

УДК 550.4 : 551.3 + 551.793(470.21)

В.Я. Евзеров

Опыт применения геохимических методов определения палеосолености и палеотемператур к изучению четвертичных отложений Кольского региона

V.Ya. Yevzerov

Experience of applying geochemical methods for determining palaeosalinity and palaeotemperatures to the study of Quaternary deposits of the Kola Peninsula

Аннотация. В статье показано, что геохимические показатели, в основном, не позволяют определить соленость вод бассейнов, в которых накапливались межледниковые и межстадиальные осадки Кольского региона. Исключением является бор при условии разграничения совокупностей осадков с ди- и триоктаэдрическим иллитом. Изменение во времени летней температуры вод межледникового водоема, определенной геохимическим методом, согласуется с палеонтологическими данными.

Abstract. The paper shows that geochemical indicators generally do not allow determining the salinity of the basins water that accumulated interglacial and interstadial sediments of the Kola region. The exception is boron subject to delineation of sediments with di- and trioctahedral illite. The time variation of summer water temperatures of an interglacial reservoir determined by geochemical methods agrees with palaeontological data.

Ключевые слова: геохимия, палеосоленость и палеотемпературы вод, четвертичные отложения, Кольский регион
Key words: geochemistry, palaeosalinity and palaeotemperatures of waters, Quaternary deposits, the Kola region

1. Введение

На Кольском полуострове широко распространены разнообразные континентальные и морские отложения. При их изучении в естественных или искусственных разрезах в осадках зачастую встречается столь незначительное количество палеонтологических остатков, что не представляется возможным составить даже приближенное представление о среде осадконакопления, в частности о палеосолености и палеотемпературе конечных водоемов стока. Кроме того, нередко случаи нахождения осадков, которые практически не содержат материал для палеонтологического изучения.

Вместе с тем, уже разработаны геохимические методы исследования пород и осадков, которые позволяют реконструировать обстановку седиментации в конечных водоемах стока. Однако все они должны быть проверены в конкретной палеогеографической обстановке. Тем более, что до сих пор объектами изучения становились неизменно осадки, сформировавшиеся в существенно более благоприятных климатических условиях, чем четвертичные отложения Кольского региона.

В данной статье излагаются результаты первого этапа работ, в течение которого сделана попытка установить, насколько согласуются оценки палеосолености водоемов по палеонтологическим и геохимическим данным. Кроме того, по анализу небольшого количества проб приближенно оценен летний температурный режим палеобассейна. Материалом для исследования послужили межледниковые и межстадиальные отложения Кольского региона.

2. Определение палеосолености

Судя по литературным данным, индикаторами палеосолености могут являться бор, литий и рубидий. Особое внимание привлёк к себе бор, поскольку он в большом количестве встречается в морской воде и в очень малых количествах – в пресных водах. Соответственно, в морских отложениях бора оказалось значительно больше, чем в пресноводных осадках. Работами многих исследователей установлено, что содержание бора в осадках зависит от его концентрации в растворе, от количества, минерального состава и размера глинистых частиц, а также, по-видимому, от температуры воды и скорости седиментации (*Landergren, 1958; Хардеп, 1965; Couch, Grim, 1968* и др.). Из глинистых минералов основным концентратором бора является иллит (*Fredericson, Reynolds, 1960; Fredericson, 1962; Walcer, 1963*). В алевритовой и песчаной размерных фракциях в качестве носителей бора чаще всего выступает мусковит и обломочный или аутигенный турмалин. Относительно фиксации бора иллитом среди исследователей нет единого мнения. Одни, например С. Ландергрэн (*Landergren, 1945*),

полагают, что бор адсорбируется глинистыми частицами, другие (Кейт, Дегенс, 1961; Хардер, 1965) считают, что он входит в виде борокислородных тетраэдров, заменяющих тетраэдры алюмо- и кремнекислородные. Вероятно, бор может входить в структуру гидрослюдов в случае их синтеза из простых оксидов. Если же обломочный иллит поступает в водоем с континента, то бор, скорее всего, адсорбируется, а не внедряется в тетраэдрический слой, поскольку последний является самой консервативной и прочной составляющей слюдяного пакета. Р. Грим (1967) подчеркивает, что борокислородный тетраэдр имеет почти одинаковый размер и геометрию с кремнекислородным тетраэдром. Соответственно, он может адсорбироваться, прилаживаясь к краям кремнекислородных тетраэдров и наращиваясь на них. Однако нельзя исключить и возможность сорбции бора в виде аниона BO_3^{3-} , поскольку треугольная координация бора, обусловленная малым радиусом иона, отмечается в целом ряде природных соединений.

