

*И. К. Котова, Е. П. Каюкова, Л. В. Мордухай-Болтовская,
Н. В. Платонова, С. Р. Котов*

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА ИЛОВЫХ ГРЯЗЕЙ МЕРТВОГО МОРЯ И СОЛЯНЫХ ОЗЕР КРЫМА*

Санкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

Изучены гранулометрический, минеральный, химический составы иловых грязей. Установлено, что грязи разных водоемов различаются минеральным составом солевой компоненты, который может соответствовать различным выявленным минерально-солевым типам: карбонатному, сульфатному или хлоридному. Показано, что ассоциация Fe-V-Mn-Pb-Y-Mn в грязях озер южной части Керченского п-ова обусловлена составом выветривающихся железорудных пород, послуживших источником сноса в озерную котловину осадочного материала. Повышенные концентрации Rb, Cu, Zn, Mo, Ni, U в грязях Мертвого моря вызваны, скорее всего, разгрузкой глубинных металлоносных хлоркальциевых рассолов, осуществляющих питание Мертвого моря. В целом грязи крымских озер характеризуются более высокими содержаниями серы по сравнению с Мертвым морем. Гранулометрический состав иловых грязей определяется удаленностью от берега, составом пляжевых отложений, защищенностью грязевой залежи перекрывающим слоем рапы, положением в разрезе грязевой залежи, воздействием техногенных факторов. Библиогр. 6 назв. Ил. 9. Табл. 1.

Ключевые слова: соляные озера, иловые грязи, минеральный состав, геохимическая ассоциация, гранулометрические характеристики.

PATTERN OF THE COMPOSITION FORMATION OF OOZY MUD FROM THE DEAD SEA AND SALT LAKES OF CRIMEA

I. K. Kotova, E. P. Kayukova, L. V. Mordukhai-Boltovskaya, N. V. Platonova, S. R. Kotov

St. Petersburg State University, 7/9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

Particle size, mineral, and chemical composition of oozy mud have been studied. It was established that the muds of different lakes vary in mineral composition of salt components, which may correspond to different identified mineral salt types: carbonate, sulfate or chloride. It has been shown that the Fe-V-Mn-Pb-Y-Mn association in the mud of the lakes in the south part of the Kerch Peninsula is governed by the composition of weathered iron ores, which served as a source of the drift of sedimentary material into the lake basin. Elevated concentrations of Rb, Cu, Zn, Mo, Ni, U in the mud of the Dead Sea are caused, most likely, by unloading of deep metalliferous calcium-chloride brines, supplying the Dead Sea. In general, the muds of the Crimean lakes are characterized by a higher sulfur percentage, compared to the Dead Sea. Size distribution of the oozy mud is determined by the distance from the shore, beach sediments particle size distribution, protection of mud by overlying layer of brine, position in the section, influence of anthropogenic factors. Refs 6. Figs 9. Table 1.

Keywords: salt lakes, oozy mud, mineral composition, geochemical association, granulometric characteristics.

Иловые отложения соляных озер относят к категории сульфидных иловых грязей. Они достаточно широко известны в связи с их лечебными свойствами. Это природные коллоидальные органоминеральные образования, обладающие пластичностью, высокой теплоемкостью и медленной теплоотдачей, содержащие биологически

* Работа выполнена при поддержке ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель» Санкт-Петербургского государственного университета.

активные вещества и живые микроорганизмы. Именно в коллоидальном комплексе грязей присутствует гидротроилит $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который образуется при восстановлении гидроокислов трехвалентного железа сероводородом (продуктом метаболизма сульфатредуцирующих бактерий). Иловые грязи на дне озерной котловины образуют грязевую залежь.

Считается, что любая иловая сульфидная грязь оказывает лечебное действие на организм благодаря сочетанию следующих компонентов: межзерновая рапа (соляной раствор), которой насыщена грязь; тонкодисперсная твердая фаза (минеральные частицы и остатки микроорганизмов); биологически активные органические вещества (аминокислоты, витамины, эфирное масло, липиды); микроэлементы (металлы, бром, йод и т. п.); высокая теплоемкость и теплопроводность; наличие сероводорода. Обладая высокой адсорбционной способностью, грязь глубоко проникает в кожу, при этом усиливается кожный лимфо- и кровоток, ускоряется обмен веществ во всех слоях кожи, усиливается регенерация клеток.

Требования, предъявляемые к качеству лечебных грязей (пелоидов), включают органолептические, физико-химические и санитарно-микробиологические показатели [1]. Именно эти показатели изучаются и широко приводятся в публикациях, посвященных грязям соляных озер. Очень мало информации о грязях как геологическом объекте, в частности, об их минералогических, химических, гранулометрических характеристиках. Цель предлагаемой публикации — сравнить минеральный, химический, гранулометрический составы грязей наиболее известных и активно эксплуатируемых соляных озер.

Изучены грязи Мертвого моря как самого крупного и известного соляного озера и многочисленных соляных озер Крымского полуострова (рис. 1). Крымские озера — это соляные озера Керченского полуострова, и в их числе — оз. Чокрак, грязи которого издавна используются в лечебных целях, и оз. Кояш — самое соленое из всех крымских озер; также это озера евпаторийского побережья Черного моря (западный Крым), в том числе оз. Саки, где функционируют известные грязелечебницы.

Крымские озера относятся к современным галогенсодержащим Черноморским бассейнам в составе Альпийско-Гималайского коллизийного пояса [2]. Часть озер по происхождению соответствует морским (Саки, Сасык, Ойбурское, Аджиголь, Кучук-Аджиголь, Тобечик, Кояш — вдоль берега Черного моря, Чокрак — на берегу Азовского моря), часть — континентальным (Ерофеевка, Марфовка, Киркояш, Ачи). Морские озера не пересыхают даже в засушливое время года, но рапа в некоторых из них отходит от берегов до 1 км. Континентальные озера расположены в центральной части Керченского полуострова, в засушливые месяцы они часто полностью пересыхают.

Мертвое море — глубоководный солеродный бассейн, соответствующий тектоническому озеру, расположенному в структуре сдвигового типа в пределах Афро-Аравийского внутри-межконтинентального складчатого пояса [2].

Опробование соляных озер Крыма проводилось в последнюю декаду июня 2013 г. На побережье Мертвого моря (территория Израиля) полевые работы проводились в конце сентября 2013 г. Грязь отбиралась с поверхности залежи (верхний слой около 10 см толщиной), реже — на глубине 30–40 см с помощью почвенного пробоотборника (бура); затем пластичная влажная или полужидкая грязевая масса герметично упаковывалась в пластиковую емкость.

Минеральный состав грязей

Диагностика минерального состава иловых грязей выполнена методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА) в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Условия съемки: автоматический порошковый дифрактометр MiniFlex II (Rigaku), Cu анод, напряжение трубки 30 кВ, ток трубки 15 мА, β -фильтр, высокоскоростной позиционно-чувствительный детектор DTexUltra, диапазон углов $2\Theta = 3\text{--}75^\circ$, шаг сканирования $0,02^\circ$, скорость съемки — 2 град/мин. Качественный фазовый анализ проводился в программе PDXL2 (Rigaku) с использованием порошковой базы данных PDF-2 (ICDD). Метод позволяет выявлять фазы, содержание которых в образце превышает первые проценты.

Предварительно пробы грязей высушивались при температуре 40°C и измельчались до порошкообразного состояния. После первичной обзорной съемки на дифрактометре порошок промывали в дистиллированной воде для удаления водорастворимых солей. Далее исследуемый образец перемешивался с дистиллированной водой; после осаждения основной части более тяжелой фракции (кварц, полевые шпаты, карбонаты) оставшаяся тонкодисперсная взвесь высаживалась на стекло для получения ориентированных образцов, в которых определялись глинистые минералы. Дополнительная диагностика слоистых силикатов и алюмосиликатов проводилась в образцах, насыщенных этиленгликолем. В общей сложности изучено 28 проб.

Доля каждой минеральной фазы в конкретной пробе оценивалась по интенсивности соответствующих пиков на рентгенограмме. Была принята приближенно-балльная шкала, задающая соотношение фаз в образце: 4 — очень много, 3 — много, 2 — значимое количество, 1 — на пределе обнаружения, 0 — отсутствует. Необходимо понимать, что корректно сравнивать баллы можно только в пределах отдельной пробы: нельзя сопоставлять между собой баллы, полученные для двух разных проб.

По результатам РФА в составе иловых грязей выявлены две группы минералов:

- силикаты и алюмосиликаты — кварц, полевые шпаты ряда альбит-анортит, слюда (мусковит), хлорит, каолинит, смешанослойные образования (скорей всего, монтмориллонит);
- соли — хлориды, сульфаты, карбонаты (минеральные фазы указаны на рис. 2).

Доля силикатных и алюмосиликатных фаз во всех пробах оценивается в 2 (реже 1) балла. Исключение составляет кварц, доля которого в грязях крымских озер максимальна — 3–4 балла, в грязях Мертвого моря — 2–3 балла.

Для солевых фаз, напротив, характерна широкая вариабельность в составе проб — от 0 до 4 баллов. Очевидно, что именно солевая компонента грязей будет определять специфику их минерального состава. Чтобы выявить эту специфику, для каждой пробы суммарное количество баллов всех солевых фаз принято за 100% и доля каждой фазы пересчитана из баллов в проценты. Полученное процентное соотношение минералов, а также в целом хлоридов, карбонатов и сульфатов в солевой компоненте грязей приводится на рис. 2 и 3.

