

В.Е. ГЛОТОВ*, В.В. КУЛАКОВ**

*Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шилов ДВО РАН,
685000, Магадан, ул. Портовая, 16, Россия, geocol@neisri.ru

**Институт водных и экологических проблем ДВО РАН,
680000, Хабаровск, ул. Дикопольцева, 56, Россия, vvkulakov@mail.ru

СУЛЬФИДНЫЕ ИЛОВЫЕ ГРЯЗИ МОРСКОГО ПОБЕРЕЖЬЯ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ

Рассмотрены закономерности формирования, распространения морских лечебных сульфидно-иловых грязей и перспективы увеличения их ресурсов на морском побережье Дальнего Востока РФ. Скопления лечебных грязей данного типа известны на побережье Японского и Охотского морей в районах развития аккумулятивных и абразионно-аккумулятивных берегов. Показано, что грязи сходны по составу и лечебным свойствам, их воды хлоридные натриево-магниевые, с минерализацией от солоноватых до 42 г/дм³. В геологическом отношении эти скопления тяготеют к осадочным бассейнам, большей частью затопленным морем и перспективным для поиска месторождений нефти, газа и угля. В зоне контакта субаэральных и субмаринных участков на дне лагун и бухт образуются очаги разгрузки подземных вод и углеводородных газов, которые с сульфатом морских вод участвуют в реакции сульфатредукции. Факт ведущей роли этого процесса в образовании современных лечебных грязей, подтвержденный материалами, полученными в районах широкого распространения сульфидных пеллоидов на дне Черного моря, позволяет предположить, что субаэральные участки, возможно, нефтегазоносных Восточно-Сибирского, Чукотского, Анадырского и других осадочных бассейнов перспективны в отношении открытия новых скоплений лечебных сульфидных иловых грязей. При проведении нефтегазопромысловых работ в акваториях малоизученных северных морей сульфидные илы надо считать показателем нефтегазоносности субмаринных осадочных бассейнов.

Ключевые слова: Дальний Восток России, морские берега, лечебные грязи, потоки метана, подземные воды, сульфатредукция, осадочные бассейны.

V.E. GLOTOV*, V.V. KULAKOV**

*N.A. Shilo North-East Interdisciplinary Scientific Research Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, 685000, Magadan, ul. Portovaya, 16, Russia, geocol@neisri.ru

**Institute of Water and Ecological Problems, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, 680000, Khabarovsk, ul. Dikopol'tseva, 56, Russia, vvkulakov@mail.ru

SULFIDE-SILT MUDS ON THE SEA COAST OF THE RUSSIAN FAR EAST

We examine the patterns of formation and distribution of therapeutic marine sulphide-silt muds and the prospects for increasing their resources on the sea coast of the Far East of the Russian Federation. Accumulations of this type of therapeutic mud are known on the coast of the Sea of Japan and the Sea of Okhotsk in the areas of development of accumulative and abrasion-accumulative shores. It is shown that muds are similar in composition and medicinal properties, and their waters are chloride sodium-magnesium, with salinity ranging from brackish to 42 g/dm³. Geologically, these accumulations are confined to sedimentary basins, promising for oil, gas, methane-bearing coals, mostly flooded by the sea. In the contact zone of their subaerial and submarine areas at the bottom of lagoons and bays, centers of discharge of groundwater and hydrocarbon gases are formed, which participate in the sulfate reduction reaction with the sulfate of sea waters. The fact of the leading role of this process in the formation of modern therapeutic muds is confirmed by material obtained in areas of widespread sulfide peloids at the bottom of the Black Sea. It can be assumed that subaerial areas, possibly the oil and gas bearing East Siberian, Chukchi, Anadyr and other sedimentary basins, are promising in relation to the discovery of new accumulations of therapeutic sulfide-silt muds. In carrying out oil and gas prospecting in the waters of the poorly studied northern seas, sulfide silts should be considered an indicator of the oil and gas potential of submarine sedimentary basins.

Keywords: the Russian Far East, sea shores, therapeutic mud, methane flows, groundwater, sulfate reduction, sedimentary basins.

ВВЕДЕНИЕ

На Дальнем Востоке России (ДВР), омываемом морями Северного Ледовитого (Восточно-Сибирское и Чукотское) и Тихого (Берингово, Охотское и Японское) океанов, протяженность побережья составляет около 20 тыс. км. На этом протяжении известны только единичные проявления и месторождения морских лечебных грязей, в основном на юге региона (рис. 1).

Редкость нахождения скоплений лечебных грязей, по нашему мнению, объясняется недостаточной изученностью местных геолого-географических особенностей дальневосточных морских побережий, благоприятных для образования грязей. Отсутствие запросов на поиски новых скоплений лечебных грязей связано и с недостатком информации о возможностях пелоидотерапии. Распространено мнение, что грязи можно использовать для лечения только диагностированных заболеваний. Однако они показаны и для предупреждения заболеваний и оздоровления сотрудников, занятых на работах вахтовым методом. По условиям приема на работу эти сотрудники не имеют заболеваний, при которых противопоказано лечение грязями, но нуждаются в улучшении общего состояния и оздоровлении после многодневных вахт, часто в экстремальных условиях. Для этих целей желательно использовать спа-технологии [1, 2], сочетая пелоидотерапию с талассотерапией, применяя в холодном климате морскую воду, вымороженную до концентрации крепкой рапы (криопэг).