Многообразие перечисленных выше факторов, контролирующих содержание бора в осадках, затрудняет интерпретацию результатов конкретных анализов. Дабы избежать влияния гранулометрического состава осадка на содержание бора и других элементов во всех образцах анализировались частицы размером менее 0.002 мм, выделенные из проб отмучиванием. Некоторое представление о распределении бора в гранулометрическом спектре морских осадков дают сведения, приведенные в таблице.

Таблица. Содержание бора в различных классах крупности образца ранневалдайских морских осадков из разреза в низовьях р. Стрельны

№ образца	Классы крупности (мм) и содержания в них бора (г/т)				
	0.25-0.1	0.1-0.05	0.05-0.01	0.01-0.002	<0.002
Т-12/22	11	15	23	52	68

Анализ таблицы показывает, что бор концентрируется в глинистой фракции. Это обусловлено сосредоточением в ней иллита – основного, как отмечалось, носителя бора. Минеральный состав глинистых частиц определялся рентгеновским методом. Все глинистые фракции оказались полиминеральными. Одним из основных минералов в них является иллит. Он образовался большей частью в гидрослюдистой коре выветривания посредством гидратации слюды (Евзеров, 1978). К сожалению, не представляется возможным выделение иллита из глинистой фракции для определения его химического состава. С небольшой долей погрешности допустимо предположить, что содержание калия в иллите варьирует в узких пределах и его можно рассматривать как приближенную меру количества иллита в глинистой фракции. В этой связи представляет интерес выяснение характера зависимости между бором и калием. На диаграмме (рис. 1) отчетливо видно, что содержание бора убывает с возрастанием содержания оксида калия (иллита) в глинистой фракции. Иными словами, оно определяется не количеством иллита во фракции менее 0.002 мм, а какими-то другими факторами.

Гистограммы, приведенные на рис. 2, отражают распределение содержания бора в отложениях, которые, судя по палеонтологическим данным, формировались в бассейне с соленостью, близкой к нормальной морской, и в опресненной морской среде. Кроме того, бор определялся и в пресноводных отложениях. В них по данным восьми анализов содержится 42-56 г/т бора. Вследствие того что эта выборка не представительна, соответствующая диаграмма не строилась. В солоноватоводных осадках (рис. 2Б) содержание бора варьирует от 56 г/т до 100 г/т, составляя в среднем 77 г/т. Диаграмма одномодальна, и ее максимуму отвечают содержания в интервале 71-80 г/т. Сложный характер имеет распределение бора в осадках, сформировавшихся в нормальной морской среде (рис. 2А): гистограмма бимодальна. Один ее максимум приходится на содержания 91-100 г/т, а второй – 21-30 г/т. Левая половина диаграммы со вторым максимумом отражает результаты определения бора в глинистой фракции межледниковых отложений святоносского разреза. Если эти данные исключить из рассмотрения, то получится довольно стройная картина увеличения количества бора в глинистых частицах по мере перехода от пресноводных осадков к морским. Аналогичные результаты, как отмечалось, получали и другие исследователи. Для выяснения причины аномально низкого содержания бора в морских осадках было проведено рентгеновское изучение глинистых частиц. Его результаты показали, что в глинистой фракции осадков святоносского разреза доминирует триоктаэдрический иллит, в то время как в отложениях других разрезов – иллит диоктаэдрический. Из литературных источников известно, что в коренных породах бор тяготеет к мусковиту (Хардер, 1965 и др.). В нем бора в несколько раз больше, чем в биотите. Не исключено, что и сорбция бора преимущественно осуществляется диоктаэдрическим иллитом, образовавшимся по мусковиту, или же бор более прочно связывается последним. Конечно, высказанное предположение нуждается в экспериментальной проверке.