По соотношению хлоридных, карбонатных и сульфатных фаз в солевой компоненте грязей Мертвого моря и крымских озер нами выделены минерально-солевые типы этих грязей (см. рис. 3):

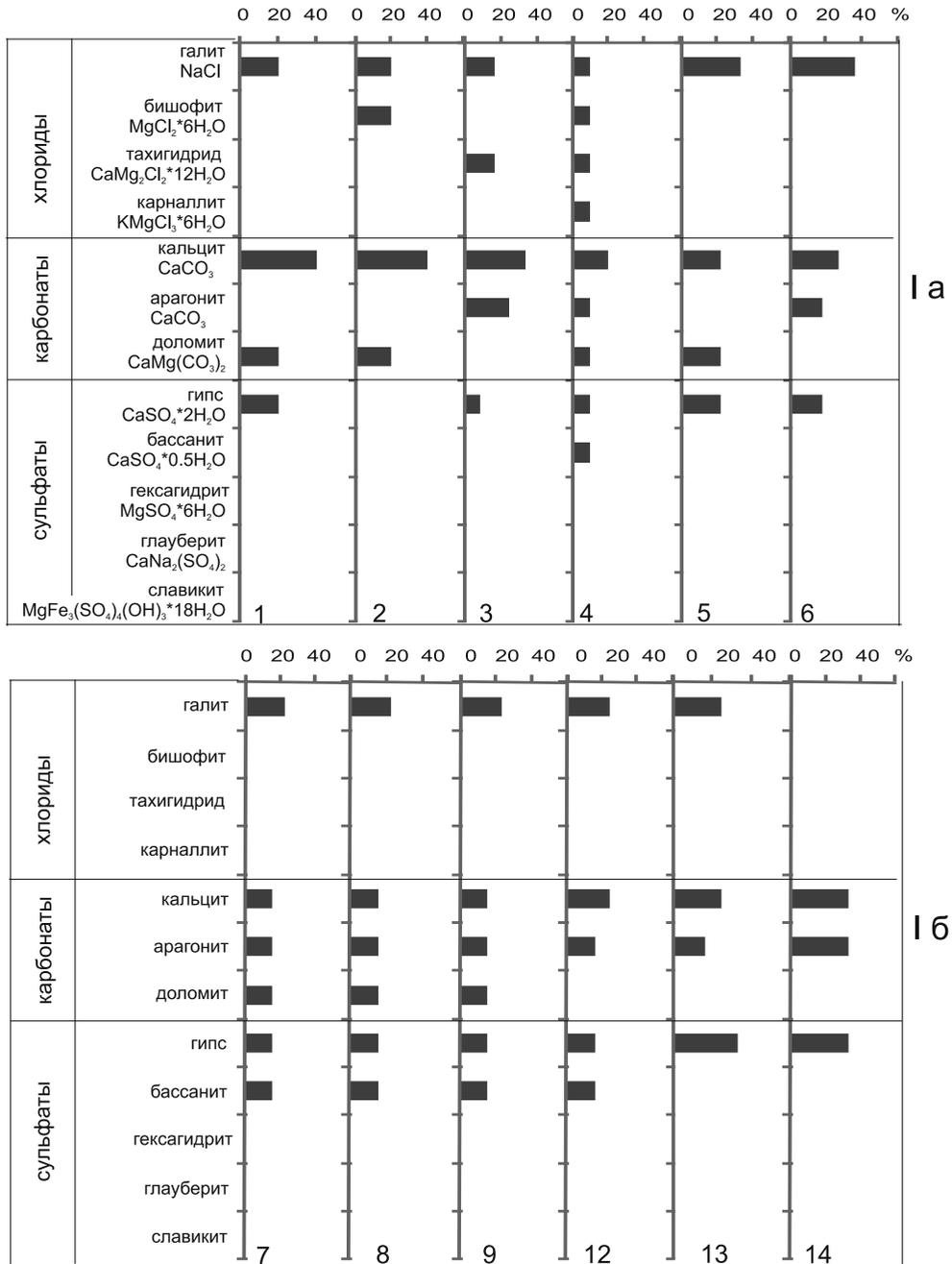


Рис. 2. Минеральный состав солевой компоненты грязей по результатам рентгено-фазового анализа. (Начало)

Iа, Iб, IIа, IIб, III — **минерально-солевые типы грязей** (см. текст): хлоридно-карбонатный (Iа), сульфатно-карбонатный (Iб), хлоридно-сульфатный (IIа), хлоридно-карбонатно-сульфатный (IIб), (карбонатно)-сульфатно-хлоридный (III). По горизонтальной оси — доля минеральной фазы в составе солевой компоненты грязей (пересчитана из балльной системы в проценты, см. текст). В нижней части графиков даны номера образцов: 1–4 — Мертвое море, 5–11 — оз. Кояш, 12 — оз. Саки, 13 — оз. Сасык, 14 — оз. Кучук-Аджиголь, 15–19 — оз. Тобечик, 20–21 — оз. Киркояш, 22 — оз. Ачи, 23 — оз. Ерофеевка, 24 — оз. Марфовка, 25–28 — оз. Чокрак.

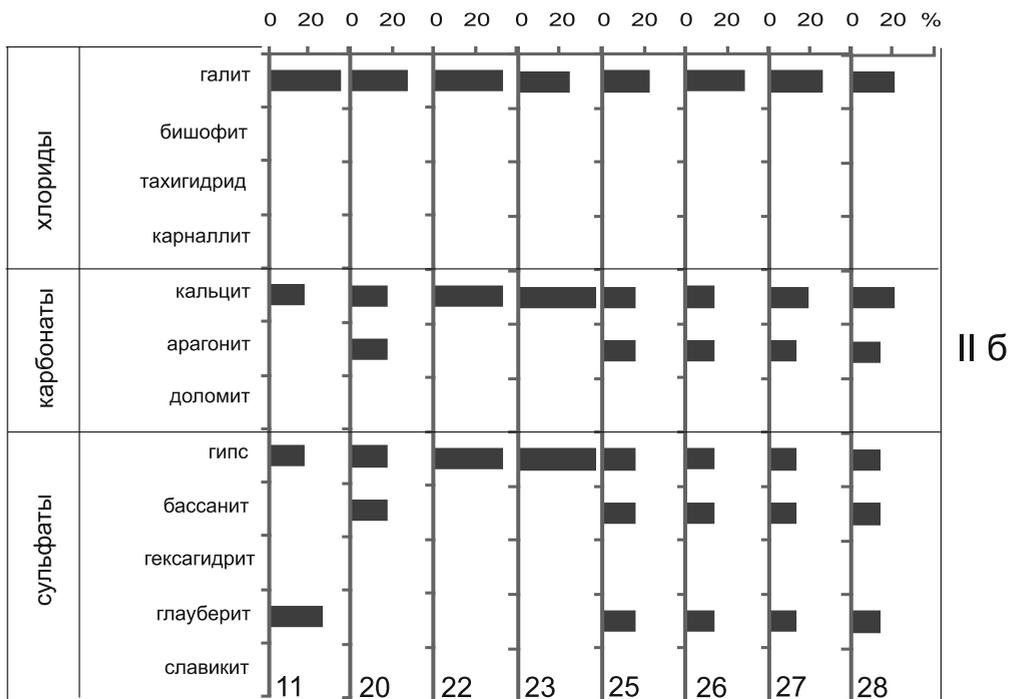
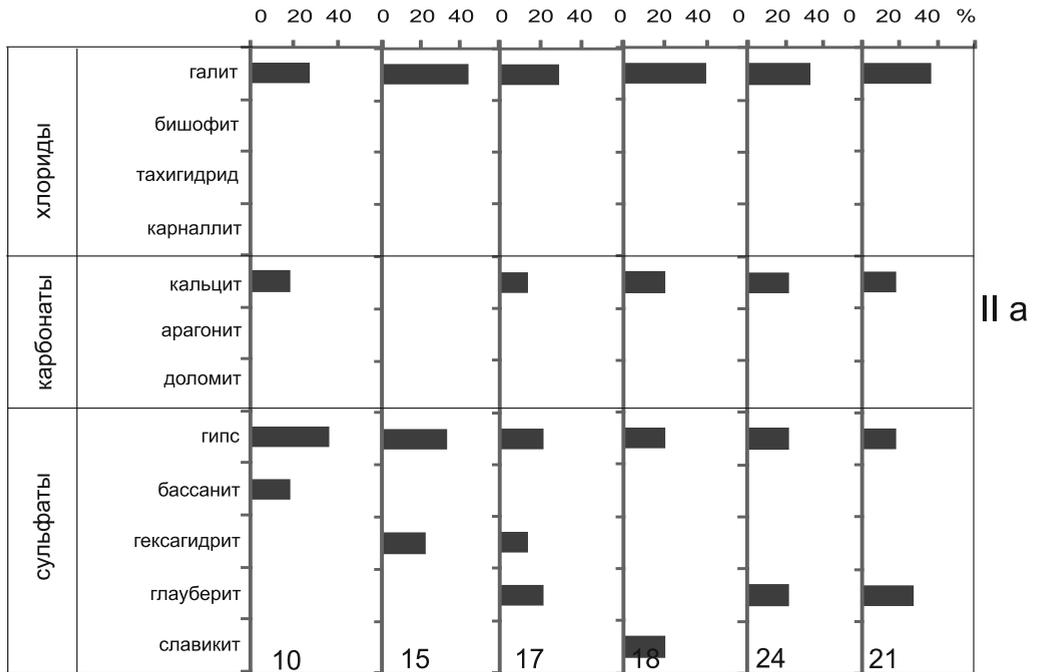


Рис. 2. (Продолжение)

