

## Електронномикроскопски изследвания на суспендираното вещество от Черно море с приложение на метода на рентгенов микроанализ

Спартак Чочов, Елена Мандова

Геологически институт, БАН, 1113 София

S. Chochov, E. Mandova — *Electron microscope studies of suspended matter of the Black Sea with application of X-ray microanalysis*. Detailed electron microscope studies with application of X-ray microanalysis were done in order to clarify the influence of the composition of suspended matter on the processes of present day sedimentogenesis and particularly its effect on environmental pollution. Over 50 samples from the western halistasis of the Black Sea and from two profiles across the Bulgarian shelf were studied. The data show the complex character of the components which form the floating particles of the suspended matter — terrigenous, biogenic, hemogenic and antropogenic ingredients. The biogenic (commonly over 70%) and terrigenous component dominate. The distribution of floating particles across the shelf is irregular, bipolar with first maximum in the near-shore zone and second — in the buffer longitudinal zone above the shelf edge.

### Въведение

През последните години се засили интересът към суспендираното вещество в Черно море, към процесите на неговото формиране, веществен състав и разпределение. Това предопредели и необходимостта от по-детайлни изследвания на участието му в процесите на съвременната седиментогенеза и влиянието върху заобикалящата ни природна среда (Izdar et al., 1984).

При изучаването на суспендираното вещество важно значение имат изследванията на концентрацията и разпределението на суспендирания материал, на веществения му състав, на ролята на различните източници на подхранване, както и проследяването на процесите на неговото формиране. Поради микроскопичните размери обектът на изследване в по-голямата си част е недостъпен за класическия светлинен микроскоп. Това наложи разработването на методика за електронномикроскопско изучаване на суспендираното вещество. За да се решат обаче посочените по-горе проблеми, в процеса на изучаването на суспендираното вещество е необходимо освен морфологията да се анализира и химичният състав на частиците, тъй като само по този начин може да се разграничи биогенната от абиогенната компонента и да се определят носителите на различните елементи (Чочов и др., 1989).

С настоящата работа ние се стремим да покажем възможностите на метода, основан на комбинираното използване на сканиращ електронен микроскоп (СЕМ) с приложение на метода на рентгеновия микроанализ (РМА), който се явява основен метод при изучаването на веществения състав на суспендираното вещество, като илюстрираме това с примери върху материал на плаващи наноси от Черно море.

## Материал и методика

В изследването е използван материалът, отфилтриран по време на българо-съветската експедиция „Евпатория“ през 1984 г. в западната черноморска халистаза и по време на българската експедиция на кораба на хидрографната служба „Адмирал Орманов“ през 1985 г. по два опорни галса през Българския черноморски шелф (при нос Калиакра и при устието на р. Резовска). Пробите са опробвани с механичен 20 l батометър собствена конструкция, изготвен от неръждаема стомана, и са отфилтрирани върху целулозни ултрафилтри на фирмата „Sartorius“ с размери на порите 0,45  $\mu\text{m}$ . С помощта на СЕМ и РМА са анализирани над 36 проби от повърхностния слой вода на западната халистаза, от повърхността и придънния слой вода по два опорни галса през Българския черноморски шелф. Методиката е аналогична на подробно описаната в работата на Чочов и др. (1989), като в някои отношения сме използвали опита на Висауе & Олсен (1975). Накратко ще се спрем на някои от по-важните моменти на тази методика. Измитите с по 3 l дестилирана вода и подсушени ултрафилтри се монтират върху прободържател, след което се покриват с въглерод. Пробите се преглеждат обстойно на увеличение 700—1000 пъти по „браздовия“ способ с електронен микроскоп JEOL T-300. Едновременно се извършва и рентгенов микроанализ с приставка на фирмата LINK. Използуваната програма ZAF P/b позволява полуколичествено да се определят процентните съдържания на елементите в обекта с неравна повърхност. Впоследствие натрупаните данни се систематизират, като се определя съотношението на органичната компонента към неорганичната.

Отделните носители на елементи се характеризират морфоложки и се извежда тяхната роля в общия баланс на веществения състав на изучаваната проба.

