

ГЕОЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

УДК 551.352(471.26)

БИОГЕННЫЕ КОМПОНЕНТЫ В ОСАДКАХ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ*

Е.М. Емельянов

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, 236022, Калининград, просп. Мира, 1, Россия

В 1511 пробах осадков (0—5 см) Балтийского моря изучены содержания биогенных компонентов. Составлены карты их распределения. В осадках содержится до 13.03 % C_{org} , ≤ 1.33 % N, ≤ 9.0 % SiO_{2am} , обычно ≤ 5.0 % $CaCO_3$, ≤ 1.45 % P. Максимальные и повышенные количества компонентов приурочены к впадинам моря, т.е. они скапливаются там же, где и илы: чем больше в осадках фракции < 0.01 мм, тем выше содержания компонентов. Выявлены четыре фациальных типа углеродистых илов, проработавших будущих сланцев: 1) мелководные сапропелево-известковые илы мелководных лагун; 2) углеродистые илы относительно мелководного Финского залива; 3) углеродистые илы открытого моря средних глубин и 4) микрослоистые углеродистые металлоносные илы. Последний тип илов сильно обогащен марганцем, а также рудными микроэлементами. Это указывает на их формирование в изменчиво-восстановительной обстановке. По составу илы Балтийского моря очень схожи с нефтегазоносными аргиллитами баженовской свиты Западной Сибири и с древними черными сланцами.

Углеродистые илы, азот, кремнезем, карбонаты, фосфор, сланцы, Балтийское море.

BIOGENIC COMPONENTS OF THE BALTIC SEA SEDIMENTS

E.M. Emelyanov

The contents of biogenic components in 1511 samples of the Baltic Sea sediments (depth range 0–5 cm) are studied, and maps of their distribution are compiled. The sediments contain ≤ 13.03 % C_{org} , ≤ 1.33 % N, ≤ 9.0 % SiO_{2am} , ≤ 5.0 % $CaCO_3$, and ≤ 1.45 % P. The maximum and elevated contents of components are found in the mud of the sea deeps. The more fraction < 0.01 mm the sediments contain, the higher are the contents of components. Four facies types of carbonaceous mud, precursors of shales, have been recognized: (1) shallow-water (lagoon) lime sapropel, (2) carbonaceous mud of the shallow-water Gulf of Finland, (3) carbonaceous mud of the middle-depth Baltic Sea, and (4) laminated carbonaceous metal-bearing mud. The latter type of mud is strongly enriched in manganese and ore-forming trace elements, which points to its formation in the stagnant environment. In composition the Baltic Sea mud is similar to petroliferous mudstones of the Bazhenov Formation in West Siberia and to ancient black shales.

Carbonaceous mud, nitrogen, silica, carbonates, phosphorus, shales, Baltic Sea

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающая потребность в энергоносителях вынуждает многие страны искать нестандартные источники энергии. В последние годы одним из таких источников является сланцевый газ. В разных странах ведутся активные поиски сланцев с тем, чтобы иметь собственные источники энергии. В каких фациях и каким образом накапливаются углеродистые донные осадки — современные аналоги сланцев? Все ли они имеют одинаковый состав? Эти вопросы автор решает на примере впадин и лагун шельфового Балтийского моря и его Куршского залива (лагуны).

Балтийское море находится в Северной Европе в полосе умеренно-гумидного климата. Средняя глубина моря около 40 м, глубина отдельных впадин 105—248 м. Лишь в узкой желобовидной Ландсортской впадине (рис. 1) глубина достигает 459 м.

Геология Балтийского моря рассмотрена в сводных работах [Гуделис, Емельянов, 1976; Emelyanov, 1995]. Накопление здесь углеродистых илов происходит во впадинах моря и в его лагунах. Эти илы описаны многими исследователями, опубликованы также карты распределения органического углерода (C_{org}) в Балтийском море [Блажчишин, Емельянов, 1977; Emelyanov, 1995, 2012; Leipe et al., 2010].

* Статья планировалась к публикации в спецномере, посвященном 80-летию академика А.Э. Конторовича.

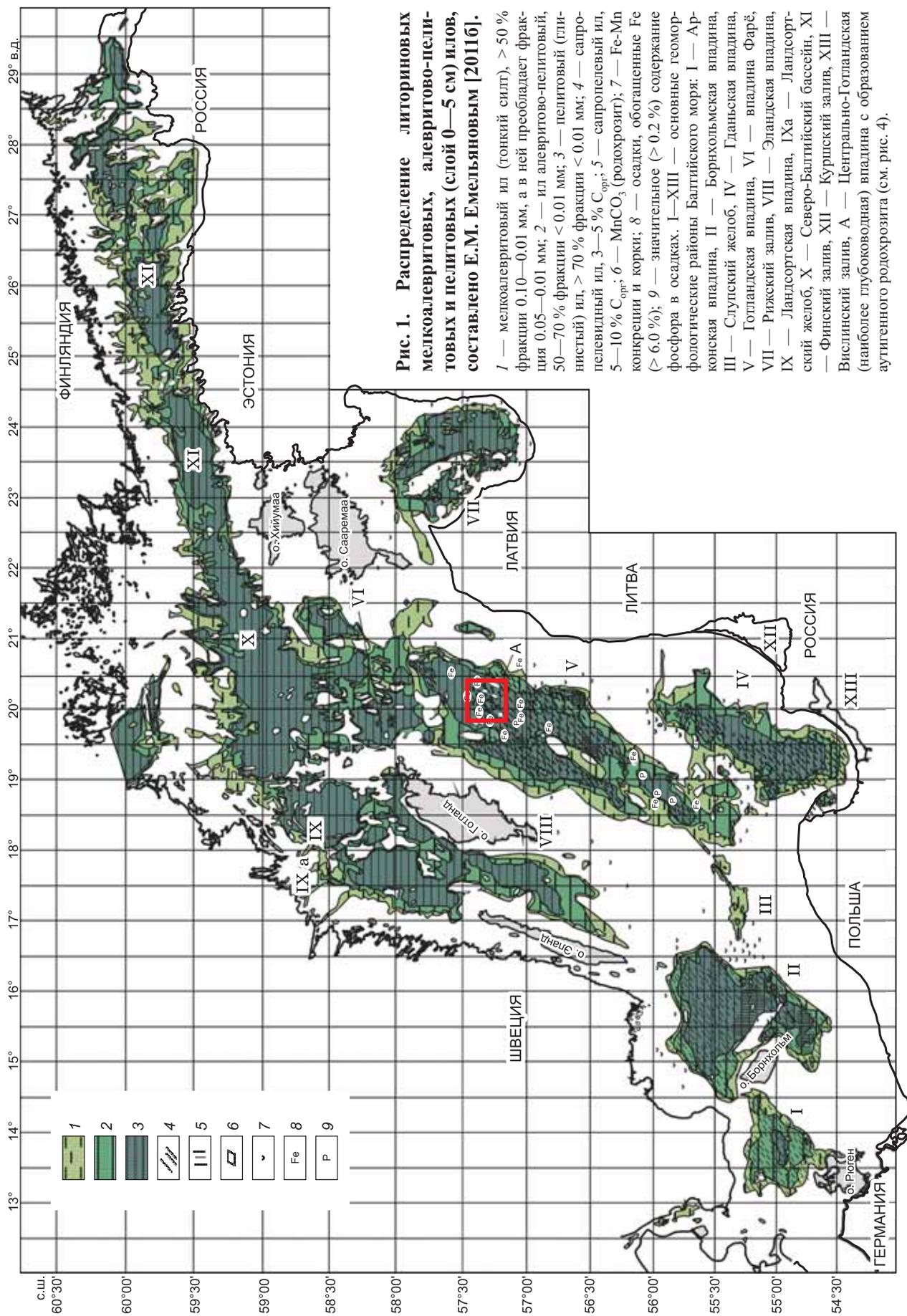


Рис. 1. Распределение литориновых мелкоалевритовых, алевропитово-пелитовых и пелитовых (слой 0—5 см) илов, составлено Е.М. Емельяновым [2011б].

1 — мелкоалевритовый ил (тонкий сilt), > 50 % фракции 0.10—0.01 мм, а в ней преобладает фракция 0.05—0.01 мм; 2 — ил алевропитово-пелитовый, 50—70 % фракции < 0.01 мм; 3 — пелитовый (глинистый) ил, > 70 % фракции < 0.01 мм; 4 — сапропелитовый ил, 3—5 % $C_{орг}$; 5 — сапропелитовый ил, 5—10 % $C_{орг}$; 6 — $MnCO_3$ (родохрозит); 7 — Fe-Mn конкреции и корки; 8 — осадки, обогащенные Fe (> 6.0 %); 9 — значительное (> 0.2 %) содержание фосфора в осадках. I—XIII — основные геоморфологические районы Балтийского моря: I — Арконская впадина, II — Борнхольмская впадина, III — Слупский желоб, IV — Гданьская впадина, V — Готландская впадина, VI — впадина Фарё, VII — Рижский залив, VIII — Эландская впадина, IX — Ландсортская впадина, IXa — Ландсортский желоб, X — Северо-Балтийский бассейн, XI — Финский залив, XII — Куршский залив, XIII — Вислинский залив, А — Центрально-Готландская (наиболее глубоководная) впадина с образованием аутигенного родохрозита (см. рис. 4).

В данной статье автор представляет уточненную карту распределения содержаний $> 1.0\%$ $C_{орг}$, а также карты и схемы распределения в современных осадках Балтийского моря других биогенных компонентов и элементов — азота (N), биогенного опала ($SiO_{2ам}$), карбоната кальция ($CaCO_3$) и фосфора (P).

Материалом для статьи послужили 1511 проб верхнего слоя (0—3; 0—5 см) донных осадков из базы данных Атлантического отделения ИО РАН (г. Калининград), а также карта донных осадков Балтийского моря [Емельянов и др., 2011]. Методы сбора и анализа материалов были описаны в отдельной работе [Emelyanov et al., 2002; Emelyanov, 2002].

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ $C_{орг}$, N, $SiO_{2ам}$, $CaCO_3$ И P В ОСАДКАХ

Органический углерод. В верхнем слое осадков (0—5 см) Балтийского моря найдено до 13.03 % $C_{орг}$, а в прослоях илов с торфом (Куршский залив) — до 16.7 % $C_{орг}$. В Балтийском море поле илов с содержаниями более 1.0 % $C_{орг}$ приурочено к впадинам и к лагунам (рис. 2). Ареалы повышенных ($> 1.0\%$) содержаний $C_{орг}$ в осадках практически совпадают с ареалами распространения илов (см. рис. 1), что характерно для черных сланцев. Илы с содержаниями $C_{орг} > 5.0\%$ в Балтийском море занимают совсем небольшие участки дна.