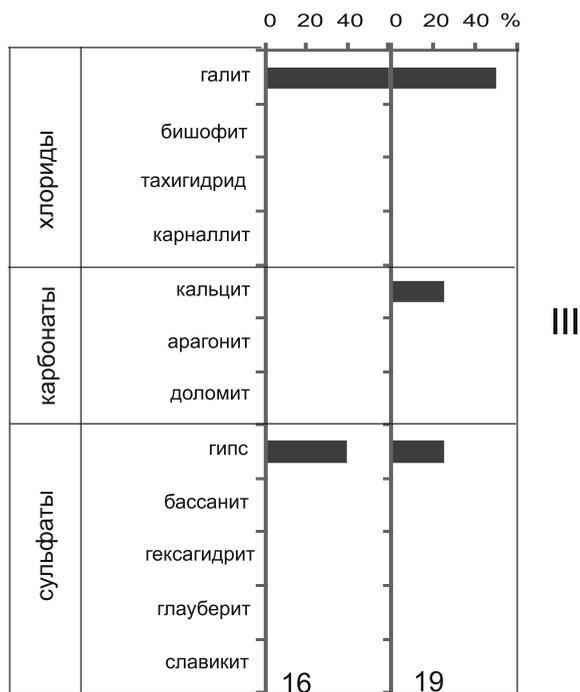


Рис. 2. (Окончание)

- с преобладанием карбонатов — **хлоридно-карбонатные** и **сульфатно-карбонатные** грязи (соотношение *карбонаты:хлориды:сульфаты* варьирует от 44:34:22 до 60:40:0 и от 42:25:33 до 67:0:33 соответственно);
- с преобладанием сульфатов — **хлоридно-сульфатные** и **хлоридно-карбонатно-сульфатные** (соотношение *сульфаты:хлориды:карбонаты* варьирует от 45:33:22 до 57:29:14 и от 34:33:33 до 46:23:31 соответственно);
- с преобладанием хлоридов — **(карбонатно)-сульфатно-хлоридные** (соотношение *хлориды:сульфаты:карбонаты* варьирует от 50:25:25 до 60:40:0).

Специализация изученных соляных озер на тот или иной минерально-солевой тип грязей представлена на тройной диаграмме (рис. 4). Как видно, преобладание карбонатов в солевой компоненте характерно для грязей Мертвого моря, озер Саки и Сасык, а также для большинства образцов грязей Кояшского озера (Мертвое море — исключительно хлоридно-карбонатный тип грязей, озера Саки и Сасык — сульфатно-карбонатный тип, Кояшское озеро — оба названных типа грязей). Типовая принадлежность грязи Кучук-Адджигольского озера (сульфатно-карбонатный тип) может быть принята условно: полное отсутствие галита в составе этой грязи (см. рис. 2) связано, скорее всего, с интенсивным техногенным опреснением озера за счет сточных и дренажных вод.

Преобладание сульфатов в солевой компоненте характерно для грязей всех озер Керченского полуострова, как континентальных, так и морских. В Чокракском озере выявлены грязи только хлоридно-карбонатно-сульфатного типа (поле IIб на рис. 4), в озере Тобечик — хлоридно-сульфатного типа (поле IIа на рис. 4), во всех остальных

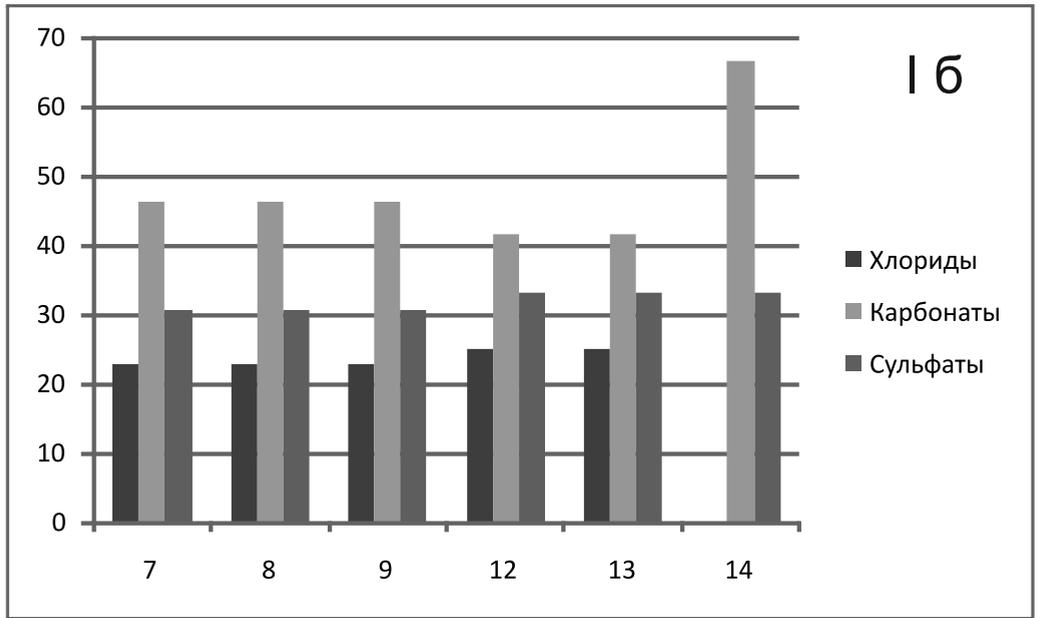
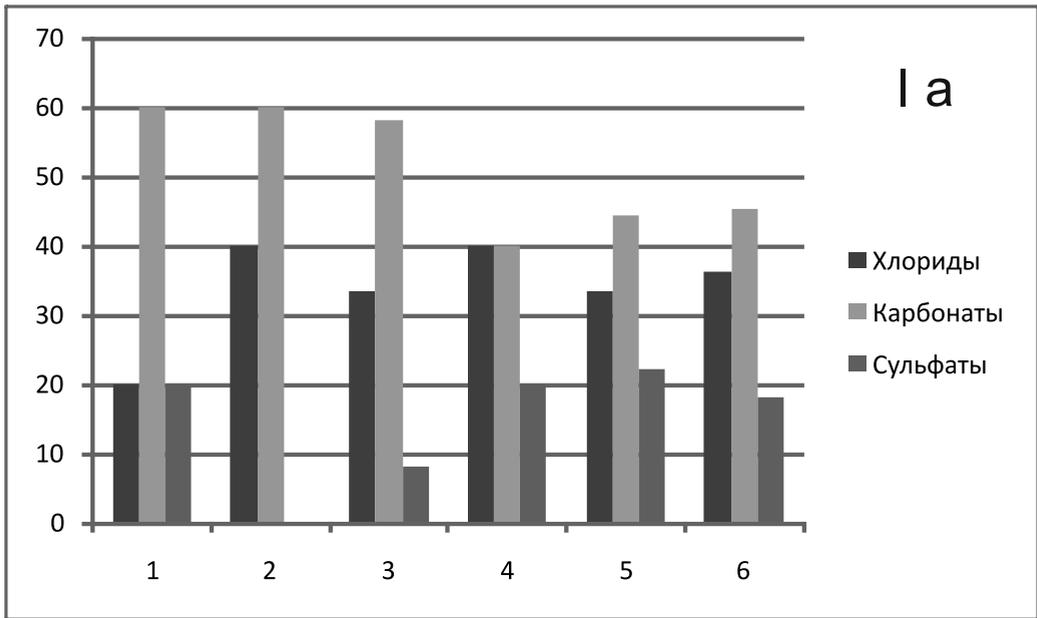


Рис. 3. Соотношение карбонатов, сульфатов и хлоридов в солевой компоненте глин различных минерально-солевых типов. (Начало)

По вертикальной оси — соотношение, %. Ia, Ib, IIa, IIб, III и номера проб по горизонтальной оси — см. подрисуючную подпись к рис. 2.

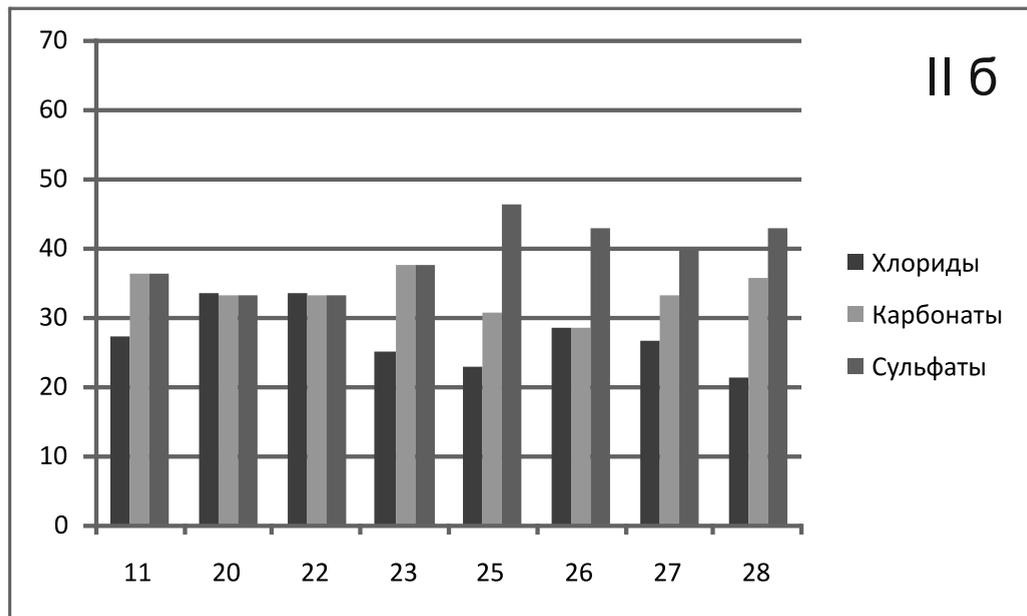
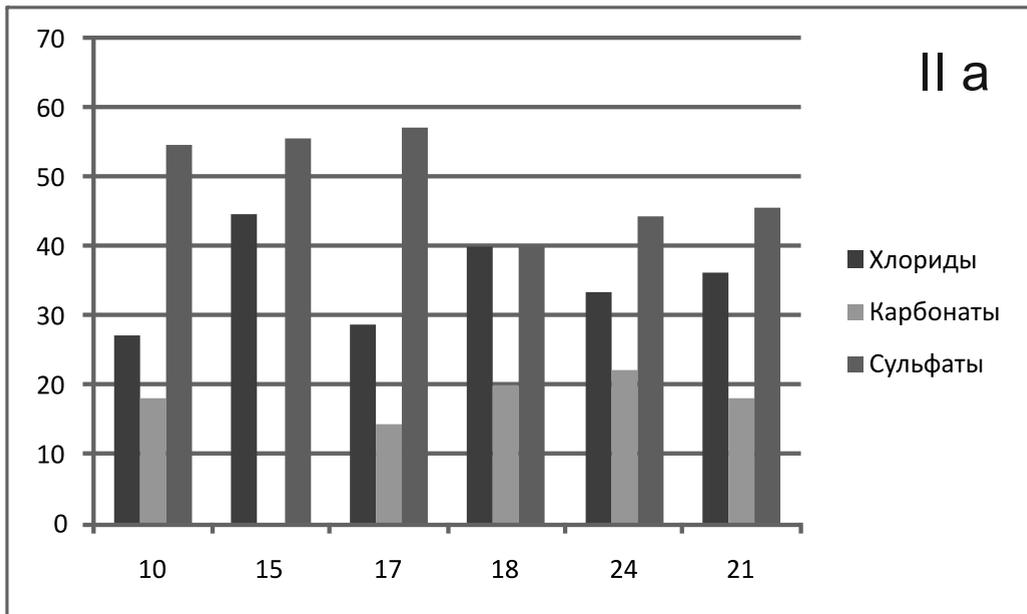