## Веществен състав на суспендираното вещество и характеристика на различните типове носители на елементи

Извършените изследвания показват извънредно разнообразния веществен състав на суспендираното вещество. В различните проби от различните региони на басейна в различно време на годината присъствуват или изчезват цели групи организми, като карбонатните скелети на коколитофоридите, а понякога и диатомеи, което предизвиква резки флуктуации в отношението органична — неорганична компонента и изобщо на веществения състав на плаващите наноси. От друга страна, в зависимост от хидрологичния режим (зимно-пролетен хидроложки максимум и летно-есенен минимум), от съществуващите в момента, както и от предхождащите опробването климатични условия (посока и сила на вятъра, вълнение, преобладаващи течения, температура на водата и др.) ролята на различните източници на подхранване със суспендиран материал, респ. на различните съставки, формиращи суспендираното вещество, е различна.

Изследванията на Тамбиев (1977), извършени главно със СЕМ върху материал от полигони над Дунавския каньон и пред Анатолийския бряг, както и нашите (Чочов, Мандова, 1989) и тези, включени в настоящата работа, показваха следното. По своя произход суспендираното вещество се състои от теригенна, биогенна, хемогенна и антропогенна съставка. Най-често в природата частиците суспендиран материал са смес от тези съставки, групирани под формата на флокули или пелети.

**Теригенна съставка.** Състои се от отделни зърна кварц, карбонати (калцит, магнезиален калцит, доломит, сидерит), магнетит, калиев фелдшпат, слюда, глинести минерали, фрагменти от по-стари магмени, метаморфни или седиментни скали. Размерите на преобладаващата част на зърната са около 10  $\mu\text{m}$ , но често се срещат и такива с размери до 20—40  $\mu\text{m}$  (табл. I). В нормалния случай зърната са непроменени до слабо заоблени. В повърхностния слой вода понякога изобилствуват железните хидроокиси. В плаващите наноси на р. Дунав преобладават кварцът, в подчинени количества слюдата, глинестите и карбонатните минерали.

За отбелязване е, че теригенната съставка преобладава понякога в акваторията на Българския черноморски шелф, в обхвата на южното (Дяволското) течение (Ч о ч о в, К а р а и в а н о в а, 1989). Показано бе (С h o c h o v, M a n d o v a, 1989), че в дълбочина нейното присъствие се увеличава. Напротив на шелфа, в разпределението на теригенната съставка през летния хидроложки минимум е отбелязана биполярна закономерност с първи максимум в прибрежната зона и втори максимум в буферната зона, образувана от взаимодействието на периферията на западното халистично повърхностно течение и южното (Дяволското) шелфово течение. Тази буферна зона, разположена над рѳба на шелфа, в случая играе ролята на литодинамична бариера (капан) за постъпващия чрез процесите на байпасинг теригенен материал (С h o c h o v, M a n d o v a, 1989).

*Биогенна съставка.* Противно на предварителните ни очаквания с настоящите изследвания ние установихме, че биогенната съставка играе съществена роля за формирането на суспендираното вещество. Различни организмови представители се срещат във всички проби както от повърхностния слой вода от западната халистаза, така и в дълбочина по двата изучени разреза през Българския шелф (табл. II). Сред организмовите групи коколитофоридите и диатомеите имат най-важно значение за процесите на формиране и разпределение на суспендираното вещество. Характерна особеност за коколитофоридите е тяхното експлозивно размножение, обхващащо къс интервал от време (няколко седмици), върху почти цялата площ на западната халистаза (Ч о ч о в, К а р а и в а н о в а, 1989). Карбонатните скелети се срещат като цели кокосфери, като „разсипани“ отделни индивиди, а понякога се наблюдават и образувания от фрагменти, наподобяващи коколитова брекча. Диатомеевите водорасли играят важна роля за образуването на плаващите наноси на р. Дунав, както и на тези от северозападната част на Черно море и от Българския черноморски шелф. Видовото им разнообразие е огромно и недобре изучено. Размерите им достигат до 30—40  $\mu\text{m}$ . В своето развитие в зависимост от климатичните условия, а напоследък и в резултат от постъпващите чрез р. Дунав в Черно море големи количества нитрати и фосфати диатомеите по няколко пъти в годината експлозивно се размножават и образуват т. нар. цѳтежи на морската вода. Милиони екзѳмпляри се устремяват в струите на южното течение, което силно деформира съотношението органична/неорганична съставка в суспендираното вещество, транспортирано от него в южна посока.

За отбелязване е, че досега ние не сме установили характерните за р. Дунав родове диатомеи в суспендираното вещество в северозападната част на Черно море, което предполага тяхното утаяване в дѳлтата на реката или избирателното им разтваряне.

