchuk@vsegei.ru>

Grigor'ev Andrei Glebovich – Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Leading Researcher, VSEGEI<sup>1</sup>.

<Andrey\_Grigiryev@vsegei.ru>

Zhamoida Vladimir Aleksandrovich – Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Leading Researcher, VSEGEI<sup>1</sup>.

<Vladimir\_Zhamoida@vsegei.ru>

Prishchepenka Diana Vladislavovna – Engineer, VSEGEI<sup>1</sup>. <diana\_prichepenka@vsegei.ru>

Ryabchuk Daria Vladimirovna – Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Head of Department, VSEGEI<sup>1</sup>.

<Daria\_Ryabchuk@vsegei.ru>

<sup>1</sup> Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А. П. Карпинского (ВСЕГЕИ). Средний пр., 74, Санкт-Петербург, 199106, Россия.

A. P. Karpinsky Russian Geological Research Institute (VSEGEI). 74 Sredny Prospect, St. Petersburg, 199106, Russia.