Рис. 3. (Продолжение)

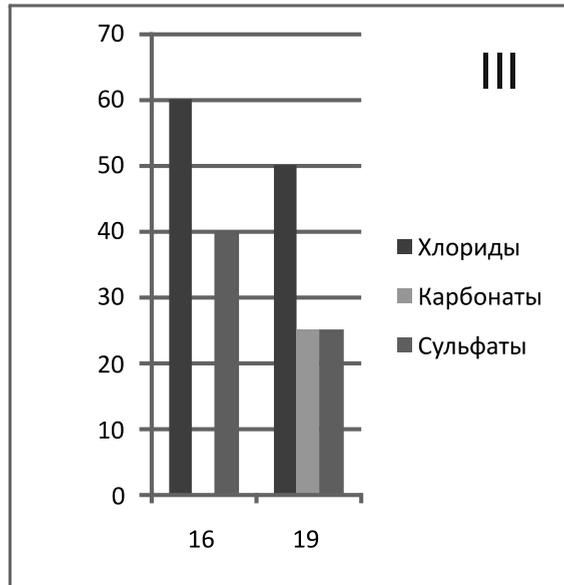


Рис. 3. (Окончание)

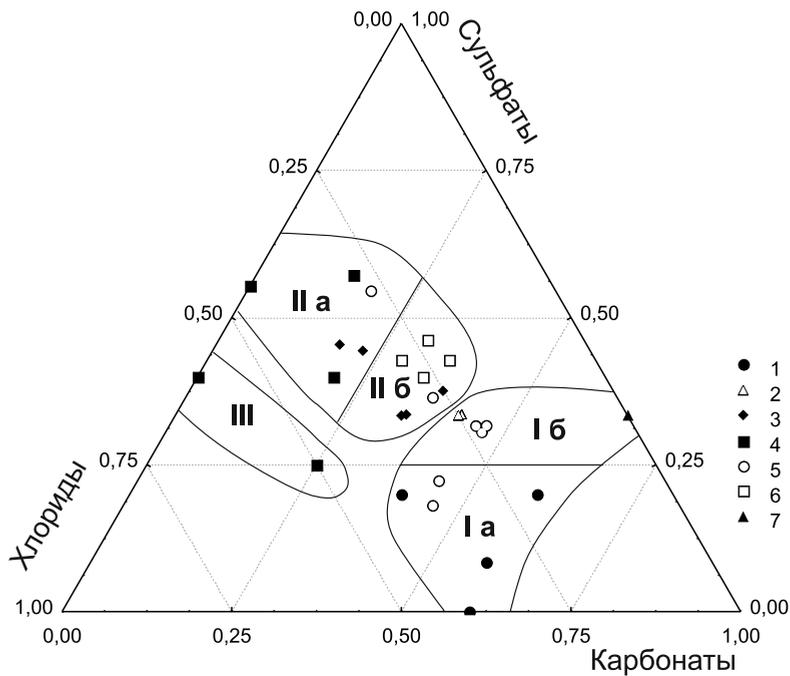


Рис. 4. Состав солевой компоненты грязей на тройной диаграмме

Ia, Ib, IIa, IIb, III — поля фигуративных точек грязей различных минерально-солевых типов (см. подрисовочную подпись к рис. 2).

Точки на диаграмме: 1 — Мертвое море, 2 — озера Саки и Сасык, 3 — континентальные озера (Марфовка, Ерофеевка, Киркояш, Ачи), 4 — оз. Тобечик, 5 — оз. Кояш, 6 — оз. Чокрак, 7 — оз. Кучук-Аджиголь.

озерах — Марфовка, Ерофеевка, Киркояш, Ачи и отчасти Кояш — присутствуют грязи обоих типов.

Обособлены по составу грязи, отобранные при бурении с глубины 30–40 см в слое илистого осадка озера Тобечик: это два образца с преобладанием хлоридов в составе солевой компоненты грязей (поле III на рис. 4). Резюмируя результаты анализа минерального состава грязей соляных озер, выделим их сходство и различие по двум позициям:

- по минерально-солевому типу установлено сходство грязей Мертвого моря и озер Кояш, Саки, Сасык — с преобладанием карбонатов в солевой компоненте грязей; а грязи практически всех озер Керченского полуострова (в том числе и оз. Кояш, отчасти) отличаются преобладанием сульфатов в их солевой компоненте;
- по минеральному составу выделяются грязи Мертвого моря, в которых доминирует кальцит, а хлоридные фазы помимо галита представлены бишофитом, тахигидридом, карналлитом (см. рис. 2); а вот в минеральном составе солевой компоненты грязей всех крымских озер доминирует галит, который здесь является единственной хлоридной фазой.

Химический состав грязей

Черты сходства и различия озер, проявленные в минеральном составе грязей, устанавливаются и по содержаниям серы, хлора, кальция, которые, наряду с Mg, Na, $(\text{CO}_3)^{2-}$, являются главными солеобразующими химическими элементами в составе грязей. Химический состав грязей изучен методом рентгенфлуоресцентного спектрального анализа (РФСА) на анализаторе INOVOX по программе «Soil». Пробоподготовка для данного исследования не требовалась, так как иловые грязи представляют собой природный тонкодисперсный материал, готовый к анализу. От каждой пробы иловой грязи была взята навеска примерно в 20 граммов, помещена в прозрачный пластиковый пакетик и просканирована анализатором. Статистические характеристики содержаний химических элементов приведены в таблице. Обозначим явные закономерности вариаций содержаний некоторых элементов.

Среди прочих объектов ярко выделяется Мертвое море по содержаниям в грязях уже упомянутых S, Cl, Ca, а также некоторых микроэлементов — Zn, Rb, Cu (рис. 5). Эти грязи характеризуются самыми низкими содержаниями серы (0,4–0,8%) по сравнению с крымскими озерами (0,5–3,7%), а также наиболее высокими содержаниями кальция (9–13% на фоне 0,4–5% в грязях крымских озер) и хлора (5–10%). Количество хлора в грязях всех крымских озер, кроме Кояшского, варьирует от 0 до 8%; Кояшское озеро по этому параметру (6–12%) сопоставимо с Мертвым морем.

Статистическая обоснованность заявленных закономерностей не вызывает сомнения (рис. 6). В качестве основных объектов сравнения на рис. 6 выделены Мертвое море, евпаторийские озера на западном побережье Крымского полуострова (Саки + Сасык + Ойбурское), а также оз. Чокрак и Кояш как наиболее известные бальнеологические объекты среди озер Керченского полуострова. Прочие керченские озера объединены в две группы: морские и континентальные («коли»).