*Хемогенна съставка.* Хемогенната съставка включва минерални образувания, формиращи в р. Дунав, в геохимичната бариерна зона река — море, и такива, образувани в буферната зона между циклоналното течение и южното (Дяволското) шелфово течение (табл. III).

Железните хидроокиси се срещат както в плаващите наноси на р. Дунав, така и в обхвата на другите две зони. Това е най-често срещаният хемогенен компонент, който е почти повсеместен. Интерес предизвиква неговото установяване и в дълбоките нива на буферната зона, където той вероятно се образува в резултат на окисляването на постъпващите посредством процесите на апуелинг дълбочинни сероводородни води, богати на желязо и манган.

Находки от фрамбоидален пирит са изследвани от Т а м б и е в (1987). В нашата работа ние не установихме фрамбоидален пирит, но попаднахме на отделни кристали, в които чрез рентгенов микроанализ се установи наличието на желязо и сяра.

За разлика от теригенния калцит с континентален произход в акваторията на Западнoчерноморския басейн и най-вече в Българския шелф ние установихме иглест калцит, жаргонно наречен „мѳхест“ калцит, образуван в бариерната зона река — море. Аналогичен по генезис хемогенен калцит е често срещан в Каспийско море (Х р у с т а л е в, 1982).

Освен тези минерали в изследваните препарати многократно установихме запазени дребни кристалчета от гипс. Поради малкото на брой изучени проби от р. Дунав (само 2 броя), където ние не го установихме, сме склонни да предположим или хомогенен произход, или т. нар. лабораторен произход (образуване на гипса след отфилтруването на материала върху ултрафилтрите по време на тяхното съхранение). Аналогичен случай, отнасящ се до образуване на гипс в лабораторни условия в съвременните утайки на Черно море, подробно е описан от С h o s h o v (1987).

*Антропогенна съставка.* През последните години в литературата все по-често се публикуват данни за нарастващата роля на антропогенния фактор. Акваторията на р. Дунав и Черно море не е изключение от този общ процес на замърсяване на околната среда. По време на нашите изследвания ние установихме в суспендираното вещество от Черноморския басейн единични находки от олово, алуминий, титан и сферични образувания пепел с аерозолен произход. Алуминият вероятно е продукт на металургичната промишленост. Установеният алуминий е с плочест хабитус. Намерените сферични образувания от силиций и алуминий вероятно са подобни на тези, вече съобщени в литературата за суспендираното вещество в Саргасово и Черно море (D e i s e r e t. a l., 1983).

Част от титановите частици, наблюдавани от нас в акваторията на Черно море, вероятно също имат антропогенен произход, резултат от изхвърлянето на киселинни феро-титанови материали. Вероятно аналогичен е и произходът на установения от нас апатит (табл. IV).

*Агрегати, флокули, фекални пелети.* Характерна особеност на суспендираното вещество, изтъкната и от други автори, е групирането на различните съставки, при което се образуват ясно изразени агрегати, флокули или пелети. Съществена роля при тях играе органичното вещество, което е най-често свързващата маса между отделните зърна. Размерите на отделни флокули могат да достигнат до 40—50  $\mu\text{m}$ , което изменя по същество много от нашите разбирания за процесите на съвременната седиментогенеза (табл. III, 3).

Характерен пример за това са изследванията на I z d a r e t a l., (1984), които показваха, че такива флокули или пелети могат да потъват до 100 и повече метра дневно. Важна особеност е, че в суспендираното вещество от изучаваната акватория количеството на флокулите и пелетите може да достигне до 40%, т. е. това е широкомащабен процес, който има определящо значение в съвременното утайконатрупване в басейна на Черно море.

В заключение трябва да се отбележи необходимостта от по-детайлна работа с материал, отразяващ не само моментното състояние на плаващите наноси в различни части на акваторията на Черно море, какъвто сега представяме, но и такъв, получен в седиментоложки капани, събиращи представителни проби за по-дълги интервали от време — например седмици и месеци. Комбинираното използване на двата метода ще позволи с по-голяма точност да се изучат не само качествените, но и количествените аспекти на разпределението на плаващите наноси във времето и пространството.

Настоящата работа е финансирана и извършена в съответствие с договор № 867/88 с МКНП — Наука.