Распределение средних содержаний $C_{орг}$ в разных гранулометрических типах осадков в целом в Балтийском море подчиняется правилу пелитовой фракции [Емельянов, 1982]: чем больше в осадках пелита (фракции < 0.01 мм), тем выше в них содержание $C_{орг}$ (табл. 1).

В осадках мелководного Куршского залива (глубины до 6 м), которые представлены в основном мелкоалевритовыми илами, содержится 3.0—7.1 % $C_{орг}$ (см. рис. 2). В Куршском заливе наблюдается

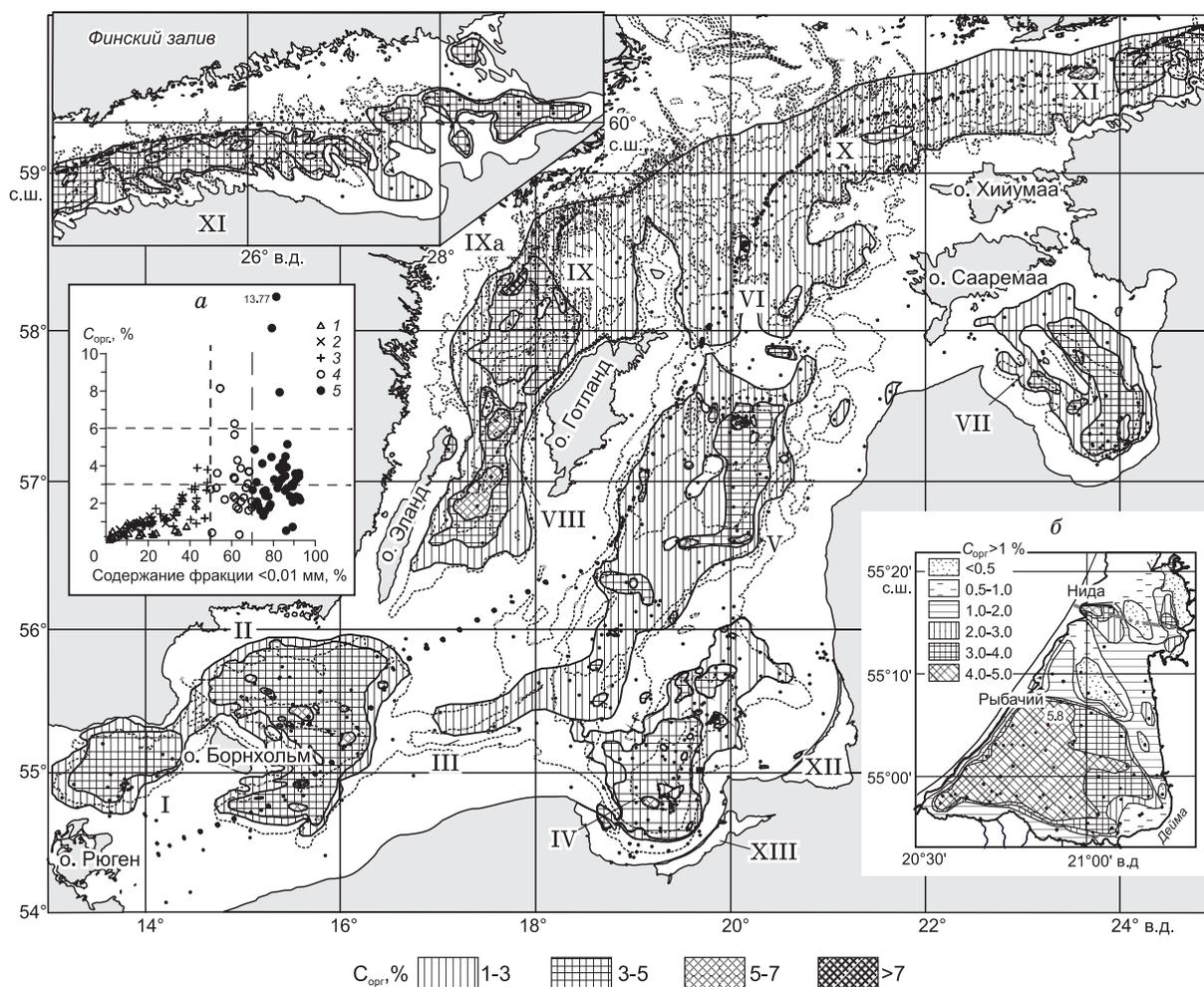


Рис. 2. Распределение содержаний больше 1 % органического углерода в верхнем слое (0—5 см) донных осадков Балтийского моря.

На врезках: *a* — распределение $C_{орг}$ в верхнем слое осадков Готландского бассейна в зависимости от содержания в них фракции < 0.01 мм: 1 — пески; 2 — крупные алевриты; 3 — мелкоалевритовые илы; 4 — алевритопелитовые илы; 5 — пелитовые илы; *б* — распределение содержаний $C_{орг}$ в верхнем слое (0—5 см) осадков Куршского залива. I—XIII — см. на рис. 1.

Таблица 1. Пределы колебаний и средние содержания фракции <0.01 мм, биогенных компонентов и элементов в разных типах верхнего слоя (0—5 см) донных осадков Балтийского моря

Значение	%													10 ⁻⁴ %															
	Фракция <0,01 мм	CaCO ₃ (по Са)	MgCO ₃ (по Mg)	C _{орг}	SiO ₂ ам	SiO ₂ завл	Al	Fe	Mn	Ti	N	Ca	Mg	P*	K	Na	Rb	Li	Cu	Zn	Cr	Ni	Co	Pb	As	Cd	Hg	Sn	
Гравий																													
Мин.	0.30	Не опр.	1.19	0.11	Не опр.	75.00	4.60	2.35	0.02	0.14	Не опр.	0.94	0.34	0.06	2.44	1.86	108	3	10	40	34	37	19	16	7	0.25	0.01	2.80	
Макс.	2.60	»	1.68	0.11	»	77.00	5.80	2.72	0.04	0.16	»	1.10	0.48	0.12	2.80	2.10	120	10	59	85	106	46	46	16	7	0.25	0.01	2.80	
Среднее	1.45	»	1.44	0.11	»	76.00	5.20	2.62	0.02	0.15	»	1.02	0.41	0.09	2.62	1.98	114	7	26	56	61	43	29	16	7	0.25	0.01	2.80	
Пески																													
Мин.	0.40	0.36	0.18	0.04	0.51	49.00	2.40	0.42	0.01	0.04	0.03	0.26	0.05	0.02	1.00	0.23	44	2	6	10	4	6	5	4	1	0.10	0.01	1.00	
Макс.	38.60	1.30	9.24	1.51	2.21	92.00	9.10	4.82	0.40	0.47	0.28	4.37	2.64	0.15	3.54	2.11	166	28	43	134	94	78	44	56	21	0.30	0.05	3.00	
Среднее	12.61	0.81	1.86	0.30	1.11	74.73	4.61	1.33	0.04	0.17	0.14	1.04	0.53	0.05	1.63	1.08	88	10	14	39	37	32	20	13	8	0.16	0.02	2.39	
Крупные алевриты																													
Мин.	2.70	0.09	1.96	0.05	0.62	55.00	3.41	0.45	0.01	0.09	0.25	0.38	0.56	0.03	1.44	0.60	8	21	7	20	14	6	6	3	1	0.10	0.01	1.00	
Макс.	47.10	11.26	4.83	3.14	1.75	64.00	8.72	4.10	0.07	0.55	0.25	3.64	1.38	0.13	3.54	1.55	165	66	32	136	88	90	50	24	13	0.40	0.12	3.80	
Среднее	16.86	3.61	3.33	0.83	1.15	59.25	6.41	1.64	0.02	0.24	0.25	1.44	0.95	0.05	2.10	1.09	97	34	18	56	39	30	25	10	5	0.19	0.05	2.06	
Мелкоалевритовые илы																													
Мин.	13.70	0.37	1.89	0.32	0.34	но	4.40	0.92	0.01	0.18	но	0.39	0.54	0.03	1.26	0.61	25	15	8	25	15	16	8	5	1	0.10	0.01	1.80	
Макс.	48.70	18.70	4.10	3.88	2.21	но	5.83	5.39	0.05	0.55	но	2.80	1.17	0.10	3.49	1.70	332	66	840	204	119	110	84	16	32	0.40	0.12	4.30	
Среднее	31.98	4.58	3.15	1.64	1.27	но	5.12	2.23	0.03	0.38	но	1.15	0.90	0.06	2.21	1.20	131	41	46	70	51	41	27	9	7	0.16	0.03	2.91	
Алевритопелитовые илы																													
Мин.	36.70	0.16	2.21	0.31	1.09	44.00	6.70	2.30	0.01	0.17	0.27	0.40	0.63	0.04	1.53	0.76	9	10	18	34	30	21	6	5	1	0.10	0.01	3.00	
Макс.	69.90	18.01	6.79	8.13	3.28	66.00	9.00	6.60	4.91	0.57	0.70	30.00	1.94	0.16	4.00	4.86	280	59	730	245	128	110	134	33	42	0.70	0.11	5.80	
Среднее	60.43	4.76	4.90	2.82	1.83	53.73	7.77	3.96	0.17	0.39	0.61	2.18	1.40	0.08	2.61	1.91	117	39	58	137	84	61	37	16	9	0.29	0.06	3.89	
Пелитовые илы																													
Мин.	70.30	0.11	2.03	0.27	0.68	44.30	6.55	0.38	0.01	0.20	0.03	0.34	0.58	0.04	1.50	0.64	8	12	16	50	36	20	7	7	3	0.20	0.01	3.70	
Макс.	96.80	19.01	10.50	13.03	5.52	63.00	10.30	6.41	3.50	0.64	0.92	2.26	3.00	0.21	3.92	6.30	372	78	476	340	252	255	96	70	24	1.00	0.13	6.30	
Среднее	82.79	5.47	5.25	3.38	2.27	50.10	8.16	4.60	0.32	0.44	0.47	0.87	1.50	0.09	2.75	2.06	151	47	60	161	97	74	36	30	9	0.51	0.07	4.51	

Примечание. Не опр. — не определялось.

* При расчете данных этой таблицы пробы с содержаниями > 0.20 % не вошли.