Очевидно, что относительно низкое содержание серы обусловлено незначительным количеством сульфатов в грязях Мертвого моря, что согласуется

Статистические характеристики содержаний химических элементов в грязях соляных озер Крыма и Мертвого моря, г/т

Характеристики	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr	Mo	Ba	Pb	Th	U
Среднее значение	12584,8	54858,6	8642,3	26471,1	1455,7	30,8	49,9	542,7	14502,8	6,7	47,1	7,6	31,1	8,1	58,0	476,7	5,9	103,9	1,1	278,8	8,6	11,4	7,0
Минимальное значение	4538,0	2681,0	4241,0	3915,0	336,0	9,0	20,0	156,0	4305,0	3,0	10,0	3,0	15,9	3,0	25,5	72,5	5,0	40,5	1,0	40,0	5,0	5,0	5,0
Максимальное значение	35469,0	119731,0	12345,0	170021,0	2368,0	94,0	86,0	3098,0	25156,0	12,8	95,0	18,0	57,0	24,2	80,5	1980,0	13,7	237,0	3,0	2423,0	12,8	31,0	19,0
Стандартное отклонение	7034,7	21960,8	2483,4	31041,6	561,4	15,8	18,2	542,7	5511,8	2,8	26,4	3,7	9,8	5,0	14,7	352,0	1,9	55,1	0,5	513,6	2,3	5,1	3,7
Озера Крымского полуострова континентального генезиса (n = 5)																							
Среднее значение	19815,4	21480,2	9240,8	11229,2	2234,8	38,8	65,2	649,8	18426,4	7,8	59,0	6,2	34,6	5,3	50,7	186,2	9,6	148,2	1,4	130,0	9,5	9,2	5,0
Минимальное значение	6628,0	9168,0	8120,0	5996,0	1788,0	32,0	57,0	413,0	15305,0	6,2	48,0	3,0	29,0	3,0	32,7	124,0	7,2	93,0	1,0	99,0	6,7	7,0	5,0
Максимальное значение	36920,0	37508,0	11078,0	15123,0	3013,0	51,0	75,0	1061,0	23273,0	10,3	74,0	9,0	47,0	11,9	60,5	271,0	11,6	271,0	2,8	177,0	11,5	12,0	5,0
Стандартное отклонение	12943,4	11316,3	1124,6	3472,7	476,6	7,9	8,4	253,1	3143,2	1,6	10,6	2,4	7,1	3,8	10,6	57,7	2,2	73,1	0,8	31,8	2,0	2,3	0,0
Мертвое море (n = 4)																							
Среднее значение	5709,5	76580,8	9246,8	105524,3	1506,8	22,3	49,3	183,8	10427,8	5,1	79,8	15,3	54,8	3,0	179,8	685,0	5,0	111,3	2,3	163,0	5,8	6,5	11,0
Минимальное значение	3574,0	49810,0	7454,0	93670,0	1076,0	16,0	42,0	151,0	7517,0	3,0	43,0	11,0	39,0	3,0	82,0	387,0	5,0	68,0	1,0	108,0	5,0	5,0	5,0
Максимальное значение	7565,0	101379,0	10600,0	128283,0	1851,0	29,0	57,0	244,0	12168,0	6,8	93,0	22,0	81,0	3,0	259,0	1154,0	5,0	170,0	3,7	220,0	8,2	9,0	19,0
Стандартное отклонение	1893,0	22172,3	1315,9	15565,6	321,0	6,2	6,6	41,8	2068,8	1,6	24,5	4,8	20,1	0,0	83,3	365,4	0,0	42,6	1,5	50,8	1,6	1,9	7,1

* n — объем выборки.

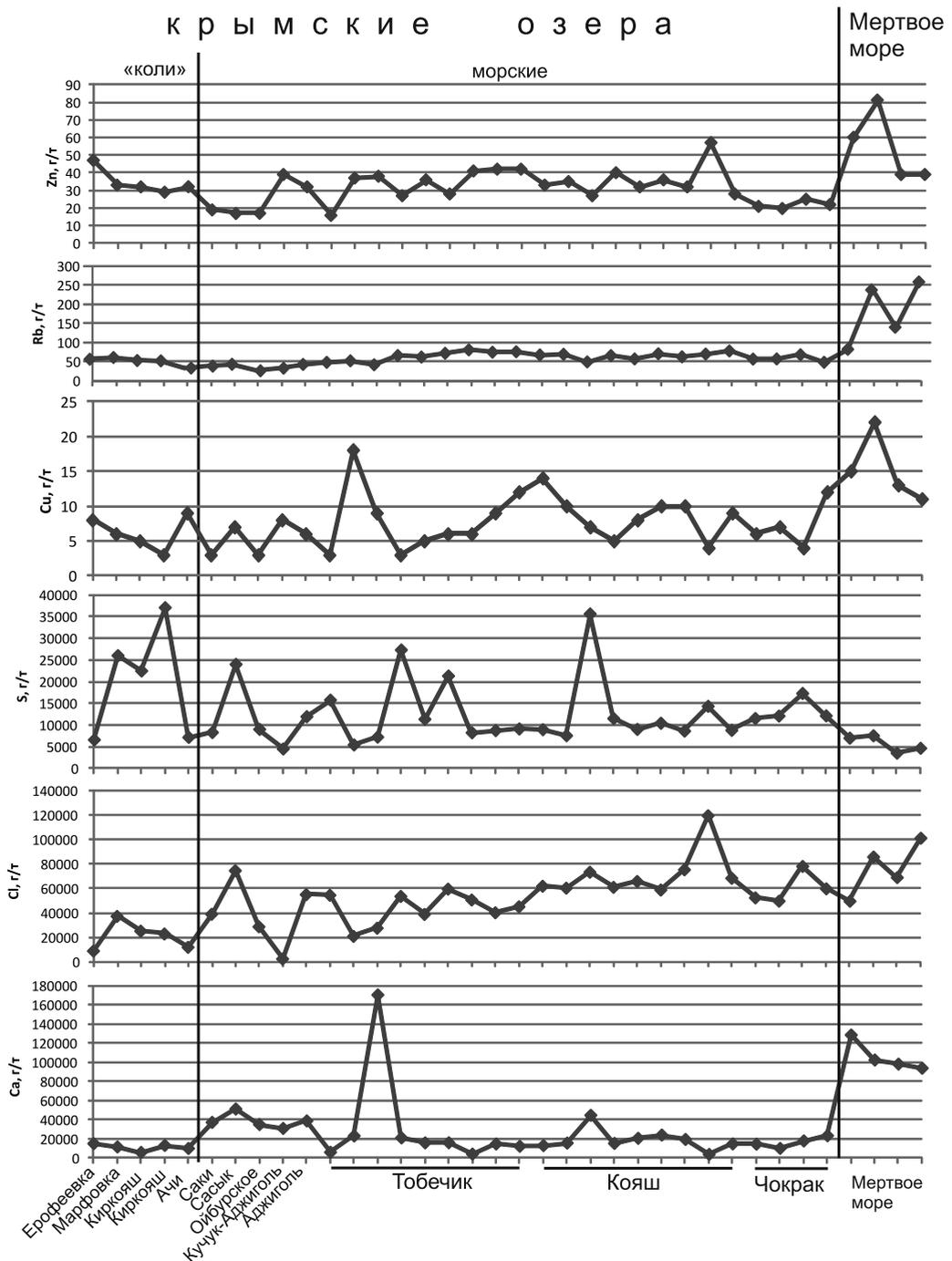


Рис. 5. Вариации содержаний S, Cl, Ca, Zn, Rb, Cu в грязях крымских озер (континентальных «коли» и морских) и Мертвого моря

По горизонтальной оси — наименования объектов.

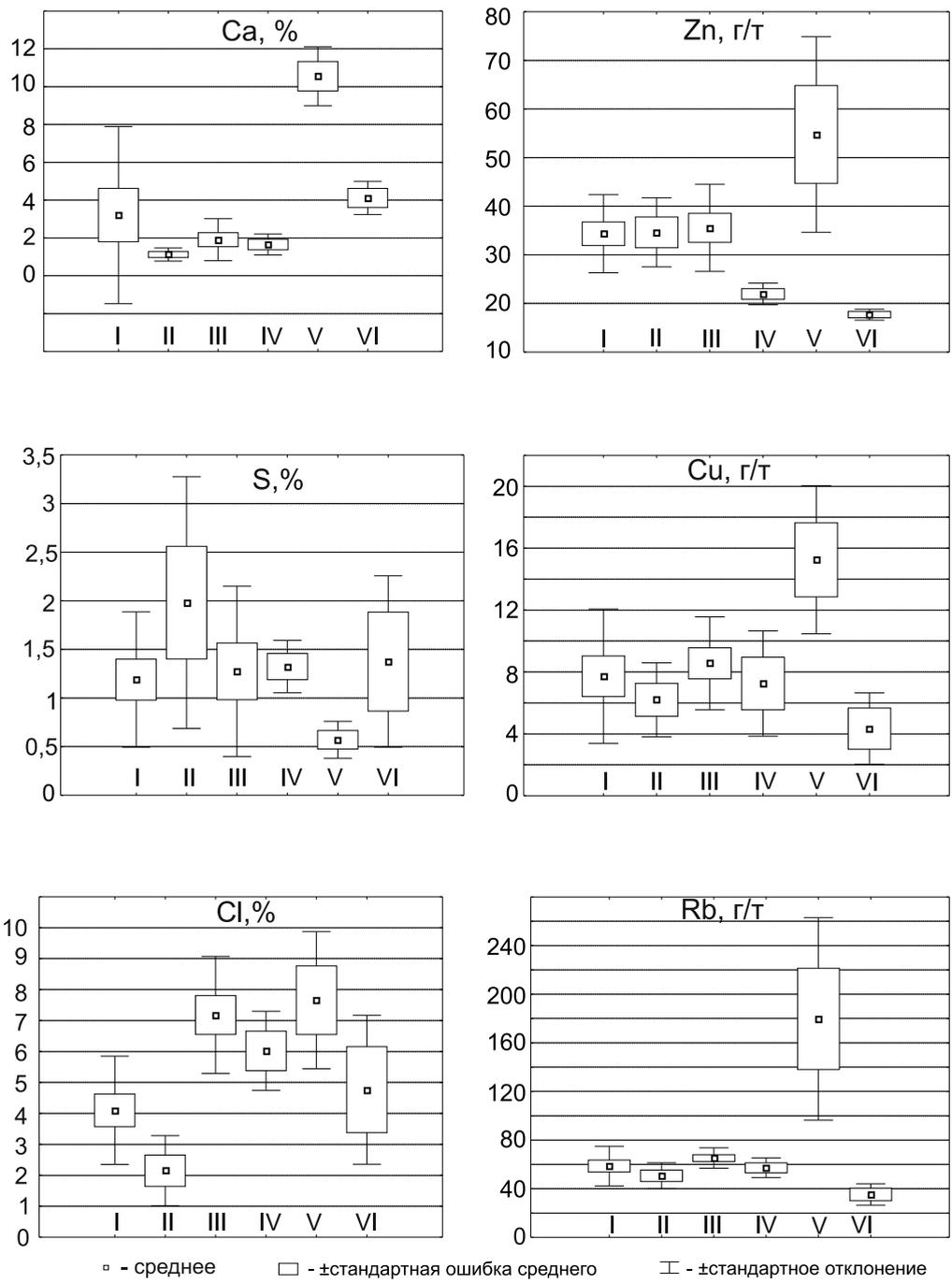


Рис. 6. Сравнение статистических характеристик содержаний S, Cl, Ca, Zn, Rb, Cu в грядях крымских озер и Мертвого моря

По горизонтальной оси — тип объекта: I — морские озера Керченского полуострова (за исключением Кояшского и Чокракского озер), II — континентальные озера («коли») Керченского полуострова, III — озеро Кояш, IV — озеро Чокрак, V — Мертвое море, VI — евпаторийская группа озер западного побережья Крыма (озера Саки, Сасык, Ойбурское).