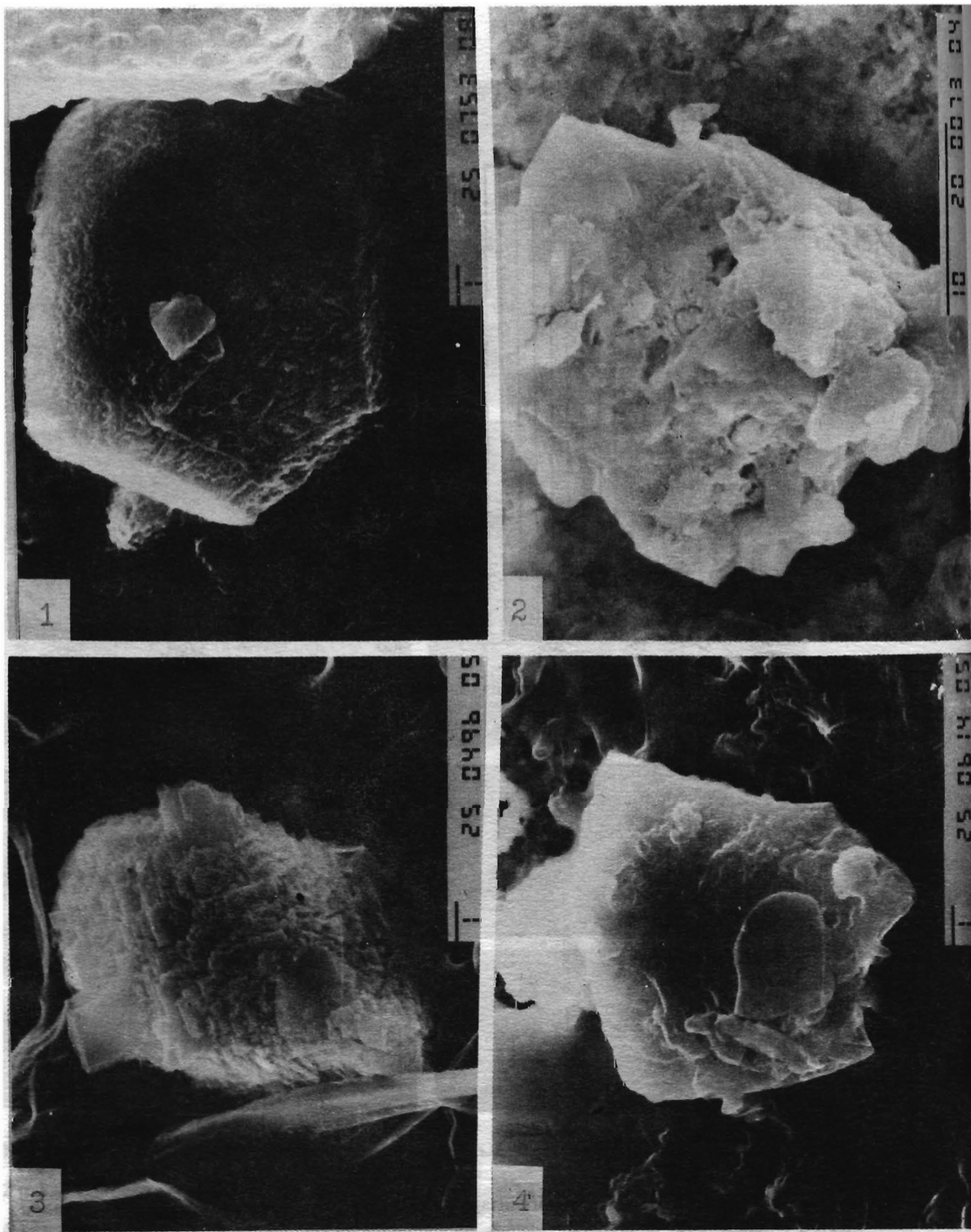
## Л и т е р а т у р а

- Т а м б и е в, С. В. 1987. Електронно-микроскопическое исследование взвешенного вещества и его концентрации в водах западной части Черного моря. — В: *Литология и геохимия осадкообразования в приустьевых районах западной части Черного моря.* М., АН СССР, 43—57.
- Х р у с т а л е в, Ю. П. 1982. Особенности седиментогенеза в области влияния речного стока. — В: *Лавинная седиментация в океане.* Ростов-на-Дону, Изд. Рост. у-та, 59—71.
- Ч о ч о в, С., Е. К а р а и в а н о в а. 1989. Распределение и содержания Si, Al, Fe, K, Ti, Ca, Mn, S во взвешенном слое воды западной галистазы Черного моря. — В: *Геохимия литогенеза в условиях сероводородного заражения (Черное море).* Новосибирск, Наука