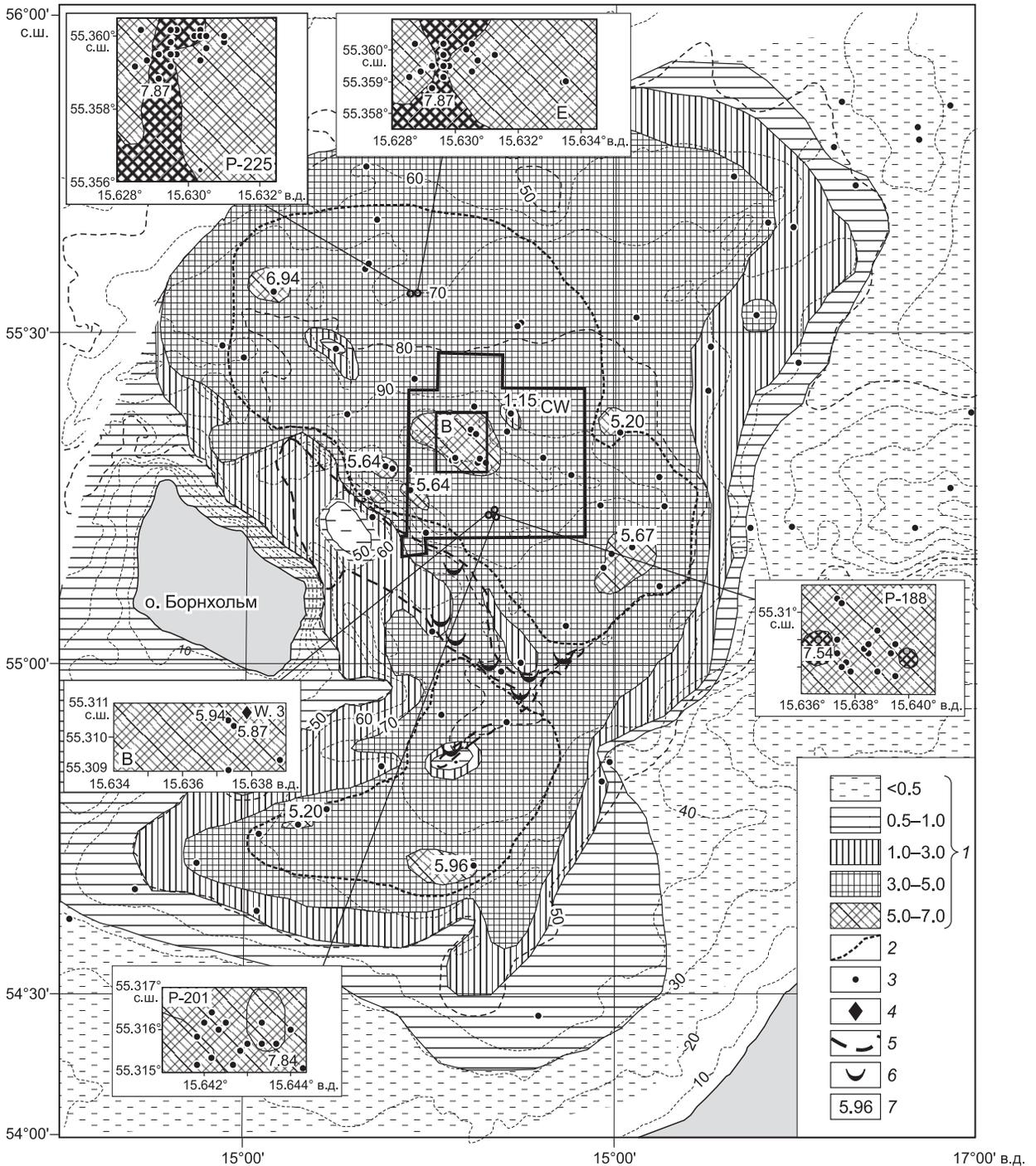


Рис. 3. Распределение органического углерода в верхнем слое (0—5 см) донных осадков Борнхольмской впадины.

1 — содержание $C_{\text{орг}}$ (%); 2 — изобатия, оконтуривающая поля осадков с содержанием $> 4.5\%$ $C_{\text{орг}}$; 3 — положение изученных проб (станций); 4 — затопленные суда на дне (корабли); 5 — выходы на поверхность дна анциловых глин; 6 — железомарганцевые конкреции и корки на дне; 7 — указаны максимальные содержания $C_{\text{орг}}$ (%). Изобаты даны через 10 м. CW — полигон, где лежат затопленные суда с химическим оружием на борту и содержание в илах мышьяка резко повышено [Emelyanov et al., 2011]; В — полигон, где находится основная свалка химического оружия. P-225, E, B, P-188, P-201 — полигоны.

четкая зависимость содержаний $C_{\text{орг}}$ не только от фракции < 0.01 мм (коэффициент парной корреляции (K_k) равен 0.85) (см. рис. 2, а), но и от содержаний CaCO_3 ($K_k = 0.85$). Следовательно, в этом заливе значительная часть органического углерода представлена и биогенным раковинным материалом. В илах

Куршского залива содержится 0.4—1.2 % N, 30—50 % CaCO₃, 5—7 % SiO_{2ам}, 0.12—0.15 % P, очень мало марганца и токсичных элементов. Повышены по сравнению с 5—10 мг/кг в илах открытой Балтики содержания лишь мышьяка (10—53 мг/кг). На полигонах Р-225 и Е в Борнхольмской впадине в илах было найдено от 5.00 до 7.87 % C_{орг} (рис. 3). В илах окраинных частей Готландской впадины (гл. 120—190 м), а также в осадках Гданьской впадины, хотя в ней примерно те же глубины, что и в Борнхольмской (до 110 м), содержится 3—6 % C_{орг}. В наиболее глубокой Центрально-Готландской впадине (гл. 190—243 м) обнаружено максимальное содержание C_{орг} — 13.03 % (рис. 4).

В Гданьской впадине C_{орг} распределено симбатно с крупнопелитовой (0.010—0.001 мм) фракцией, и максимум средних содержаний C_{орг} наблюдается не в пелитовых, а в алевритопелитовых илах [Емельянов, 1986]. Такое распределение характерно в целом и для Атлантического океана [Емельянов, Роменкович, 1979]. Обусловлено это тем, что органическое вещество в осадках представлено в основ-

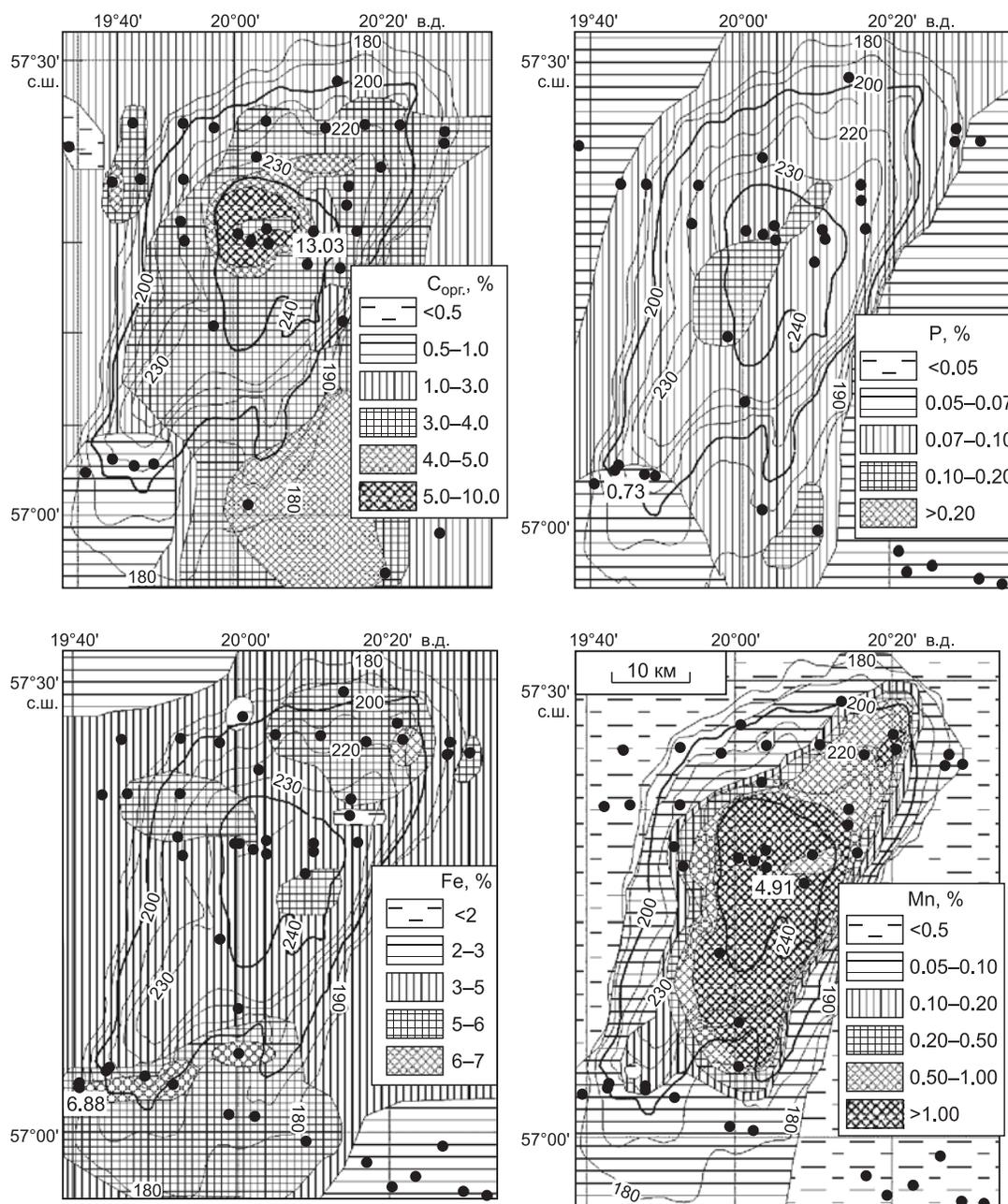


Рис. 4. Распределение C_{орг}, P, Fe, Mn в верхнем слое донных осадков (0—5 см) наиболее глубоководной (Центрально-Готландской) впадины Балтийского моря.

Fe и Mn — по [Емельянов, 2011]. Жирной изолинией даны изобаты 200 и 240 м. Остальные усл. обозн. см. на рис. 3. Цифры на картах — максимальные содержания C_{орг}, P, Fe, Mn (%).

ном органическим детритом, имеющим размеры 0.050—0.005 мм: пылью, спорами, обрывками мягких частей тканей растительного планктона и в меньшей степени зоопланктона.

В толще литориновых илов Балтийского моря содержатся примерно такие же количества $C_{\text{орг}}$, как и в их верхнем слое — до 8.0 % [Emelyanov, 1995]. Причем наибольшее его количество обнаружено там же, где оно максимально и в верхнем слое осадков, — в Центрально-Готландской впадине. В илах средних глубин Готландской впадины найдено до 6.0 % $C_{\text{орг}}$. В толще илов Борнхольмской впадины (гл. 70—110 м) обнаружено до 6.2 % $C_{\text{орг}}$.