с установленным минерально-солевым типом этих грязей — хлоридно-карбонатные; надо полагать, что именно явное преобладание карбонатов в грязях Мертвого моря обусловило сравнительно высокое содержание кальция в их составе.

Высокие содержания хлора обусловлены повышенной долей хлоридов в составе грязей. Результаты статистической оценки (см. рис. 6) позволяют утверждать, что самая высокая доля хлоридов — в грязях Мертвого моря (при разнообразии фазового состава этих хлоридов, см. рис. 2) и Кояшского озера; приближаются к ним по этому параметру грязи оз. Чокрак. В грязях остальных озер Керченского полуострова и евпаторийской группы содержание хлора (а следовательно, и хлоридов) существенно ниже.

Яркая микроэлементная специфика грязей Мертвого моря (Zn — 40–80, Rb — 75–270, Cu — 11–22 г/т), продемонстрированная на рис. 5 и 6, может быть обусловлена микропримесями в составе хлорита и монтмориллонита. (Вариации содержания указанных элементов в крымских озерах: 15–58, 25–80, 3–18 г/т соответственно.) Отчетливо выделяются грязи озер юга и запада Керченского полуострова на фоне Чокрака (север Керченского полуострова), евпаторийских озер и Мертвого моря по содержанию в них железа и ряда микроэлементов — Co, Mn, Y, Pb, V (рис. 7). (Озера юго-запада Керченского п-ова: Fe — 0,7–2,5%, Co — 3–13, Mn — 160–3100, Y — 5–14, Pb — 5–13, V — 17–94 г/т; прочие объекты: Fe — 0,4–1,3%, Co — 3–7, Mn — 150–646, Y — 5, Pb — 5–9, V — 9–37 г/т.) Здесь, видимо, также сказываются различия микроэлементного состава алюмосиликатной компоненты грязей.

Закономерности формирования ассоциаций химических элементов в грязях соляных озер изучены методом главных компонентов факторного анализа. В исходную выборку были включены содержания 23 элементов (S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ba, Pb, Th, U), объем выборки — 36 проб. Значимы факторные нагрузки, превышающие по модулю 0,33 (при уровне значимости $\alpha=0,05$). Нами проинтерпретированы первый и второй факторы:

$$I_{28\%} \frac{+Cl_{59}}{-Fe_{92} Ti_{92} Cr_{90} K_{82} V_{75} Pb_{68} Y_{65} Mn_{52} As_{51} Co_{47} Zr_{38} Zn_{36}},$$

$$II_{16\%} \frac{+S_{44}}{-Rb_{81} Cu_{79} Ca_{74} Zn_{72} Mo_{51} Ni_{39} Cl_{38} U_{36}}.$$

(Над чертой указаны элементы, имеющие значимые положительные нагрузки на фактор, под чертой — отрицательные; цифры в основании символов — численные значения нагрузок, умноженные на 100.)

При интерпретации мы учитывали, что химические элементы, выделенные в факторы, находятся или в составе минералов, слагающих грязи, или в составе межзерновой рапы. Учитывая минеральный состав грязей (см. выше), можно полагать, что хлор и сера соответствуют их солевой составляющей (хлоридам и сульфатам в солевой фазе осадка или в межзерновой рапе), а ассоциация металлов — алюмосиликатной и силикатной: металлы могут входить в состав целого ряда минералов, указанных выше, или сорбироваться в них. Эти минералы — слюды, хлориты, каолинит, смешанослойные образования — составляют так называемую «глинистую компоненту» осадков. Кроме того, металлы также могут присутствовать в межзерновой рапе.

В первом факторе (его вес — 28%) антагонистически разделяются хлор (факторная нагрузка +0,59) и ассоциация черных и цветных металлов с участием калия (отрицательные факторные нагрузки). Значения этого фактора для образцов пеллоидов одного озера могут меняться от положительных до отрицательных (рис. 8). Мы полагаем, что эти вариации обусловлены изменением соотношения солевой (хлоридной) и глинистой компонент в составе осадка: чем больше доля одного, тем меньше доля другого. Количество хлоридов в осадке регулируется динамикой кристаллизации солей из надгрязевого рассола, а доля глинистой компоненты зависит от интенсивности поступления в озеро глинистых продуктов выветривания окружающих горных пород. **Таким образом, первый фактор отражает динамику осадочного процесса, сопряженного с поверхностными источниками вещества.**

Очевидно, что вариации значений первого фактора задаются не просто долей глинистой компоненты, но в первую очередь ее химическим составом, специфика которого в данном случае соответствует ассоциации Fe–Ti–Cr–K–V–Pb–Y–Mn–As–Co. Так, грязи озер Чокрак, Саки, Сасык, Ойбурское выделяются высокими положительными значениями первого фактора по сравнению с более низкими и даже отрицательными значениями для озер Кояш, Марфовка, Ерофеевка, Тобечик, Ачи, Киркояш (см. рис. 8). При этом содержание хлора в первой названной группе не выше, чем во второй (см. рис. 5 и 6). Это можно объяснить только различием химического состава глинистой компоненты грязей: во второй группе существенно выше содержания Fe, V, Pb, Y, Mn, Co (см. рис. 7) и других металлов, входящих в ассоциацию первого фактора. Причины такого различия — в разном составе пород, слагающих окрестности озер и являющихся источником сноса осадочного материала: в районе оз. Кояш, Марфовка, Ерофеевка, Тобечик, Ачи, Киркояш широко развиты обогащенные указанными элементами железорудные осадочные породы киммерийского яруса. Здесь эти отложения до недавнего времени разрабатывались карьерным способом (железорудное месторождение Камыш-Бурун). В районе котловин озер Чокрак, Саки, Сасык, Ойбурское отложения киммерийского яруса отсутствуют.

Неотрицательными значениями первого фактора характеризуются пеллоиды Мертвого моря: в них установлены относительно высокое содержание хлора и низкая концентрация металлов, создающих ассоциацию первого фактора (см. рис. 6 и 7).

Во втором факторе (его вес — 16%) антагонистически разделяются сера и ассоциация редких и цветных металлов с кальцием и хлором. Высокие отрицательные значения этого фактора, соответствующие указанной ассоциации, характерны только для грязей Мертвого моря (рис. 8). В этой связи мы обратили внимание на то, что питание Мертвого моря осуществляется, в частности, глубинными рассолами хлоркальциевого состава [3]. Известно, что хлорсодержащие рассолы способны экстрагировать и транспортировать металлы, в частности медь, цинк и молибден [2]. Очевидно, что обозначенное отличие Мертвого моря по второму фактору связано со спецификой этого источника питания: Ca, Cl и металлы совместно поступают в море с глубинными рассолами, обогащая межзерновую рапу. Металлы при этом могут сорбироваться в глинистых фазах грязей, а Ca и Cl формируют солевую компоненту осадка.

Положительные значения второго фактора соответствуют большинству проб грязей крымских озер. Учитывая минерально-солевой тип этих грязей (см. выше),