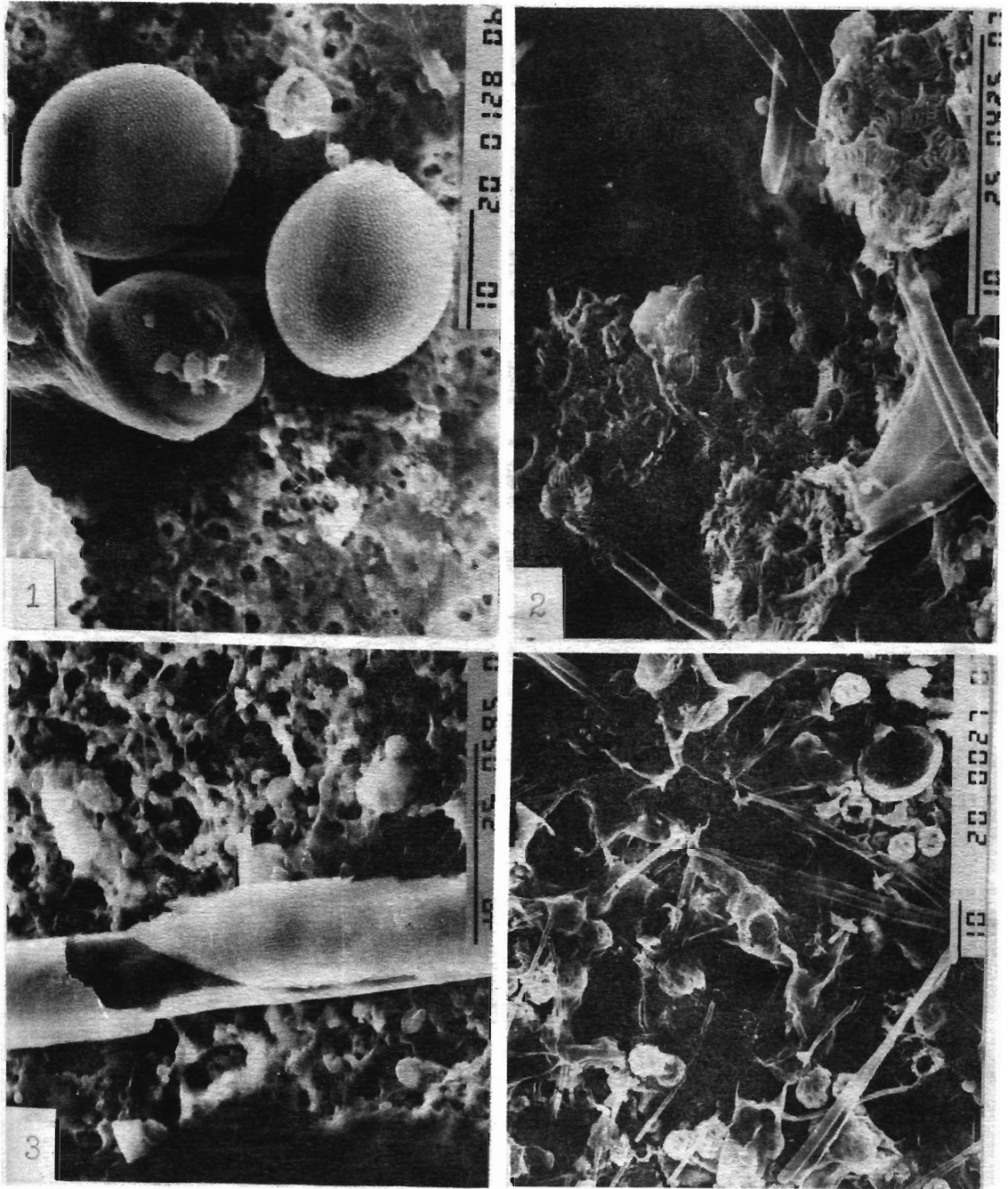
- Чочов, С., Е. Мандова, Е. Караиванова, Х. Нейков, Вл. Евстатиев. 1989. Методика опробования и изучения взвесей на ультрафильтрах. — *Палеонт., стратигр. и литол.*, 27, 85—100.
- Biscaue, P. E., C. R. Olsen. 1975. Suspended particulate matter concentrations and compositions in the New York Bight. — *Limnology and Oceanography*, 4.
- Чочов, С. 1987. Black Sea gypsum and bassanite in Holocene mud samples formed after they were sampled. — *C. R. Acad. bulg. Sci.*, 40, 9, 89—92.
- Чочов, С., Е. Мандова. 1989. Quantitative distribution of suspended matter and of some of its constituent elements along two profiles across the Bulgarian Black Sea shelf. — *C. R. Acad. bulg. Sci.*, 42, 4, 79—82.
- Deuser, W. G., K. Emeis, V. Itteccot, T. Degens, 1983. Fly-ash particles intercepted in the deep Sargasso Sea. — *Nature*, 305, 216—218.
- Izdar, E., T. Konuk, S. Honjo, V. Asper, S. Mangani, E. T. Degens, V. Itteccot, S. Kempe. 1984. First data on sediment trap experiment in Black Sea deep water. — *Naturwissenschaften*, 71.