Литориновые илы Балтийского моря, накопившиеся за морскую (литориновую) стадию, т.е. за последние 7800 лет (их мощность 2—6 м), во многих впадинах являются микрослоистыми. Причем отдельные слои (их мощность от долей до 1 мм) состоят преимущественно из органического вещества. Содержания углерода в таких прослойках нами не определено, но в целом в валовой пробе микрослоистых илов в Центрально-Готландской впадине нами найдено до 8.0 % $C_{\text{орг}}$, в Ландсортской впадине — до 7.9 % $C_{\text{орг}}$ [Емельянов, 2011].

Азот. В осадках найдено от < 0.03 до 1.33 % N. Такой большой разброс значений содержаний азота обусловлен как разными типами осадков, их размывом и переотложением, так и географическим положением. В мелководных морских осадках (в песках) Юго-Восточной Балтики содержится от < 0.03 до 0.05 % N, в серых терригенных илах периферийных частей Гданьской и Готландской впадин — 0.1—0.5 %, а в их центральных частях — 0.50—0.92 %. В целом содержание азота тем выше, чем больше в них пелита (фракции < 0.01 мм).

Азот менее устойчивый компонент, чем органический углерод [Christiansen, Emelyanov, 1995]: при переносе, переотмучивании и переотложении осадков азот растворяется и выходит из органического вещества в первую очередь, и в таком переработанном осадке соотношение $C_{\text{орг}}/N$ значительно повышается (до 24), в то время как в зоне мелководной аккумуляции оно равно примерно 8.

По мере старения литориновых илов количество $C_{\text{орг}}$ остается практически таким же, в то время как содержание азота уменьшается, а отношение $C_{\text{орг}}/N$ с глубиной осадка увеличивается (табл. 2).

Азота в песках Куршского залива обычно содержится 0.1—0.3 %, в илах 0.5—1.0 %, что больше, чем в морских осадках. Обусловлено это, очевидно, тем, что в заливе осадки хронологически более молодые и органика в них более свежая, чем в море. Особенно это касается осадков залива у Куршской косы. Здесь пробы часто отбирались либо в зарослях тростника, либо сразу же за ним. В пробах этих осадков было много органического детрита — продуктов распада тростника и травы. В сухих стеблях тростника обнаружено 0.45 % N, 0.05 % P. В результате в четырех пробах прибрежных илов содержание азота повышено до 1.0—1.3 %, а отношение $C_{\text{орг}}/N = 3.8—6.6$.

В Балтийском море в целом азот находится в тесной связи с органическим углеродом: чем больше в осадках $C_{\text{орг}}$, тем выше содержание N. Наиболее четко эта закономерность проявляется в осадках Борнхольмского бассейна и в проливе Каттегат, наименее четко — в осадках Куршского залива. При построении графика виден большой разброс значений коэффициентов корреляции азота с фракцией < 0.01 мм. Этот разброс, очевидно, обусловлен большими колебаниями коэффициента $C_{\text{орг}}/N$.

Отношение $C_{\text{орг}}/N$ в сапропелевых илах Балтийского моря обычно равно 3.8—6.6. Характерно, что даже в тех сапропелевых илах, которые отобраны непосредственно у устья рукава Скирвите (р. Неман), обнаружено до 6.6 % $C_{\text{орг}}$ и до 1.0 % N ($C_{\text{орг}}/N = 6.6$). В илах этого участка залива содержится (мкг/кг) всего лишь 53—103 Zn, 25—66 Cr, 16—80 Ni, 5—19 Pb, 0.1—0.5 Cd. В них повышено по сравнению со средним содержанием в морских илах (8—10 мг/кг) лишь содержание мышьяка (обычно 20—45 мг/кг) и кадмия (0.1—0.5 мг/кг).

Карбонат кальция. В литориновых илах обычно содержится меньше 5 % CaCO_3 [Блажчишин, Емельянов, 1977]. Средние же содержания этого компонента (рассчитанные по Ca) в разных типах осадков (слой 0—5 см) равны 0.81, 3.61, 4.58, 4.76 и 5.47 %. В связи с тем, что на северо-востоке водосборной площади Балтийского моря распространены карбонатные породы ордовика, силура и, частично, девона, а также повсеместно находятся моренные отложения (в них обычно содержится до 20 % CaCO_3), и они дренируются, в прибрежных районах моря (участки у островов Хийумаа, Сааремаа, Готланд, побережье прибалтийских стран) осадки содержат 5—15 % CaCO_3 . Вдали от этих берегов $\text{CaCO}_3 = 1—3$ %. В осадках среди карбонатов преобладают обломочные кальцит, доломит и редкий раковинный материал. Биогенные карбонаты обычно представлены раковинками моллюсков (*Mytilus edulis*, *Macoma baltica*, *Mya arenaria*, *Cardium edule*) (рис. 5, в).

В лагунах Балтийского моря (Куршской и Вислинской) карбонатов в осадках значительно больше, чем в море — до 59 % CaCO_3 (см. рис. 5). Здесь соблюдается закономерность: чем больше в осадках фракции < 0.01 мм, тем выше содержание CaCO_3 (см. рис. 5, а). Карбонаты в осадках заливов преимущественно биогенные, в Куршском заливе — это *Dreisena polymorpha* (рис. 5, б) размером в 1—2 см и ее детрит. Вблизи устья р. Неман (рукав Скирвите) и у устья р. Дейма донные отложения целиком со-

Таблица 2. Содержание фракции < 0.01 мм, биогенных компонентов и элементов в толще литориновых илов (%) Борнхольмской впадины (ст. ПШ-4027, гл. 93 м)

Мощность горизонта, см	Фракция < 0.01 мм	CaCO ₃	P	C _{орг}	N	C _{орг} /N
0—5	68.7	1.30	0.11	4.96	1.43	3.47
15—20	67.2	0.90	0.10	4.49	0.88	5.10
Тр. Немисте						
2—3	61.8	1.55	0.09	—	1.10	—
3—4	—	2.45	—	—	—	—
4—5	66.5	2.70	0.09	—	1.30	—
6—7	—	1.55	0.09	—	1.28	—
7—8	—	1.30	Не опр.	4.22	Не опр.	—
8—9	—	1.25	0.09	4.28	0.75	5.71
10—12	63.0	1.20	—	3.86	—	—
12—14	—	1.20	—	3.73	—	—
14—15	—	1.70	0.09	4.47	0.79	—
14—16	—	1.30	Не опр.	4.22	Не опр.	—
16—18	—	1.25	0.09	4.26	1.18	3.61
18—20	—	1.60	—	4.04	Не опр.	—
20—22	68.8	2.55	—	—	—	—
22—24	—	2.35	0.09	4.28	0.49	8.73
24—26	—	1.60	—	4.02	—	—
26—28	—	1.55	0.09	4.60	0.40	11.50
28—30	—	1.80	—	4.57	—	—
30—32	—	2.35	—	4.39	—	—
32—32	—	1.90	0.09	4.58	0.70	—
34—34	64.7	1.75	—	4.52	—	—
36—36	—	2.25	—	—	—	—
Ударная грядка						
0—5	67.2	6.05	0.10	4.83	0.60	7.63
15—20	67.8	2.45	—	4.37	—	—
20—25	64.5	2.40	0.10	4.75	0.60	7.91
30—35	67.3	2.40	0.10	5.00	0.56	8.92
40—45	62.2	2.10	0.10	6.21	1.00	6.21
50—55	63.0	2.10	—	5.39	—	—
60—65	70.1	2.40	0.09	4.52	0.45	10.04
70—75	64.9	2.00	—	4.29	—	—
80—85	67.4	1.85	0.09	4.49	0.40	—
90—95	67.2	2.00	—	4.07	—	—
100—105	68.7	2.40	0.08	4.01	0.48	11.23
110—115	65.1	2.55	0.09	4.54	0.53	8.57

Примечание. Не опр. — не определялось, прочерк — данные отсутствуют.

стоят из ракушняка дрейсены (см. рис. 5, б). В связи с тем, что в илах Куршского залива содержание CaCO₃ значительно выше, чем в песках, повышенные содержания CaCO₃ характерны для южной илистой части Куршского залива.

Биогенный опал. В донных осадках найдено до 9 % SiO_{2ам} (рис. 6). Его максимальные (5.0—8.9 %) и повышенные (3—5 %) содержания обнаружены в алевритово-пелитовых и мелкоалевритовых илах (см. табл. 1). В Гданьском бассейне средние содержания резко возрастают при переходе от песков (крупных алевритов) к мелкоалевритовым илам, в которых в среднем содержится 3.94 % SiO_{2ам}. Биогенный опал в осадках Балтики представлен скелетами диатомовых водорослей. Во взвеси обычно преобладают тонкостенные *Skeletonema costatum*, *Chaetoceros holsaticus*, *Achnantes tlaniata* [Блажчишин, Пустельников, 1975], в то время как в осадках главенствуют толстостенные *Coscinodiscus*, *Actinocyclus*,

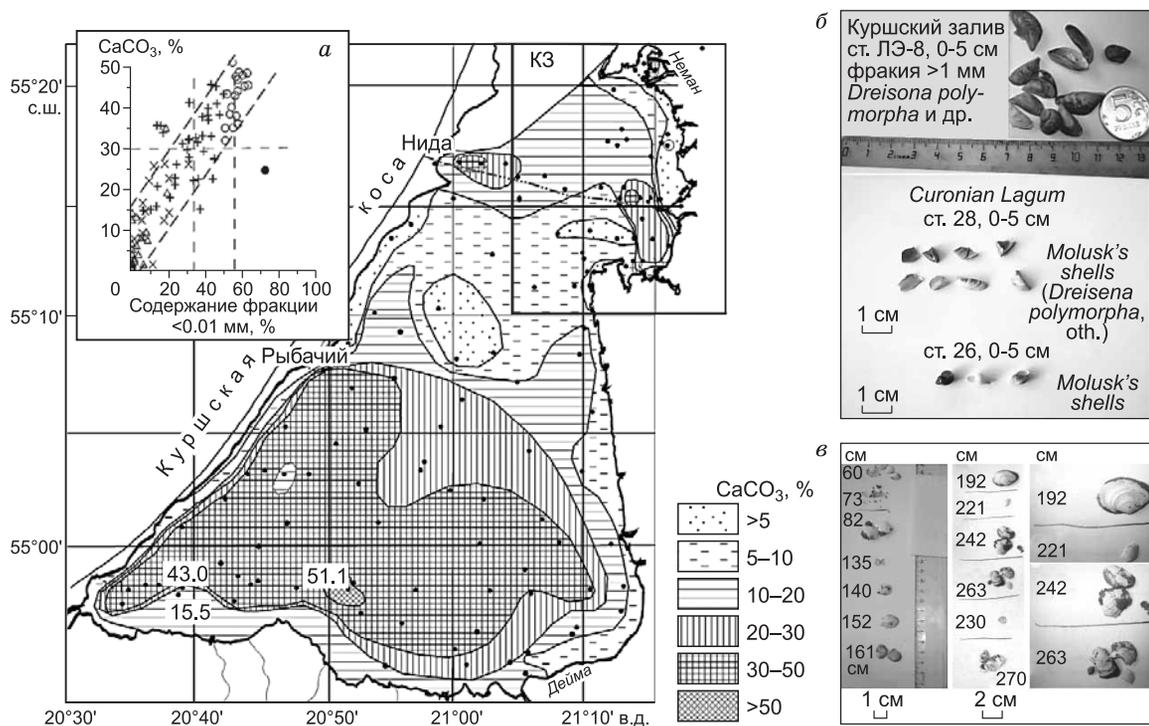


Рис. 5. Распределение CaCO₃ в верхнем слое (0—5 см) донных осадков Куршского залива (КЗ).