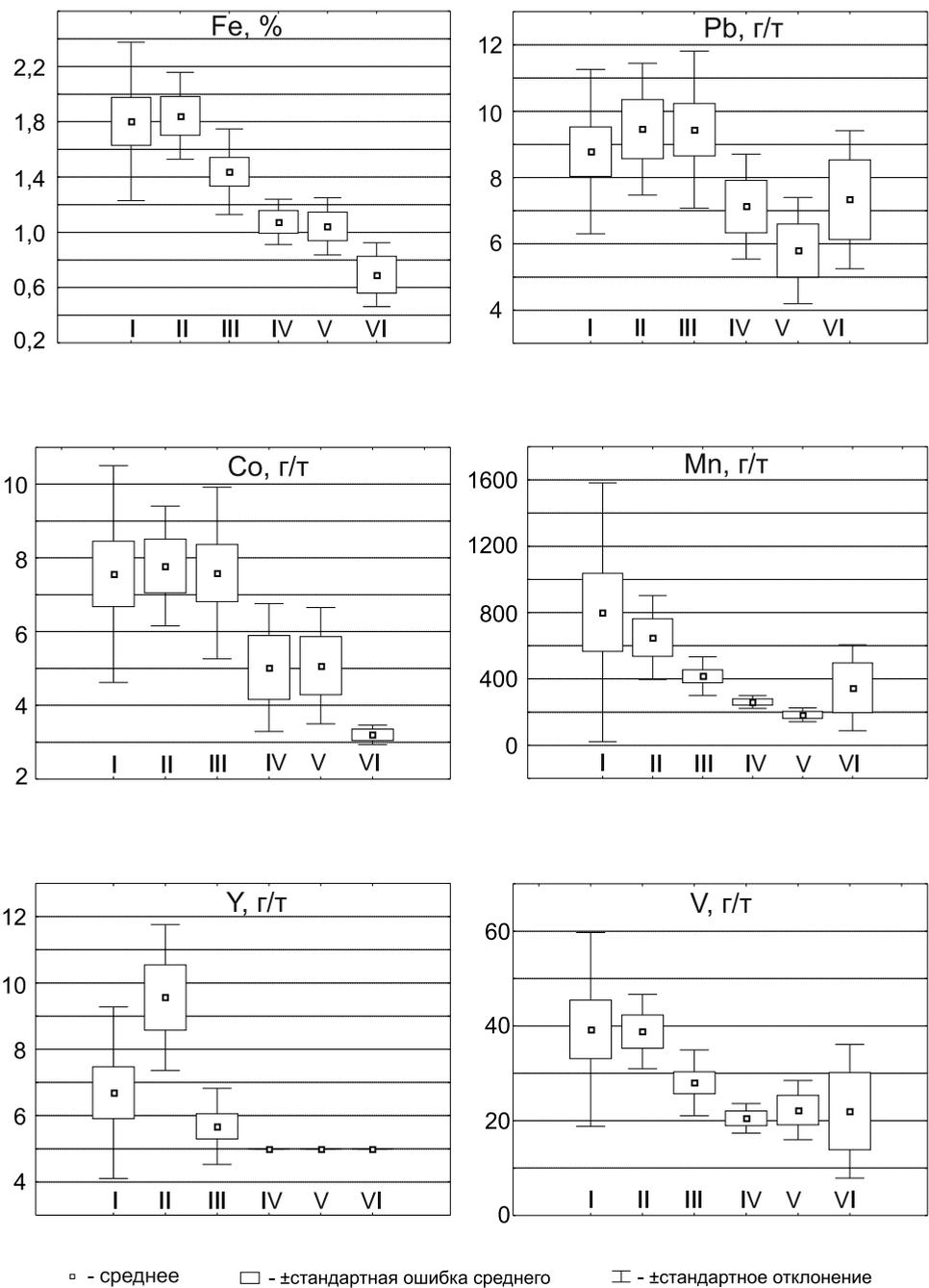


Рис. 7. Сравнение статистических характеристик содержаний Fe, Co, Y, Pb, Mn, V в грязях крымских озер и Мертвого моря
 См. обозначения на рис. 6.

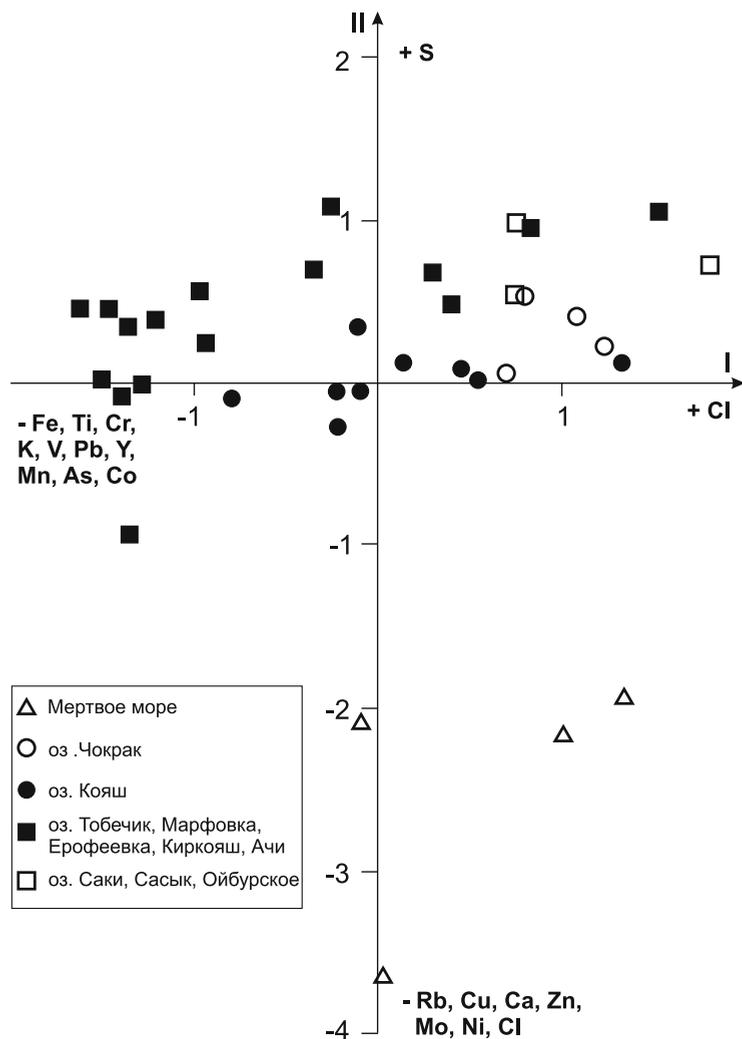


Рис. 8. Диаграмма значений факторов I и II

положительную факторную нагрузку серы можно объяснить существенной долей сульфатов в солевой компоненте грязей. Источником сульфатного обогащения являются, по-видимому, грунтовые воды, питающие эти озера: в породах, слагающих данный регион, присутствуют обогащенные гипсом слои, а в районе озера Кояшского известно инфильтрационное месторождение серы [4].

Таким образом, второй фактор отражает специфику состава подземных источников питания соляных озер: существенно сульфатные воды Крыма, с одной стороны, и хлоркальциевые рассолы Мертвого моря — с другой.

Обозначим основные результаты интерпретации факторного анализа. Особенности химического состава грязей соляных озер обусловлены в значительной степени составом пород, послуживших источником наземного сноса в озерную котловину минералов, образующихся при выветривании этих пород (слюды, хлори-

ты, каолинит, монтмориллонит), и составом подземных источников питания озер. Именно продукты выветривания железорудных пород Керченского полуострова обеспечили устойчивую ассоциацию черных и цветных металлов (Fe, Ti, Cr, Mn, Pb, V, Co, Zn) в гязях большинства керченских озер. А разгрузка грунтовых вод, обогащенных сульфатами за счет циркуляции в гипсоносных толщах, обеспечивает повышенный фон серы в гязях всех крымских озер. Скорее всего, в результате разгрузки глубинных металлоносных хлоркальциевых рассолов формируется устойчивая ассоциация цветных и редких металлов (Rb, Cu, Zn, Mo, Ca, Ni, U) в гязях Мертвого моря.

Гранулометрический состав гязей

Гранулометрический состав иловых гязей изучался методом лазерной гранулометрии (анализатор Fritsch Analysette22 Compact). Изучены гязи озер Саки (1 проба), Аджиголь (1 проба), Тобечик (1 проба с поверхности гязевой залежи + 1 проба с глубины 35 см), Кояш (2 пробы), Чокрак (1 проба), Марфовка (1 проба) и Мертвого моря (2 пробы). Предварительная пробоподготовка не требовалась.

Результаты гранулометрического анализа представлены на рис. 9. Медианные значения, указанные на графиках, являются показателем крупности частиц осадка в целом: 50% частиц осадка имеют размер меньше этого значения, 50% — размер, превышающий медианное значение. Таким образом, чем больше медианное значение, тем в целом грубее иловый осадок.

Это частицы глинистой компоненты иловых гязей (терригенные) и солевой компоненты, то есть кристаллы соли (хемогенные частицы). Минимальный установленный размер частиц в гязях практически всех озер составляет 0,3 мкм. Предварительно устанавливаются следующие тенденции.

Самые тонкие иловые гязи отобраны в Мертвом море (медианные значения 3,9 и 4,1 мкм, максимальный размер частиц 30 мкм). Одна из двух изученных проб взята из гязевого источника, питающегося гязевым материалом с большой глубины, вторая — на значительном удалении от береговой линии, где донный осадок представлен плотным илом. В обоих случаях гязевая залежь перекрыта слоем рапы, что исключает ее засорение грубыми частицами.

Ближние к гязям Мертвого моря характеристики получены для гязей оз. Чокрак (медианное значение 5,5 мкм, максимальный размер частиц 25 мкм). Эти гязи перекрыты слоем рапы и подпитываются глинистым веществом гязевых вулканов.

Гязи оз. Кояш, отобранные в разных условиях, имеют разные гранулометрические характеристики: более грубый ил (медианное значение 6,3 мкм, максимальный размер частиц 45 мкм) отбирался рядом с песчаной береговой пересыпью, более тонкий ил (медианное значение 5,1 мкм, максимальный размер частиц 30 мкм) был взят в удаленной от берега точке озера.