(Постъпила на 29. XI. 1989 г.)

ТАБЛИЦА I



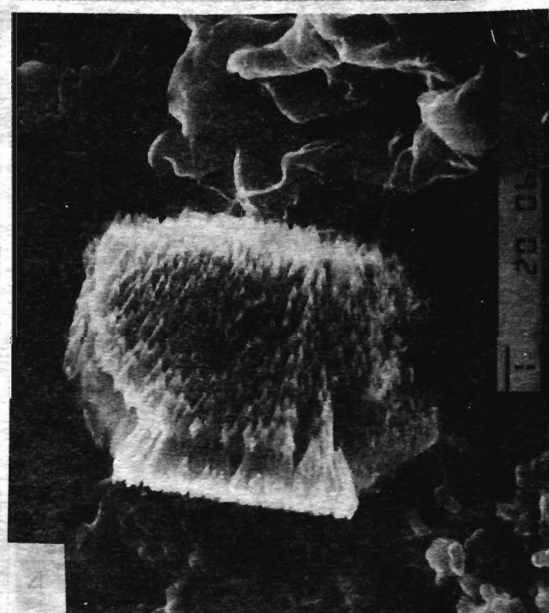
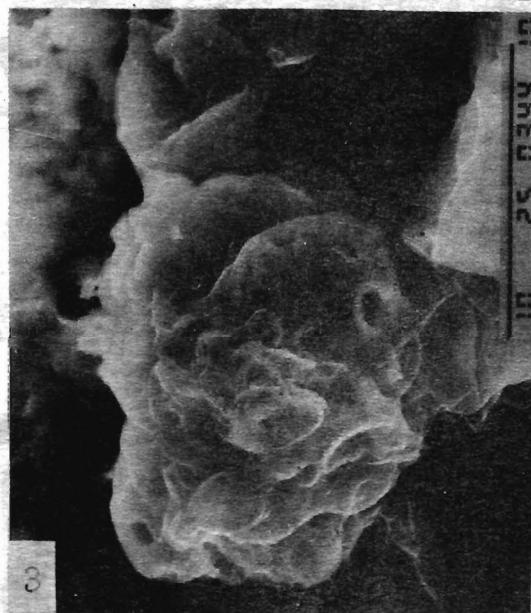
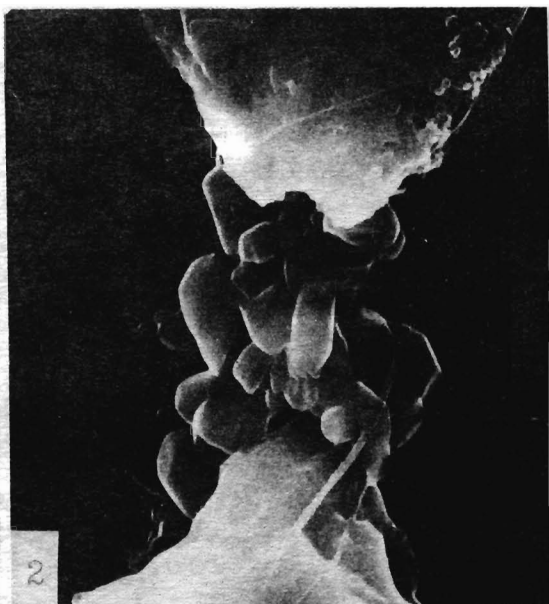
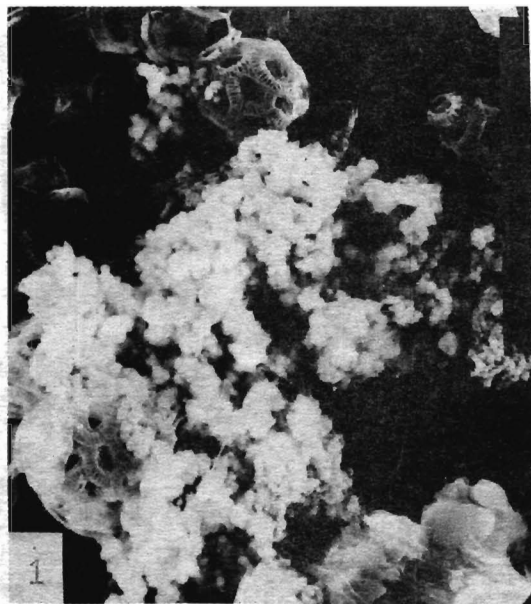
Теригенна съставка на суспендираното вещество  
1. Калцит с континентален, вероятно жилин произход  
2. Доломит  
3. Калцит  
4. Сидерит