Цифры на карте — максимальные содержания CaCO₃ в осадках Куршского залива в зависимости от содержания в них фракции <0.01 мм, усл. обозн. см. на рис. 2, а; б — карбонатный материал, представленный раковинками моллюска *Dreisona polymorpha* в осадках Куршского залива; в — раковинный материал в осадках Гданьского бассейна (колонка Psd-303700, гл. 106 м).

Melosira и др. Полный их перечень можно найти в работах [Емельянов, Пустельников, 1975; Емельянов и др., 2011; Emelyanov, Vaikutienė, 2013].

Фосфор. В осадках обнаружено от 0.01 до 1.45 % P (рис. 7). Как повышенные, так и пониженные содержания этого элемента в отдельных пробах наблюдаются в каждом из гранулометрических типов осадков. Обычные его содержания в илах равны 0.07—0.10 %, реже 0.05—0.07 %. Однако в большинстве проб приуроченность повышенных содержаний фосфора к пелитовой фракции осадков, в принципе, соблюдается (см. рис. 7, а). В отличие от других биогенных компонентов, фосфор во многих местах Балтики содержится в экстремально больших количествах, особенно в илах Финского залива и на отдельных станциях в илах во впадинах (см. рис. 7). Содержания же 0.2—0.5 % P характерны для осадков почти всех впадин Балтийского моря, а также для Рижского и Куршского заливов. В большинстве случаев повышенные содержания P обусловлены выносом растворенных форм фосфора с суши или из портов, т.е. вызваны деятельностью человека. В сапропелевых илах Готландской впадины (> 5.0 % C_{орг}) содержится 0.08—0.11 % P, в илах, обогащенных железом (6—7 % Fe), — 0.08 % P, а в обогащенных марганцем (0.2—5.0 % Mn), — 0.09—0.14 % P. Четкой связи между содержаниями P и C_{орг} в осадках Балтийского моря не обнаружено.

Чем же представлен фосфор в верхнем слое осадков? В обломочной части осадков (обычно фракции > 0.01 мм) фосфор представлен редкими зернами апатита, монацита, а у берегов Самбийского полуострова и глауконитом. В окислительной зоне Балтики самой важной минеральной формой фосфора являются железомарганцевые корки и конкреции, содержащие от 0.25 до 2.98 % (в среднем 0.70—0.85 %) P. В восстановительной же зоне повышенные содержания фосфора обусловлены наличием в пробах осадков аутигенного вивианита или чешуи и костей рыб.

В большинстве проб илов заливов и впадин Балтийского моря повышенные количества фосфора (0.2—0.5 %) вызваны наличием рассеянного фосфатного вещества (в том числе и сорбированного глинистыми частицами), а также присутствием в осадках сульфидов железа (в сульфидах содержатся 0.2—0.5 % P), глауконита, апатита, даллита, коллофана [Trimonis, Gulbinskas, 2002]. Напомним, что в песчано-алевритовых фракциях (> 0.05 мм) осадков Гданьского бассейна содержится от 0.10 до 1.21 % P, что в 2—12 раз больше, чем в валовых пробах этих же осадков.

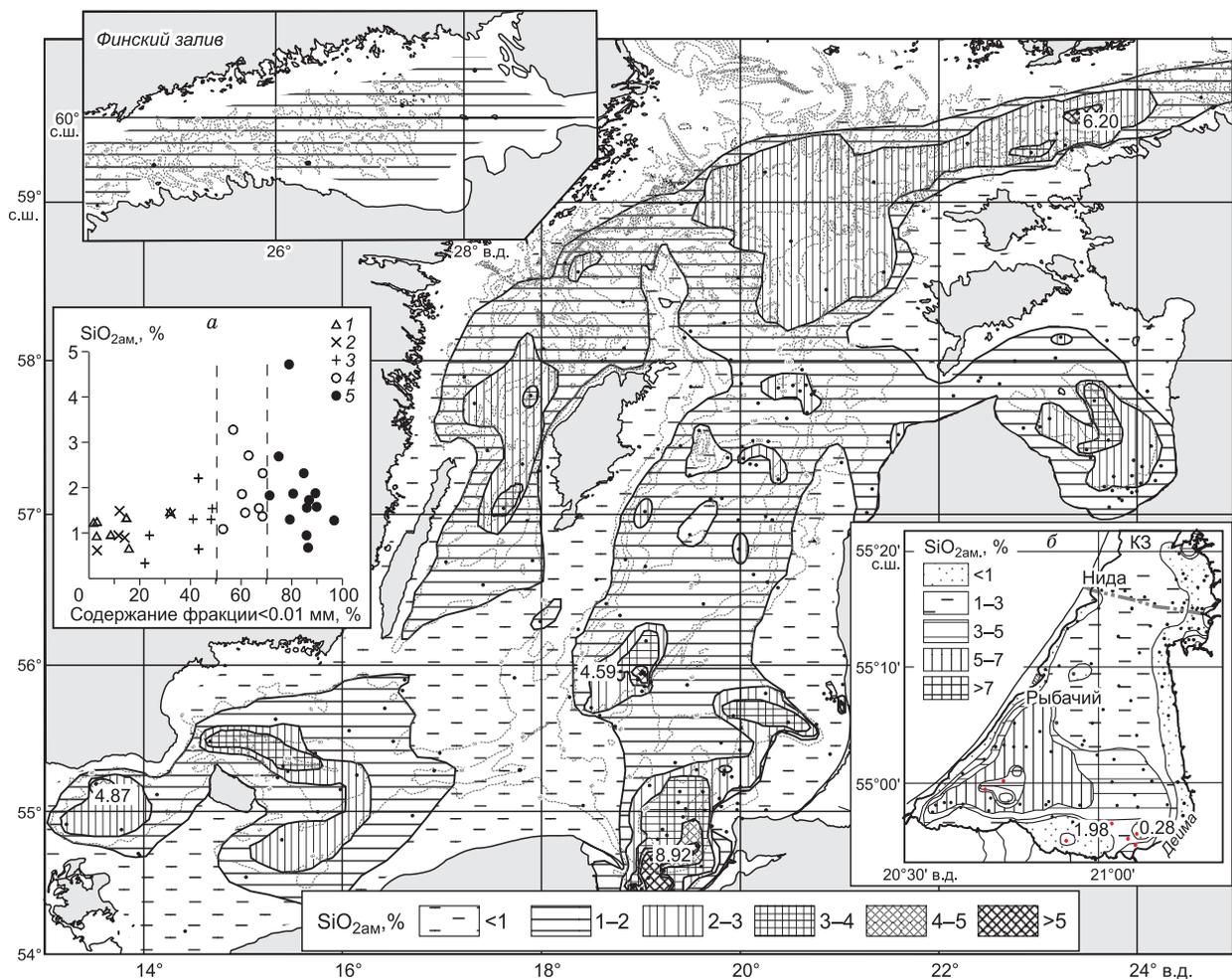


Рис. 6. Распределение аморфного кремнезема в верхнем слое (0—5 см) донных осадков Балтийско-го моря, %.

Цифры на карте — максимальные содержания $\text{SiO}_{2\text{ам}}$. *a* — распределение содержаний $\text{SiO}_{2\text{ам}}$ в осадках верхнего слоя (0—5 см) донных осадков Готландского бассейна в зависимости от количества в них фракции <0.01 мм, усл. обозн. см. на рис. 2, *a*; *б* — распределение $\text{SiO}_{2\text{ам}}$ в верхнем слое донных осадков Куршского залива.

Илы Балтийского моря, залегающие глубже 5—10 см от поверхности дна (т.е. в колонках), во многих местах сильно обогащены фосфором [Emelyanov, 1995]. Содержание 1.09 % P в пробе буроваточерного торфа (45—46 см колонки ВЕР1/2 в Куршском заливе) обусловлено большим количеством содержащихся в них чешуй рыб, обломков древесины, раковинного детрита, вивианита и фосфатизированных частиц.

Обычное содержание P в толще литориновых илов — 0.07—0.10 %, т.е. такое же, как и среднее количество P в илах Атлантического океана (0.08 %) [Емельянов, 19796]. Однако и в толще литориновых илов Балтийского моря имеются прослой, в которых содержание фосфора превышает 0.10 % и достигает 0.70—1.09 %. Повышенные содержания (0.2—0.5 %) фосфора обнаружены также в илах некоторых колонок осадков в Готландском, Борнхольмском, Гданьском и Эландском бассейнах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С водосборной площади, а также в результате абразии берегов и эрозии дна в Балтийское море поступает 7.3 млн т органического вещества (ОВ) [Блажчишин, Шуйский, 1973]. В слое фотосинтеза ориентировочно продуцируется около 2 г/см² ОВ в день [Кобленц-Мишке, Коновалов, 1981]. В целом во всем Балтийском море (без Ботнического залива) в течение одного года производится около 116 млн т ОВ или примерно 322 т ОВ на 1 км²/год [Блажчишин, Пустельников, 1975].