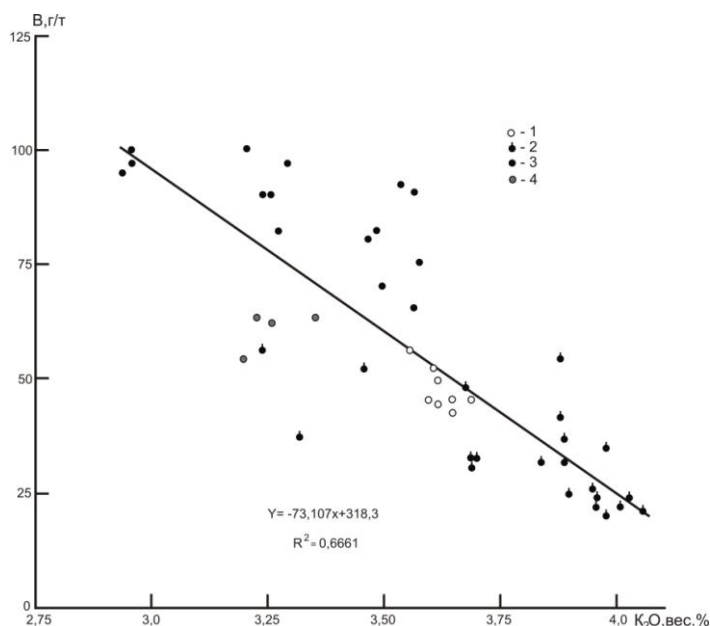


Рис. 1. Соотношение содержаний бора и оксида калия в глинистой фракции четвертичных отложений Кольского полуострова¹: 1 – пресноводные осадки; 2 – морские осадки святоносского разреза, расположенного в кутовой части Святоносского залива; морские (3) и предположительно морские (4) осадки прочих разрезов

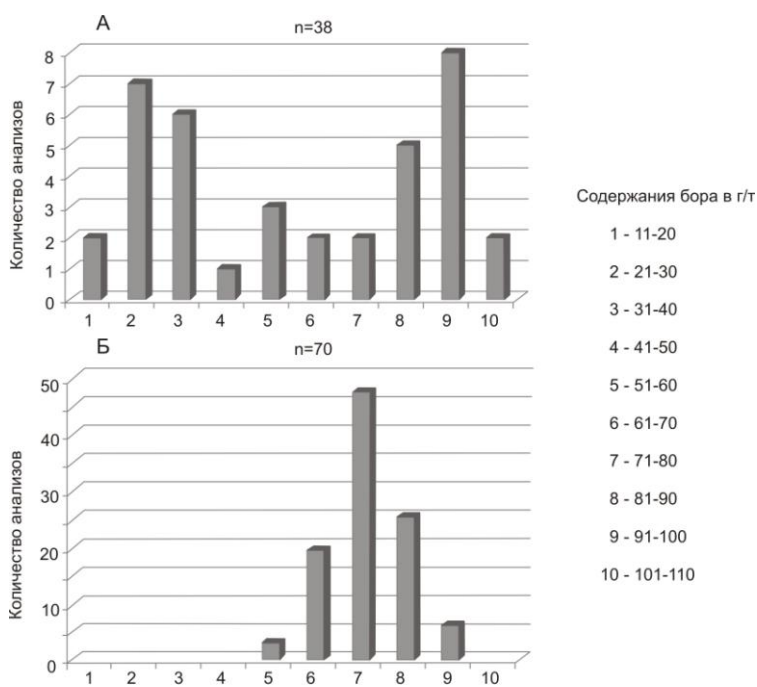


Рис. 2. Гистограммы содержаний бора в морских (А) и солоноватоводных осадках (Б)

В опубликованных работах вопрос о влиянии характера заполнения октаэдрических пустот в решетке иллита на сорбцию бора не обсуждался. Полученные данные позволяют говорить о том, что количество бора, сорбированного триоктаэдрическим иллитом, невелико и не затухивает низкое содержание бора в исходном биотите. Иными словами, первичная неоднородность исходного состава

¹ Все аналитические работы, результаты которых приведены в статье, выполнены в лабораториях Геологического института Кольского филиала АН СССР С.П. Атамановой, А.И. Дубровской, Л.А. Ермоленко, Н.Н. Колесниковым, А.А. Паряз и Е.П. Федотовой.

отражается и в глинистой фракции морских отложений. Из изложенного следует, что при оценке палеосолености по содержанию бора необходимо не только определять минеральный состав глинистой фракции, но и устанавливать соотношение структурных разновидностей иллита.