Более грубые гязи установлены в пересыхающих соляных озерах, где на момент опробования практически отсутствовал слой рапы. Это озера Марфовка, Аджиголь, Тобечик (медианные значения 7–8 мкм, максимальный размер частиц 30–45 мкм). Не закрытые слоем рапы гязи могут быть засорены или кристаллами соли, образовавшейся при испарении межзерновой рапы, или/и посторонними частицами, приносимыми ветром. Такая зависимость ярко проявилась по результатам анализа гязей

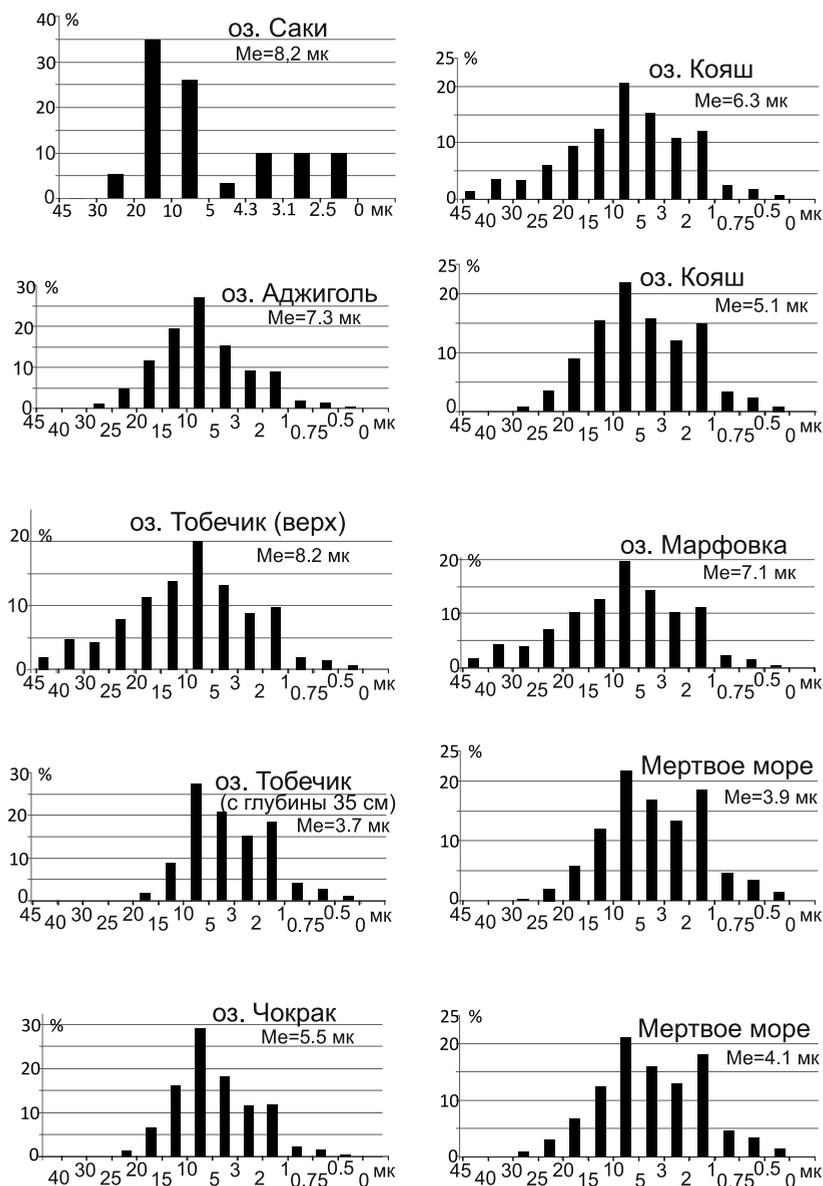


Рис. 9. Гранулометрический состав грязей соляных озер

Me — медианное значение. По горизонтальной оси — крупность класса, мкм; по вертикальной оси — выход класса, %.

оз. Тобечик: грязь, взятая на глубине (35–40 см ниже поверхности илового осадка), в удалении от берега озера, соответствует самому тонкому илу из всех из-ученных (медианное значение 3,7 мкм, максимальный размер частиц 20 мкм). Другой образец из той же точки, но с поверхности грязевой залежи имеет одно из самых крупных медианных значений (8,2 мкм) и максимальный размер частиц 45 мкм. Это может быть объяснено тем, что к моменту опробования озеро очень долго оставалось пересохшим.

Самые грубые грязи отобраны из оз. Саки (медианное значение 8,2 мкм, максимальный размер частиц 45 мкм). Это может объясняться рядом причин. Из-за длительной эксплуатации озера и искусственного изменения его очертаний в нем изменился гидрохимический режим, ил начал загипсовываться с образованием мелких кристаллов гипса [5]. Кроме того, точка отбора располагалась в непосредственной близости от песчаного пляжа возле грязелечебницы, из-за чего могло произойти засорение грязи грубыми частицами.

Как можно видеть, грязь, расположенная в наибольшем удалении от берега и на большей глубине в разрезе залежи, оказывается самой тонкозернистой. Грязи, расположенные близко к берегу, в непосредственном контакте с пляжевыми отложениями, или долгое время лишенные перекрывающего слоя рапы, оказываются самыми грубозернистыми.

Резюмируя изложенные выше результаты, обозначим основные выводы.

1. Минеральный состав глинистой компоненты грязей всех изученных соляных озер одинаков — кварц, полевые шпаты ряда альбит-анортит, слюда, хлорит, каолинит, монтмориллонит; доля этих минералов в грязях варьирует незначительно, при пониженной роли кварца в грязях Мертвого моря.

Мертвое море выделяется среди прочих объектов по минеральному составу солевой компоненты грязей, соответствующему хлоридно-карбонатному типу при доминирующей роли кальцита и разнообразии хлоридных фаз (галит, бишофит, тахигидрид, карналлит). По минерально-солевому типу сопоставимы с Мертвым морем грязи озер Саки, Сасык и Кояш: в них также преобладают карбонаты, но в числе второстепенных фаз доминируют сульфаты и лишь в единичных случаях хлориды, представленные исключительно галитом.

Грязи большинства керченских озер соответствуют сульфатному минерально-солевому типу с переменным соотношением хлоридов и карбонатов.

2. Различия в химическом составе грязей обусловлены в значительной степени двумя факторами: химическим составом окружающих пород как источника наземного сноса продуктов их выветривания в озерную котловину; составом подземных источников питания озер.

Так, отличительная черта грязей озер южной части Керченского полуострова (Кояш, Тобечик, Марфовка и др.) — повышенные содержания Fe, Ti, Cr, Mn, Pb, V, Co, Zn — обусловлена именно составом железорудных пород этого региона.

В целом же грязи всех крымских озер отличаются от грязей Мертвого моря повышенными содержаниями серы, источником которой могут служить грунтовые воды, взаимодействующие с широко распространенными здесь гипсоносными породами и питающие соляные озера.

Яркое отличие грязей Мертвого моря, проявленное в повышенных концентрациях целого ряда металлов — Rb, Cu, Zn, Mo, Ni, U, коррелирующих с содержаниями Cl и Ca, может быть вызвано разгрузкой глубинных металлоносных хлоркальциевых рассолов, осуществляющих питание Мертвого моря.

3. Гранулометрический состав иловых грязей зависит от условий их формирования и существования. Это следующие факторы: удаленность от берега, гранулометрический состав пляжевых отложений, защищенность грязевой залежи перекрывающим слоем рапы, положение в разрезе грязевой залежи, воздействие техногенных факторов.

В заключение следует отметить, что до сих пор в число характеристик грязей соляных озер как бальнеологических объектов не включались их минеральный, макро- и микроэлементный составы [1]. И минеральный, и макроэлементный (S, Cl, Ca) составы, и особенно содержания металлов в грязях соляных озер, существенно различаются, как показали проведенные нами исследования. Установлено [6], что металлы содержатся в грязях в форме сложных комплексов надмолекулярной структуры, внедренных в силикатные скелетезированные частицы минералов грязей. Отмечается [6], что такие структуры обладают высокой биологической активностью в качестве катализаторов биохимических реакций. Несомненно, минеральный состав и концентрация химических элементов (особенно металлов) в грязях, обладающих высокой адсорбционной и проникающей способностью, являются важным терапевтическим фактором. К настоящему времени остается неизученным, какое влияние оказывают вариации этого фактора на организм пациента.

Литература

1. Критерии оценки качества лечебных грязей при их разведке, использовании и охране. Методические указания: утверждено Минздравом СССР 11.03.1987 № 10-11/40.
2. Литогеохимия и минерализация осадочных бассейнов / Е. А. Басков, Г. А. Беленицкая, С. И. Романовский и др.; под ред. А. Д. Щеглова. СПб.: ВСЕГЕИ, 1998. 480 с.
3. Беленицкая Г. А. Происхождение солей, диапиров и рассолов Мертвого моря // «Природа». Изд-во РАН. 2013. № 8. С. 28–37.
4. Лучицкий В. И., Мокринский В. В. Сера на Керченском полуострове // Оттиск из Записок Крымского Общества Естествоиспытателей VIII. 1925. Крымгосиздат, 1926. 13 с.
5. Алексаикин И. В., Гулов О. А., Горбунов Р. В., Еришов А. С. Сравнительная характеристика физико-химических показателей Сакского и Отар-Мойнакского озер // Культура народов Причерноморья: научный журнал / Крымский научный центр Национальной академии наук Украины (Симферополь), Таврический национальный университет им. В. И. Вернадского (Симферополь), Межвузовский центр «Крым» (Симферополь). Симферополь: Межвузовский центр «Крым». 2004. № 56. Т. 2. С. 7–11.
6. Тубин Л. А., Беляев А. Н., Кирьянова В. В. Редокс-регуляция при пелоидотерапии // 60-я сессия Генеральной Ассамблеи Всемирной федерации водолечения и климатолечения: Материалы Международного научного конгресса. 2007. URL: <http://www.sanatoria.ru/text.php?id=905> (дата обращения: 25.08.2014).

Статья поступила в редакцию 30 декабря 2014 г.

Контактная информация:

Котова Ирина Клавдиевна — кандидат геолого-минералогических наук, доцент;
kotova_i@mail.ru
Каюкова Елена Павловна — старший преподаватель; epkayu@gmail.com
Мордухай-Болтовская Людмила Владимировна — магистр; friendofdragons@mail.ru
Платонова Наталия Владимировна — ведущий специалист; natalia.platonova@spbu.ru
Котов Сергей Робертович — кандидат геолого-минералогических наук; sergey@googlemail.com

Kotova I. K. — Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Associate Professor;
kotova_i@mail.ru
Kayukova E. P. — Senior Lecturer; epkayu@gmail.com
Mordukhai-Boltovskaya L. V. — master; friendofdragons@mail.ru
Platonova N. V. — Leading Researcher; natalia.platonova@spbu.ru
Kotov S. R. — Candidate of Geological and Mineralogical Sciences; sergey@googlemail.com