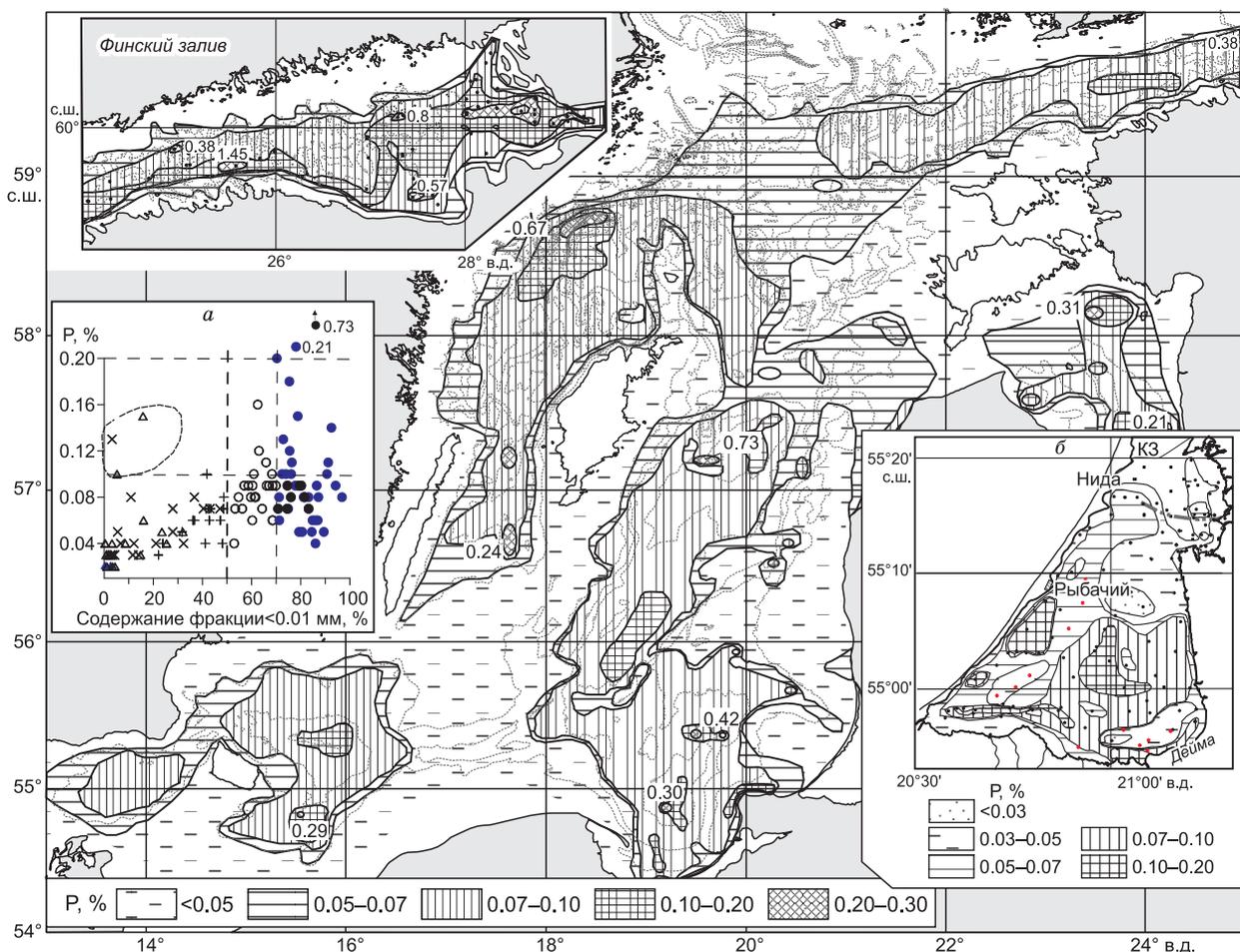


Рис. 7. Распределение фосфора в верхнем слое донных осадков (0—5 см) Балтийского моря, %.

Цифры на карте — максимальные содержания P. *a* — распределение содержаний фосфора в верхнем слое донных осадков (0—5 см) Готландского бассейна в зависимости от содержания в них фракции < 0.01 мм, усл. обозн. см. на рис. 2, *а*; *б* — распределение содержаний P в верхнем слое донных осадков (0—5 см) Куршского залива.

Основную массу продуцируемого фитопланктона составляют синезеленые водоросли (или цианобактерии, в основном *Aphanizomenon flos-aquae* и *Macrocyctis aeruginosa*) [Александров, 2010]. Во время цветения на поверхности моря водорослей так много, что в отдельных районах они образуют маты.

После отмирания тела фитопланктона (органический детрит), осаждаясь на дно, разлагаются. Дна достигает лишь около 3.4 млн т ОВ или 9 т/км² [Блажчишин, Пустельников, 1975; Блажчишин, Емельянов, 1977]. Однако с отложением на дно и с захоронением процесс минерализации не заканчивается: под влиянием микробиологических и химических процессов он продолжается и после захоронения. Продукты распада ОВ пополняют запасы фосфора и азота в поровых и придонных водах. В основных впадинах Балтийского моря на окисление ОВ расходуется весь кислород: в придонные слои вод из осадков поступает сероводород (H₂S), и во впадинах наступает стагнация.

В донных осадках сохраняется всего 0.16 % от количества ОВ, поступающего с суши водосбора и продуцируемого в море [Блажчишин, Емельянов, 1977]. Наибольшее количество ОВ сохраняется в осадках участков моря с низкой энергией, т.е. во впадинах. ОВ осадков биогеохимически остается очень активным. Массы ОВ (C_{орг}), захоронившиеся в морских литориновых илах за 7800 лет в Гданьском бассейне, колеблются от 0.01 (в песках) до 10—50 г/см² [Emelyanov, 2002]. Максимальное количество накопилось в наиболее глубоководной части Гданьского залива, куда разгружались основные массы выносов р. Висла. В окраинных частях Гданьской впадины массы C_{орг} обычно находятся в пределах 0.1—1.0 г/см². Скорости накопления C_{орг} в Гданьском бассейне выше там, где больше его масса. Эти скорости в осадках ложа бассейна равны 0.5—2.0 г/см² за 1000 лет. По другим данным [Leire et al., 2010], скорость накопления C_{орг} в Готландской впадине колеблется в пределах 14—35 г/м² за год (или

1.4—3.5 г/см² за 1000 лет). Всего по оценке этих авторов ежегодно в осадках Балтийского моря захороняются до 3.5 (+2.9) млн т С_{орг}.

В 2006 г. в Балтийское море из разных источников поступило 627390 т азота и 27987 т фосфора [HELCOM..., 2006]. На 1 км² площади моря это составляет для азота 4.38 т в Финском заливе и 1.03 т для открытой части Центральной Балтики, для фосфора 0.17 и 0.06 т соответственно. Это очень большая нагрузка. Отсюда ясно, почему в осадках этого залива такие высокие его концентрации. В Готландский бассейн в 1993 г. поступило 39000 т фосфора, а диффундировало из осадка в воды этого бассейна 14000 т [Emeis et al., 2000].

По экспериментальным данным, полученным на участке в восстановленных осадках Финского залива, на дно поступает 14.7 т/км² в год (100 %) фосфора, а выходит из осадков в придонные воды 14.3 т/км² в год (97 %) [Viktorsson et al., 2012]. Согласно этим данным, в осадке захороняется всего лишь 3 % поступившего на дно фосфора. По другим данным [Hille et al., 2005], в сероводородной зоне Готландской впадины из осадка диффундирует не 97 % растворенного неорганического фосфора, а только его 2/3. Оставшаяся 1/3 фосфора захороняется в осадке. При резком понижении редокс-потенциала Eh в толще илов, вызванном распадом органического вещества, Fe²⁺ из фосфатов переходит в сульфидную форму, а высвобождающийся P — в раствор в виде фосфат-иона [Sugawara et al., 1957]. Фосфор, содержащийся в железомарганцевых конкрециях (ЖМК), их корочках и в частицах гидроксидов железа, попав в восстановительную среду, высвобождается из гидроксидных соединений и перераспределяется в соответствии с новой обстановкой [Lucotte, d'Angeljan, 1988].

Средняя ежегодная скорость осаждения валового фосфора на дно центральной части Готландской впадины равна 0.20 ± 0.18 г/м² [Hille et al., 2005]. Нами были оценены абсолютные массы захоронившегося фосфора во всей толще литориновых илов в Гданьской впадине, накопившиеся за последние 7800 лет. Они колеблются от < 0.01 до > 1.0 г/см².

Восстановленные донные осадки являются одним из основных источников фосфатов в морских водах.

В силу градиента концентраций биогенных элементов в придонной морской и поровой водах осадков биогенные компоненты диффундируют из осадков в придонную воду. Наиболее ярко это видно в «грязевых вулканах» — покмарках. Повышенные содержания P в илах покмарков в Гданьской впадине (до 0.42 %) обусловлены именно этими потоками [Романкевич и др., 1990].

В слое фотосинтеза происходит активный захват фитопланктоном не только биогенных компонентов (C, P, N, Si и др.), но и многих других макро- и микроэлементов [Емельянов, 1986; Emelyanov, 1996; Леонова, Бобров, 2012]. В табл. 3 приведено среднее содержание биогенных компонентов, фосфора и алюминия, определенное в планктоне и в морской взвеси Балтийского моря. В процессе седиментогенеза и раннего диагенеза из органического детрита высвобождаются и поступают либо в придонную, либо в поровую воды те же виды химических компонентов и элементов, которые были захвачены при жизнедеятельности организмов. Это C, P, N, Si, Ca, K, Fe, Mn, Al, микроэлементы. Таким образом, и придонные, и поровые воды содержат большие количества растворенных форм химических элементов [Емельянов, 1979а; Шишкина и др., 1981; Emelyanov, 1996]. В сероводородных водах впадин Балтийского моря скапливается до 1 млн т растворенного марганца. На границах раздела (на геохимических барьерах) [Емельянов, 1998] происходит активный обмен микроэлементами. В результате на редокс-барьере (граница O₂—H₂S в водной толще) взвесь обогащается железом (до 10 %), марганцем (до 45 %) и микроэлементами, а на дне образуются карбонатно-марганцевые микрослоистые илы, содержащие до 5—10 % Mn, а в отдельных микрослойках — до 29 % Mn. Здесь образуются аутигенный родохрозит и первоначальные карбонатно-марганцевые руды [Huckriede, Meischner, 1996; Емельянов, 1998; Emelyanov, 2004].

В дополнение к тому, что было прижизненно захвачено из воды фитопланктоном, добавляются еще продукты растворения скелетов кремнистых организмов, в первую очередь, диатомовых водорослей.