Еще одним элементом-индикатором палеосолености является литий. М.Л. Кейт и Э.Т. Дегенс (1961) отмечают, что как в пенсильванских глинистых сланцах, так и в современных илистых отложениях морского происхождения в районе Гавайских островов содержание лития выше, чем в соответствующих пресноводных образованиях. На диаграмме "бор – литий", построенной М.Л. Кейтом и А.М. Бистромом, четко выделяются поля морских и пресноводных осадков. Аналогичная диаграмма с данными по четвертичным отложениям Кольского полуострова приведена на рис. 3. Большинство фигуративных точек на ней расположилось в пределах узкой области, вытянутой вдоль оси ординат.

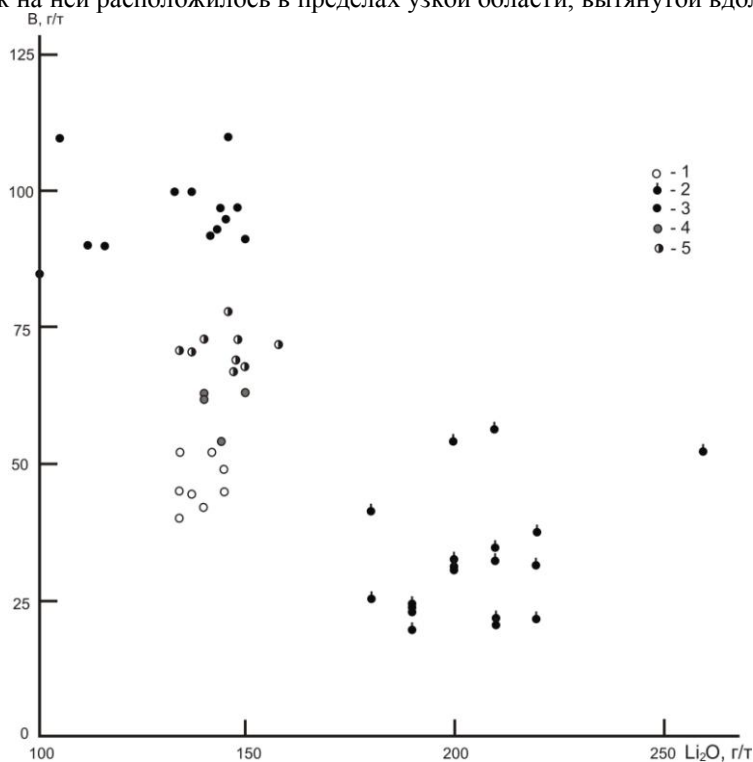


Рис. 3. Соотношение содержаний бора и оксида лития:

5 – опресненные морские осадки, остальные условные обозначения те же, что на рис. 1

Сюда попали точки, отвечающие анализам пресноводных, солоноватоводных, морских и предположительно морских отложений. Причем различия в солености среды осадконакопления отражаются только в содержании бора. Особое место на диаграмме заняли фигуративные точки анализов глинистых фракций морских осадков святоносского разреза. В них при сравнительно небольшом количестве бора содержится значительно больше лития, чем в отложениях других разрезов. Как отмечалось, в глинистой фракции характеризуемых отложений преобладает триоктаэдрический иллит, а в остальных – диоктаэдрический. Из литературных данных (Солодов и др., 1980) известно, что биотиты, по которым развивается триоктаэдрический иллит, содержат больше лития, чем мусковиты. В природе изоморфное замещение литием магния и двухвалентного железа в биотите осуществляется более активно, чем замещение литием алюминия в мусковите. Из изложенного следует, что содержание лития в глинистой фракции изученных отложений зависит не от солености среды осадконакопления, а от минерального состава обломочного материала, поступающего в водоем с континента.

Помимо бора и лития для определения палеосолености используется также рубидий (Дегенс, 1967). Его содержание в морской воде значительно выше, чем в пресной. По кристаллохимическим свойствам рубидий близок к калию. Соответственно, основная масса рубидия сосредоточена в калиевых полевых шпатах и слюдах. В гранито-гнейсах и гранитах Кольского полуострова, являющихся одним из основных поставщиков обломочного материала в морские бассейны, как известно, существует прямая зависимость между содержанием калия и рубидия. Сохраняется она и в глинистой фракции четвертичных отложений, что хорошо видно на приведенной диаграмме (рис. 4).