Органогенна съставка на суспендираното вещество

1. Спори
2. Кокосфери с различна степен на запазеност
3. Дятомея
4. Струпвания на силициеви и карбонатни скелети на организми от повърхностните слоеве води на централните части на западната халистаза на Черно море

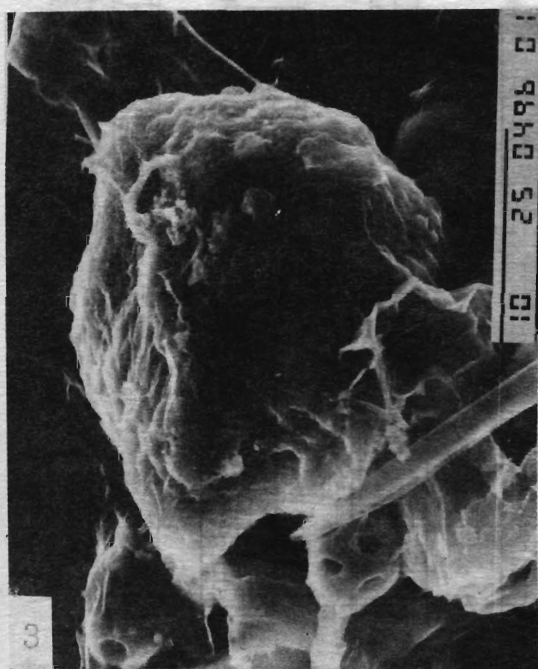
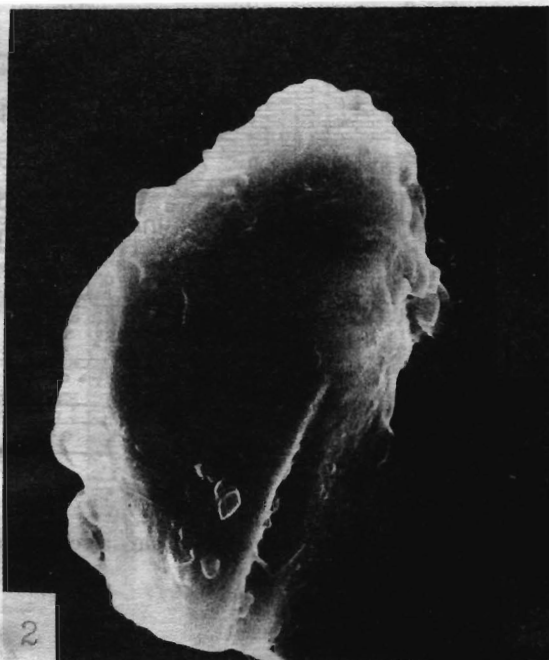
ТАБЛИЦА Ш



Хомогенна съставка на суспендираното вещество  
1. Железни хидроокси  
2. Гипсови кристалчета  
3. Органогенна флокула, включваща кокосфера  
4. Хомогенен „мъхест“ калцит



ТАБЛИЦА IV



Антропогенна съставка на суспендираното вещество  
1. Сферично образуване от типа flu—ash частици  
2. Апатит  
3. Титансъдържаща частица  
4. Алуминий