Таблица 3. Среднее содержание (%) биогенных компонентов, фосфора и алюминия в сепарационных пробах водной взвеси и планктоне Гданьского бассейна Балтийского моря

Компонент	Взвесь	Планктон
CaCO ₃	3.18	1.43
C _{орг}	43.40	38.03
P	0.53	0.25
Al	0.38	0.27
SiO _{2ам}	1.55	0.32

Последние, как известно, измельчаются и частично поедаются копеподами. Чем меньше кремнистые частицы, тем интенсивнее они растворяются. Напомним, во взвеси среди диатомовых водорослей преобладают тонкостенные виды *Skeletonema costatum*, *Chaetoceros holsaticus*, *Achnantes tlaniana* [Блажчишин, Емельянов, 1977]. В осадках скелеты этих видов практически отсутствуют (они растворяются). В верхнем слое вод Балтийского моря после отмирания растворяется около 85 % панцирей диатомей, дна достигает и в осадках захороняется всего лишь 1—2 % от продуцируемого кремнезема [Блажчишин, Пустельников, 1975]. Наоборот,

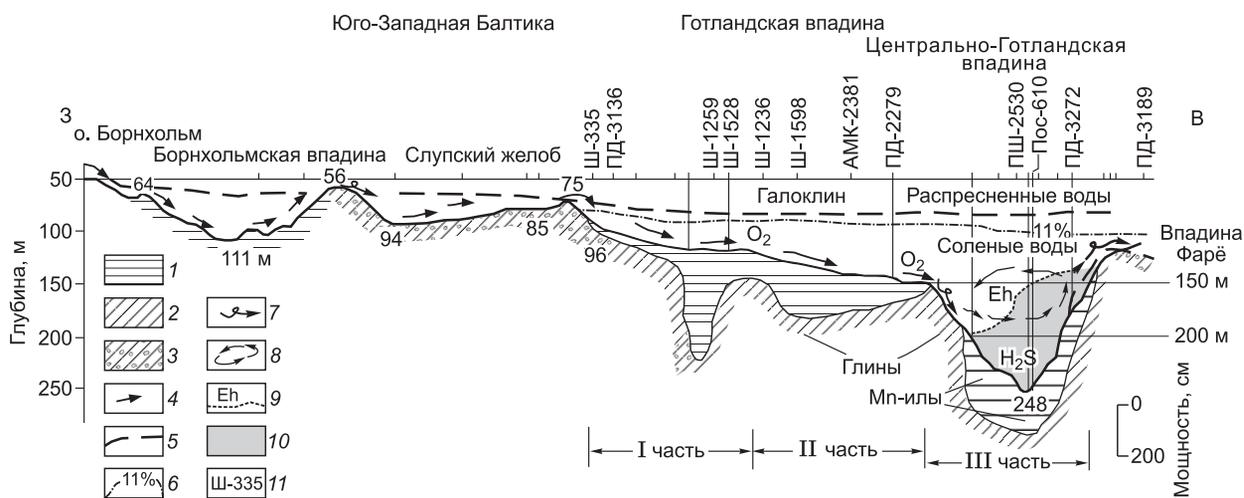


Рис. 8. Литолого-геохимический профиль от о. Борнхольм до впадины Фарё, Балтийское море.

I — литориновые илы; 2 — озерные глины; 3 — моренные отложения; 4 — заток во впадины соленых океанических вод; 5 — положение галоклина; 6 — соленость вод (‰); 7 — касание придонным течением дна и его размыв; 8 — циклонический круговорот глубинных вод (гл. 180—200 м) вокруг впадины; 9 — редокс-барьер (граница вод с O_2 и вод с H_2S); 10 — воды с сероводородом (H_2S); 11 — положение станций. I—III — см. пояснения в тексте.

виды с толстостенными скелетами преобладают в осадках [Емельянов и др., 2011б; Emelyanov, Vaikutėnė, 2013]. Биогенный опал продолжает растворяться и после захоронения в осадках.

Воды Балтийского моря обычно недонасыщены карбонатами и гидрокарбонатами кальция и магния. В глубинных водах содержится большое количество растворенной углекислоты (2.7—8.7 мл/л) [Блажчишин, Емельянов, 1977], агрессивной по отношению к карбонатам, в первую очередь, к биогенным. Количество свободной углекислоты (CO_2) в придонных водах впадин Балтики относительно ее содержания в верхних слоях вод увеличено примерно в 10 раз: парциальное давление (p_{CO_2}) здесь резко повышено и составляет $(30—50) \cdot 10^{-4}$ атм. В приустьевых участках моря из-за высоких концентраций в них бикарбонатов парциальное давление также повышено. В водах повышена концентрация гидрокарбонатных ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} . Концентрация водородных ионов (pH) в водах Балтики резко меняется на редокс-барьере вод в сторону уменьшения от pH = 7.9—8.3 в верхнем слое вод до 7.2—6.8 в придонных водах [Блажчишин, Емельянов, 1977]. По степени агрессивности наиболее активными являются воды стагнированной зоны морских впадин. В илах впадин биогенные карбонаты практически полностью отсутствуют. В Готландской впадине на крутых (или вертикальных!) обрывах глинтвов, где обнажаются карбонатные породы силура и ордовика, автор во время погружения на ГОА «Мир» лично наблюдал гроты, образующиеся за счет растворения этих древних карбонатов [Емельянов и др., 1996]. В литориновых илах окраинных частей впадин моря биогенные карбонаты присутствуют лишь в виде отдельных ракушек. Наиболее часто в осадках Балтийского моря наблюдаются раковинки (или их обломки) видов *Mytilus edulus*, *Macoma baltica*, *Mya arenaria*, *Cardium edule* (см. рис. 5).

В осадках Готландской впадины в подавляющем большинстве случаев встречаются только либо обломочные карбонаты, либо хемогенно-диагенетические (в основном родохрозит, редко сидерит).

В придонных водах Готландской, Фарё, Ландсортской, Борнхольмской впадин периодически скапливается сероводород. Он исчезает, либо когда происходит заток во впадины соленых океанических вод, либо когда во впадины поступают холодные и насыщенные кислородом воды из Ботнического залива. Тогда в результате превращения из восстановительных в окислительные условия активизируются процессы выпадения на дно форм соединений металлов по модели, многократно описанной в литературе [Emelyanov, 1986, 1988, 1996, 2004; Huckriede, Meischner, 1995; Емельянов, 1998]; во впадинах накапливаются толщи сапропелевидных и сапропелевых, обычно микрослоистых илов — будущих аналогов черных сланцев. В Балтийском море накапливаются четыре вида аналогов черных сланцев (рис. 8).

1. Мелководные мелкоалевритовые илы лагун, содержащие 3—7 % $C_{орг}$ и обогащенные мышьяком (глубина 3—7 м) (окислительная зона; см. рис. 2, б).

2. Алевритовые и мелкоалевритовые илы относительно мелководного (Финского) залива и окраинной части Готландской впадины (окислительная зона; см. часть I на рис. 8).

3. Алевритопелитовые и пелитовые илы мелководного (шельфового) открытого моря (средние глубины 80—190 м) с содержанием $C_{\text{орг}} = 3—7\%$. Эти илы обеднены Fe, Mn и многими микроэлементами, но по сравнению со средними концентрациями в древних черных сланцах [Yudovich, Ketris, 1994] и, очевидно, с аргиллитами нефтеносной баженовской свиты Западной Сибири [Gavshin, Zaharov, 1996] несколько обогащены такими элементами, как Cr, Ni, Zn, Cu, Co, Se, Cd, Pb, V, U, Bi [Батурин, Емельянов, 2012] (см. часть II на рис. 8).

4. Металлоносные сапропелевые алевритопелитовые и пелитовые илы (глубины 190—450 м), содержащие 3—13 % $C_{\text{орг}}$, 4—7 % Fe, 0.2—5.0 % Mn и повышенные количества некоторых (обычно рудных) микроэлементов [Батурин, Емельянов, 2012]. Эти илы обычно являются микрослоистыми (см. часть III на рис. 8). В отдельных микрослойках содержится до 29 % Mn (в виде аутигенного карбоната — родохрозита) и $SiO_{2\text{ам}}$ до 10 % (отдельные микрослойки сплошь состоят из скелетов диатомовых водорослей).

ВЫВОДЫ

1. На примере Балтийского моря подтверждается тезис о том, что живое вещество планктона и бентоса определяет гидрогеохимическую обстановку во многих морях и пресноводных водоемах.

2. На дне мелководных заливов и впадин Балтийского моря происходит активное накопление углеродистых илов, содержащих обычно до 3—7 % $C_{\text{орг}}$. В отдельных пробах этих илов содержится до 13 % органического углерода, до 0.7 % азота, до 9.8 % биогенного опала и до 1.45 % фосфора.

3. Отношение $C_{\text{орг}}/N$ в осадках колеблется в значительных пределах (3—24), но в среднем оно равно примерно 8.

4. Распределение в осадках биогенных компонентов тесно коррелирует с содержанием в них пелитовой (< 0.01 мм) фракции: при повышении содержания пелита возрастает и содержание биогенных компонентов. В окраинных районах впадин и в заливах содержание $C_{\text{орг}}$ коррелирует преимущественно с фракцией 0.010—0.005 мм, а максимальные средние содержания $C_{\text{орг}}$ приурочены не к пелитовым, а к алевритопелитовым илам.

5. Активное поступление биогенных элементов с водосборной площади и из осадков моря обуславливают высокую продуктивность фитопланктона (синезеленых водорослей), интенсивное падение на дно тел отмершего планктона (органического детрита). В толще вод и на дне происходит минерализация органического вещества. В результате активного потребления кислорода его количество в водной толще сильно уменьшается до его полного исчезновения в придонных слоях воды, и во впадинах наступает заражение вод сероводородом. Это, в свою очередь, вызывает активное высвобождение многих металлов из «органических цепей» и накопление на дне либо в виде аутигенных гидроксидных образований (в кислородной зоне), либо в виде аутигенных сульфидов железа, карбоната марганца (родохрозита) и вивианита в стагнированной зоне.

6. В Балтийском море накапливается несколько фациальных типов сапропелевых илов — преобразованных черных сланцев: 1) мелководные (гл. 2—6 м) углеродистые илы лагун, которые представлены в основном известково-терригенными мелкоалевритовыми илами и содержат 3—7 % $C_{\text{орг}}$, 0.3—1.3 % N, 0.05—0.50 % P, 30—50 % $CaCO_3$, повышенное количество мышьяка (0.2—0.7 мг/кг), незначительное количество фосфора (0.07—0.20 %); 2) илы относительно небольших глубин (70—120 м) открытого моря, содержащие 3—7 % $C_{\text{орг}}$ и 0.3—0.5 % N и обедненные Mn и Fe; 3) илы умеренных глубин (шельфового моря) (гл. 80—190 м) с содержанием $C_{\text{орг}} = 3—7\%$, обедненные Fe, Mn и многими микроэлементами; 4) металлоносные илы (гл. 190—450 м), содержащие 3—13 % $C_{\text{орг}}$, 4—7 % Fe, 0.2—5.0 % Mn и повышенные количества рудных микроэлементов.