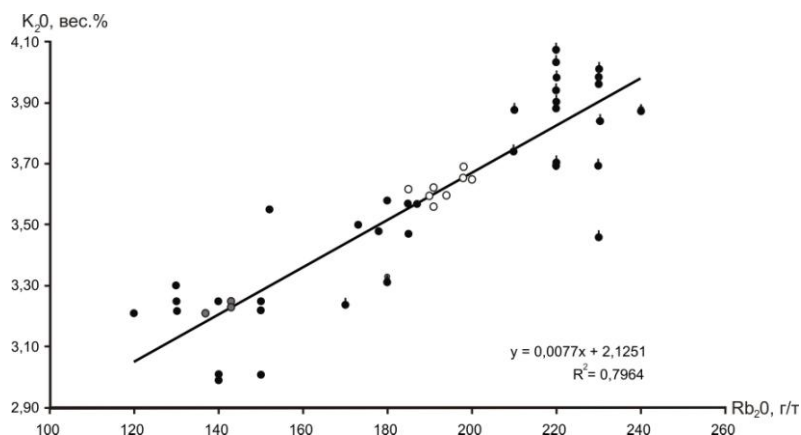


Рис. 4. Соотношение содержаний оксидов калия и рубидия.
Условные обозначения те же, что на рис. 1 и 3

О тесной связи между оксидами свидетельствует высокое значение величины достоверности аппроксимации или индикатора адекватности – R^2 , составляющего 0.7964. Естественно, содержание Rb_2O не может быть использовано для определения палеосолености водоемов, в которых формировались четвертичные осадки региона, поскольку оно прямо зависит от количества иллита в глинистой фракции. Соответственно, калий рубидиевое отношение в глинистой фракции, которое, по данным (Gafford, 1968), отражает палеосоленость, тоже неприменимо для определения палеосолености межледникового и межстадиального водоемов Кольского региона.

Таким образом, почти все известные геохимические показатели палеосолености не дают положительных результатов в субарктическом Кольском регионе. Главной причиной этого является, вероятно, "незрелость" обломочного материала осадков в связи с неблагоприятными климатическими условиями для глубокого выветривания исходных кристаллических пород.

3. Определение палеотемператур водоема

Важным палеогеографическим показателем, помимо палеосолености, является и палеотемпература. Следует отметить, что при всех видах анализов, направленных на установление палеотемператур, необходимо выбирать организмы, обитающие на более или менее одинаковых глубинах, поскольку во всех водоемах температура воды изменяется с глубиной. Причем на больших глубинах колебания температур, связанные с изменением климатических условий, менее значительны, чем на малых. Поэтому остатки глубоководных организмов рационально изучать наиболее чувствительными методами, лучше всего изотопными.

В свете сказанного, достаточно строгой в методическом отношении представляется работа А. Хеллема и Н.Б. Прайса (Hallam, Price, 1968), которые выяснили зависимость содержаний стронция в раковинах *Cardium edule* от средней температуры воды в июле. Названный вид обитает в литорали на глубинах от 0 до 10 м, где температура наиболее чутко реагирует на изменение климатической обстановки. А. Хеллем и Н.Б. Прайс установили, что с увеличением среднеиюльской температуры воды содержание стронция в раковинах убывает. Это хорошо видно на графике, построенном по их данным (рис. 5). Правда, величина достоверности аппроксимации невысока: $R^2 = 0.5345$. Зависимость двух величин определяется следующей формулой: $Y = -0.0087X + 34.303$, где Y – палеотемпература морской воды, а X – содержание стронция в граммах на тонну.

Автором были опробованы отложения межледниковой микулинской (земской) трансгрессии: песчаные осадки качковского разреза, накопившиеся в начальный этап регрессии, и песчаные осадки двух понойских разрезов, сформировавшихся в один из завершающих этапов регрессии. Отметим, что в начале отступления береговой линии уровень моря находился на отметке порядка 130 м, а в один из завершающих этапов регрессии – на отметке порядка 30 м. Качковский разрез расположен в верховьях ручья, впадающего слева в р. Малую Качковку в 2 км к северо-западу от устья, понойские разрезы – на левом берегу р. Поной против села Поной (13а) и на правом берегу реки в 7 км выше указанного села (13в) (Гудина, Евзеров, 1981). Содержания стронция в раковинах из этих разрезов близки между собой. Они составляют в среднем соответственно 2040 г/т при стандартном отклонении 220, 1890 г/т при стандартном отклонении 170 и 1860 г/т при стандартном отклонении 200. Летние температуры воды, рассчитанные по приведенной выше формуле, составили 16.6 °С для начального этапа регрессии и 17.9-

18.1 °С для заключительных этапов регрессии. В настоящее время средние температуры июля мелководий Белого моря у северо-восточного побережья Кольского полуострова составляют около 7 °С. Таким образом, при снижении береговой линии с отметки порядка 130 м (качковский разрез) до абсолютной высоты около 30 м (понойские разрезы) среднеиюльская температура морской воды на мелководье северо-востока и востока Кольского полуострова была выше современной примерно на 10° С. Причем она практически не изменялась на протяжении почти всей регрессии моря, что подтверждается палеонтологическими данными (Гудина, Евзеров, 1981).

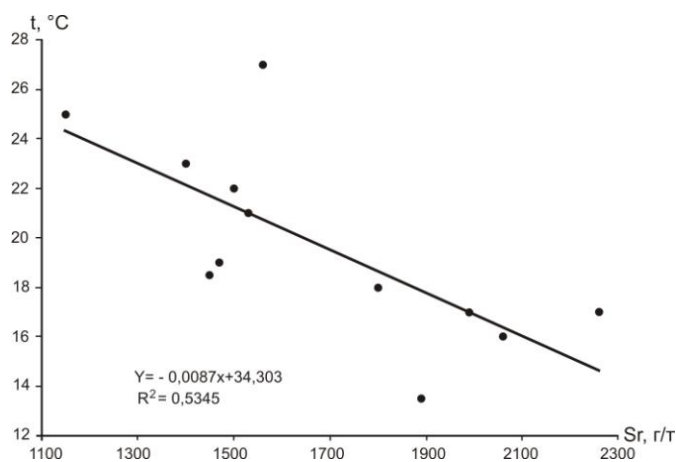


Рис. 5. Соотношение средних температур морской воды в июле и содержаний Sr в раковинах *Cardium edule*

4. Заключение

Изложенный материал позволяет констатировать следующее. В субарктической области, к которой принадлежит Кольский регион, и тем более, очевидно, в арктических областях при формировании четвертичных отложений за счет продуктов неглубокого выветривания кристаллических пород, основные особенности химического состава минералов исходных пород сохраняются даже в глинистой фракции. Это обстоятельство необходимо учитывать при всех видах геохимических исследований минеральных осадков четвертичного периода. Неизбежным следствием "незрелости" глин является невозможность определения палеосолености по ряду геохимических показателей. Только содержания бора могут использоваться для этой цели, но при обязательном разграничении совокупностей осадков с ди- и триоктаэдрическим иллитом.

Полученные по геохимическому показателю оценки летних температур мелководья Белого моря в период микулинского межледниковья практически не изменяются на протяжении регрессии. Их неизменность удовлетворительно согласуется со сделанным ранее заключением по палеонтологическим материалам.

Литература

- Couch E.L., Grim R.E. Boron fixation by illites. *Clay and Clay Minerals*, v. 16, N 3, p. 256-259, 1968.
- Fredericson A.F. Partition coefficients – New tool studying geological problems. *Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol.*, v. 46, N 4, p. 518-528, 1962.
- Fredericson A.F., Reynolds R.C. Geochemical method for determining paleosalinity in clay and clay minerals. *Proc. 8th Natl. Conf. on Clay and Clay Minerals. Pergamon Press*, p. 203-213, 1960.
- Gafford E.L. Determination of paleosalinity by the K/Rb ratio within the clay mineral illite. *Compass of Sigma Gamma Epsilon*, v. 45, N 4, p. 227-233, 1968.
- Hallam A., Price N.B. Environmental and biochemical control of strontium in shells of *Cardium edule*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 32, N 3, p. 319-328, 1968.
- Landergren S. Contribution to the geochemistry of Boron (II). The distribution of boron in some swedish sediments, rocks and iron ores. The boron cycle in the upper lithosphere. *Arkiv for Kemi, Min. Geol.*, v. 19A, N 26, p. 1-31, 1945.
- Landergren S. On the distribution of boron size classes in marine clay sediments. *Geol. For. Stockholm Forhadl.*, v. 80, N 492, p. 104-107, 1958.