7. Повышенное количество азота и мышьяка, а иногда и кадмия в илах Куршской лагуны свидетельствует о том, что продукты распада сельскохозяйственных удобрений (т.е. фосфор), а также результаты влияния сточных вод, поступающих в залив с суши, полностью не задерживаются донными осадками залива, а выносятся в открытое море, в то время как азот, мышьяк и частично кадмий скапливаются в осадках залива. Содержания других токсичных элементов в донных осадках Куршского залива (Pb, Zn, Cr, Cu, Ni, Co) остаются низкими, ниже средних содержаний в илах Гданьской впадины. Следовательно, загрязнения осадков залива названными токсичными металлами при этом не происходит.

8. Наибольшие концентрации фосфора (1.00—1.45 %) накапливаются в осадках Финского залива, что обычно обусловлено повышенной на этот залив антропогенной нагрузкой. В осадках (илах) открытого Балтийского моря иногда также накапливаются повышенные (по сравнению с океаном) количества фосфора и азота.

9. Диффундирующий из осадков в придонные воды фосфор является основным его источником в морских водах. В ходе последующих геохимических процессов он фиксируется в железистых гидроксидах (в окислительной обстановке), в сульфидах железа и вивианита (в восстановительной обстановке).

Автор выражает искреннюю благодарность коллективу лаборатории геологии Атлантики Атлантического отделения ИО РАН (г. Калининград) во главе с В.А. Кравцовым.

Работа выполнена по программе РФФИ «Позднеледниковые и палеоокеанологические события в морях России».

ЛИТЕРАТУРА

Александров С.В. Первичная продукция планктона в лагунах Балтийского моря (Вислинский и Куршский заливы). Калининград, АтлантНИРО, 2010, 227 с.

Батулин Г.Н., Емельянов Е.М. Микроэлементы в углеродистых осадках Балтийского моря // Океанология, 2012, т. 52, № 4, с. 539—546.

Блажчишин А.И. Минеральный состав донных осадков / Под ред. В. Гуделиса, Е.М. Емельянова // Геология Балтийского моря. Вильнюс, Моклас, 1976, с. 117—358.

Блажчишин А.И., Шуйский Ю.Д. Питание Балтийского моря терригенным материалом // Литология и полезные ископаемые, 1973, № 3, с. 141—145.

Блажчишин А.И., Пустельников О.С. Биогенные компоненты ($C_{орг}$ и $SiO_{2ам}$) в воде, взвеси и донных осадках Балтийского моря // Балтико, 1975, № 6, с. 161—172.

Блажчишин А.И., Емельянов Е.М. Основные черты геохимии Балтийского моря // Геохимические исследования и поиски полезных ископаемых в Белоруссии и Прибалтике. Минск, Наука и техника, 1977, с. 60—156.

Блажчишин А.И., Шишкина О.В., Лукашин В.М., Гордеев В.В. Геохимический профиль Готландской впадины // Геохимия осадочного процесса в Балтийском море. М., Наука, 1977, с. 115—130.

Гуделис В.К., Емельянов Е.М. Геология Балтийского моря. Вильнюс, Моклас, 1976, 380 с.

Емельянов Е.М. Поливалентные металлы в водах и взвеси бассейна Атлантического океана // Взаимодействие между водой и живым веществом. Т. I. М., Наука, 1979а, с. 59—65.

Емельянов Е.М. Фосфор // Геохимия Атлантического океана. Органическое вещество и фосфор. М., Наука, 1979б, с. 102—209.

Емельянов Е.М. Седиментогенез в бассейне Атлантического океана. М., Наука, 1982, 190 с.

Емельянов Е.М. Геохимия взвеси и осадков в Гданьском бассейне и процессы седиментации // Геохимия осадочного процесса в Балтийском море. М., Наука, 1986, с. 57—114.

Емельянов Е.М. Барьерные зоны в океане. Калининград, Янтарный сказ, 1998, 417 с.

Емельянов Е.М. Железомарганцевый рудный процесс в Балтийском море // Литология и полезные ископаемые, 2011, № 3, с. 227—248.

Емельянов Е.М., Пустельников О.С. Химический состав речной и морской взвесей Балтийского моря // Геохимия, 1975, № 6, с. 918—932.

Емельянов Е.М., Романкевич Е.А. Органическое вещество // Геохимия Атлантического океана. Органическое вещество и фосфор. М., Наука, 1979, с. 5—101.

Емельянов Е.М., Бустрём К., Тримонис Э.С., Бублиц Г., Вестман П., Купцов В.М., Лейпе Т., Лукашина Н.П., Слободяник В.М. Стратиграфия и состав опорной колонки из Готландской впадины (Балтийское море) // Океанология, 1995, т. 35, № 1, с. 108—113.

Емельянов Е.М., Тримонис Э.С., Харин Г.С. Геологическое строение дна Северной Балтики в области сочленения Балтийского щита и Балтийской синеклизы // Океанология, 1996, т. 36, № 6, с. 910—918.

Емельянов Е.М., Андрен Т., Харфф Я., Гульбинкас С., Устинович Ш. Карта донных осадков Балтийского моря // Геология морей и океанов. Материалы XIX Международной научной конференции (школы) по морской геологии, Москва, 14—18 ноября 2011 г. Т. II. М., ГЕОС, 2011а, с. 233—236.

Емельянов Е.М., Тримонис Э.С., Вайкутене Г., Харфф Я. Опорная колонка осадков и палеогеография «Авандельты» Слупской реки, Балтийское море // Океанология, 2011б, т. 51, № 5, с. 889—901.

Кобленц-Мишке О.И., Коновалов Б.В. Первичная продукция и хлорофилл в Балтийском море летом 1978 г. // Осадкообразование в Балтийском море. М., Наука, 1981, с. 45—64.

Леонова Г.А., Бобров В.А. Геохимическая роль планктона континентальных водоемов Сибири в концентрировании и биоседиментации микроэлементов. Новосибирск, Изд-во «Гео», 2012, 308 с.

Романкевич Е.А., Емельянов Е.М., Бобылева Н.В. Химический состав донных осадков в районах разгрузки флюидных потоков в Балтийском море // Геоакустические и газолитогеохимические исследования в Балтийском море. М., ИО АН СССР, 1990, с. 141—147.

Шишкина О.В., Гордеев В.В., Блажчишин А.И., Митропольский А.Ю. Микроэлементы в иловых водах Балтийского моря // Осадкообразование в Балтийском море. М., Наука, 1981, с. 207—214.

Christiansen C., Emelyanov E.M. Nutrients and organic matter in Southern Kattegat-Western Sea sediments. Effects of resuspension // Danish J. Geogr., 1995, № 95, p. 19—27.

Emeis K.-C., Struck U., Leipe T., Pollehne F., Kunzendorf H., Christiansen C. Changes in the C, N, P burial rates in some Baltic Sea sediments over the last 150 years — relevance to P regeneration rates and the phosphorus cycle // Mar. Geol., 2000, v. 167, p. 43—59.

Emelyanov E.M. Basins of the Baltic Sea — traps for elements // Finnish Mar. Res., 1986, № 253, p. 79—96.

Emelyanov E.M. Biogenic sedimentation in the Baltic Sea and its consequences // The Baltic Sea. Espoo, Geologian Tutkimuskeskus, 1988, p. 127—136.

Emelyanov E.M. Baltic Sea: geology, geochemistry, paleoceanography, pollution. P.P. Shirshov Institute of Oceanology RAS, Atlantic Branch. Kaliningrad, Yantarny Skaz, 1995, 120 p.

Emelyanov E.M. Chemical components and elements in the suspended matter and sediments of the Western Baltic // Baltica, 1996, v. 9, p. 5—15.

Emelyanov E.M. Geology of the Gdansk Basin. Baltic Sea. Kaliningrad, Yantarny Skaz, 2002, 496 p.

Emelyanov E.M. The Baltic deeps as a model for explaining iron and manganese ore formation // Zeitschrift für Angewandte Geologie, spec. ISSUE, 2004, № 2, p. 161—176.

Emelyanov E.M. The distribution of organic carbon and composition of the carboniferous mud in the Baltic Sea // Adv. Environ. Res., 2012, v. 27, p. 112—138.

Emelyanov E.M., Vaikutienė G. Holocene environmental changes during transition Ancyclus-Litorina stages in the Gdansk Basin, south-eastern Baltic Sea // Baltica, 2013, v. 26, p. 71—82.

Emelyanov E.M., Kravtsov V.A., Kudryavtsev N.G., Stryuk V.L., Trimonis E.S., Rudenko M.V., Sviridov N.I., Slobodyanik V.M. Materials and methods of research // Geology of the Gdansk Basin. Kaliningrad, Yantarny Skaz, 2002, p. 13—26.

Gavshin V.M., Zakharov V.A. Geochemistry of the Upper Jurassic-Cretaceous Bazhenov Formation, West Siberia // Econ. Geol., 1996, v. 91, p. 122—133.

HELCOM. Proportion of sources contributing to waterborne nitrogen and phosphorus input into the Baltic Sea, 2006, № 102.

Hille S., Nausch G., Leipe T. Sedimentary deposition and reflux of phosphorus (P) in the Eastern Gotland Basin and their coupling with P concentrations in the water column // Oceanologia, 2005, v. 47, № 4, p. 663—679.

Huckriede H., Meischner D. Environment of manganese-rich sediments within black-shale basins // Geochim. Cosmochim. Acta, 1966, v. 60, p. 1399—1413.

Leipe T., Tauber F., Vallius H., Virtasalo J., Uscinowicz S., Kowalski N., Hille S., Lindgren S., Myllyvirta T. Particulate organic carbon (POC) in surface sediments of the Baltic Sea // Geo-Mar. Lett., 2010, p. 20.

Lucotte M., d'Anglejan. Processes controlling phosphate adsorption by iron hydroxides in estuaries // Chem. Geol., 1988, v. 67, p. 75—83.

Sugawara K., Kayama T., Kamata E. Recovery of precipitated phosphate from lake muds related to sulfate reduction // J. Earth. Sci., 1957, v. 5, № 1, p. 131—135.

Trimonis E.S., Gulbinskas S. Light and heavy minerals in the sediments of the Gdansk Basin // Geology of the Gdansk Basin. Baltic Sea. Kaliningrad, Yantarny Skaz, 2002, p. 178—198.

Viktorsson L., Almroth-Rosell E., Tengberg A., Vankevich R., Neelov I., Isaev A., Kravtsov V., Hall P.O.J. Benthic phosphorus dynamics in the Gulf of Finland, Baltic Sea. Aquat. Geochem., v. 18, № 6, 2012, p. 543—564.

Yudovich Ya.E., Ketris M.P. Geochemistry of the black shales. Leningrad, Nauka, 1994, 304 p.