- Walcer C.T.** Geochemistry of boron. *Dowden, Hutchinson and Ross Inc., Strousburgh*, 414 p., 1975.
- Грим Р.** Минералогия и практическое использование глин. М., Мир, 512 с., 1967.
- Гудина В.И., Евзеров В.Я.** Стратиграфия и фораминиферы верхнего плейстоцена Кольского полуострова. *Новосибирск, Наука*, 146 с., 1981.
- Дегенс Э.** Геохимия осадочных образований. М., Мир, 300 с., 1967.
- Евзеров В.Я.** Роль древних кор выветривания в формировании антропогенных отложений и связанных с ними месторождений северо-восточной части Балтийского щита. *Литология и полезные ископаемые*, № 1, с. 50-58, 1978.
- Кейт М.Л., Дегенс Э.Т.** Геохимические индикаторы морских и пресноводных осадков. *Геохимические исследования*. М., ИЛ, с. 58-64, 1961.
- Солодов Н.А., Балашов Л.С., Кременецкий А.А.** Геохимия лития, рубидия и цезия. М., Недра, 233 с., 1980.
- Хардер Г.** Геохимия бора. М., Недра, 136 с., 1965.

References

- Couch E.L., Grim R.E.** Boron fixation by illites. *Clay and Clay Minerals*, v. 16, N 3, p. 256-259, 1968.
- Fredericson A.F.** Partition coefficients – New tool studying geological problems. *Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol.*, v. 46, N 4, p. 518-528, 1962.
- Fredericson A.F., Reynolds R.C.** Geochemical method for determining paleosalinity in clay and clay minerals. *Proc. 8th Natl. Conf. on Clay and Clay Minerals*. Pergamon Press, p. 203-213, 1960.
- Gafford E.L.** Determination of paleosalinity by the K/Rb ratio within the clay mineral illite. *Compass of Sigma Gamma Epsilon*, v. 45, N 4, p. 227-233, 1968.
- Hallam A., Price N.B.** Environmental and biochemical control of strontium in shells of *Cardium edule*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 32, N 3, p. 319-328, 1968.
- Landergren S.** Contribution to the geochemistry of Boron (II). The distribution of boron in some swedish sediments, rocks and iron ores. The boron cycle in the upper lithosphere. *Arkiv for Kemi, Min. Geol.*, v. 19A, N 26, p. 1-31, 1945.
- Landergren S.** On the distribution of boron size classes in marine clay sediments. *Geol. For. Stockholm Forhadl.*, v. 80, N 492, p. 104-107, 1958.
- Walcer C.T.** Geochemistry of boron. *Dowden, Hutchinson and Ross Inc., Strousburgh*, 414 p., 1975.
- Grim R.** Mineralogiya i prakticheskoe ispolzovanie glin [Mineralogy and the practical use of clay]. М., Мир, 512 p., 1967.
- Gudina V.I., Evzerov V.Ya.** Stratigrafiya i foraminiferyi verhnego pleystotsena Kolskogo poluostrova [Stratigraphy and foraminifera of the Upper Pleistocene of the Kola Peninsula]. *Novosibirsk, Nauka*, 146 p., 1981.
- Degens E.** Geohimiya osadochnyih obrazovaniy [Geochemistry of sedimentary formations]. М., Мир, 300 p., 1967.
- Evzerov V.Ya.** Rol drevnih kor vyivetrivaniya v formirovaniy antropogenovyih otlozheniy i svyazannyih s nimi mestorozhdeniy severo-vostochnoy chasti Baltiyskogo schita [Role of ancient weathering crusts in the formation of anthropogenic sediments and associated deposits north-eastern part of the Baltic Shield]. *Litologiya i poleznye iskopaemye*, N 1, p. 50-58, 1978.
- Keyt M.L., Degens E.T.** Geohimicheskie indikatoriy morskih i presnovodnyih osadkov [Geochemical indicators of marine and freshwater sediments]. *Geohimicheskie issledovaniya*. М., ИЛ, с. 58-64, 1961.
- Solodov N.A., Balashov L.S., Kremenetskiy A.A.** Geohimiya litiya, rubidiya i tseziya [Geochemistry of lithium, rubidium and cesium]. М., Nedra, 233 p., 1980.
- Harder G.** Geohimiya bora [Geochemistry of boron]. М., Nedra, 136 p., 1965.

Информация об авторе

Евзеров Владимир Яковлевич – Геологический институт КНЦ РАН, д-р геол.-мин. наук, вед. науч. сотрудник; Апатитский филиал МГТУ, профессор кафедры геологии и полезных ископаемых, e-mail: yevzerov@geoksc.apatity.ru

Yevzerov V.Ya. – Geological Institute KSC RAS, Dr of Geol. & Miner. Sci., Leading Researcher; MSTU Apatity Branch, Geology and Minerals Department, Professor, e-mail: yevzerov@geoksc.apatity.ru