Цель данного исследования — выявить особенности распространения и формирования морских лечебных сульфидных иловых грязей, оценить перспективы открытия их на морском побережье ДВР.

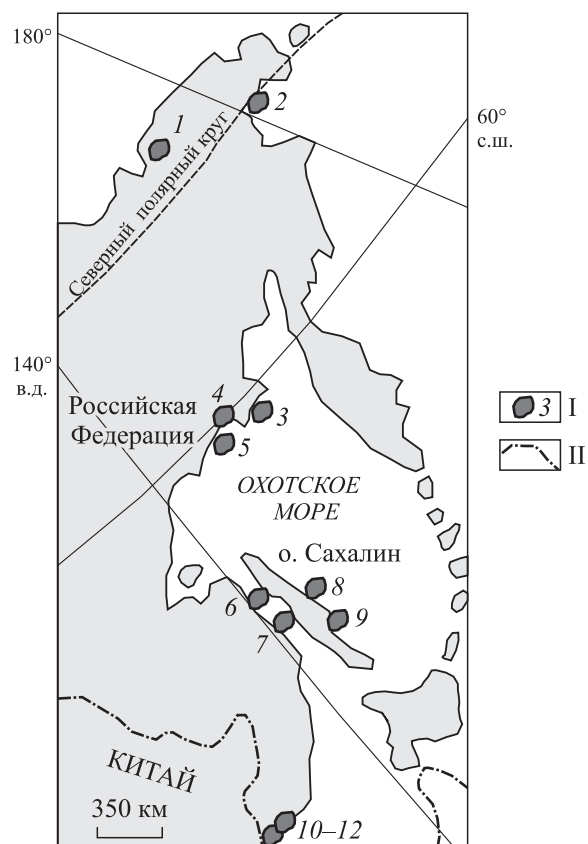
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе рассматриваются сульфидные иловые грязи на морском побережье ДВР. Материалами для анализа и обобщения послужили опубликованные и рукописные работы (в том числе авторов данной статьи) о результатах поисков и разведки известных проявлений и месторождений лечебных грязей. Рукописные отчеты хранятся в геологических фондах субъектов РФ, относящихся к территории ДВР.

Для выявления особенностей формирования состава иловых вод использовалась сравнительная оценка величин отношения основных компонентов химического состава этих вод (генетических коэффициентов) к аналогичным коэффициентам состава усредненной океанической воды. При этом учитывался факт их постоянства независимо от общей концентрации солей (закон Дитмара) [3]. Поскольку состав иловых вод генетически связан с составом воды водоема, в котором формируются пелиты, данный закон позволяет определять в них случаи притока пресной воды, судить о протекании в илах процессов, сопровождаемых накоплением или уменьшением содержания водорастворенных компонентов.

Рис. 1. Схема морского побережья Дальнего Востока России.

I — проявления морских сульфидных иловых грязей: 1 — устье р. Рыткучи, 2 — литораль залива Креста, 3 — Ольский лиман, 4 — Янская лагуна, 5 — Мотыклейский залив, 6 — бухта Сомон, 7 — бухта Тигиль, 8 — оз. Лебяжье, 9 — оз. Изменчивое. Скопления грязевых проявлений у побережья Приморья: 10 — залив Угловой, 11 — Мелководненское месторождение лечебных грязей, 12 — бухта Экспедиции. II — государственная граница РФ на суше.



ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

В формировании и распространении морских иловых сульфидных грязей ведущую роль играют геологические и геоморфологические факторы (объект исследования), которые на Дальнем Востоке России отличаются большим разнообразием. Последнее связано с обширной площадью региона (около 7 млн км²), меридиональной протяженностью береговой линии (около 5 тыс. км), участием в сложении морских берегов структур (блоков земной коры) орогенных поясов палеозойского, мезозойского и кайнозойского возраста [4], развитием в пределах этих поясов осадочных бассейнов (ОБ) с мезозойским и кайнозойским осадочным чехлом [5].

Отметим, что указанные геолого-географические факторы определяют климатическую и геологическую зональность. Первая характеризуется субширотной сменой климата от арктического до умеренного. Вторая усматривается в субрадиальном омоложении орогенных поясов — от палеозойских и раннемезозойских во внутренних районах до кайнозойских в направлении к Юго-Восточной Камчатке и Курильским островам. В этом же направлении изменяется возраст осадочного чехла — от мезозойского и мезокайнозойского до кайнозойского. Соответственно, можно заметить определенную поясность в распространении типов берегов.

Арктические моря до девяти месяцев в году закрыты льдами, амплитуда суточных приливов менее 1 м. В горных районах берега относятся к абразионно-бухтовым. В пределах низменностей развиты термоабразионные берега, связанные с размывом едомных толщ [6].

Гористые берега Берингова и Охотского морей на значительных расстояниях относятся к фиордовому типу. Наряду с этим здесь развиты складчато-ровные и сбросовые берега, сформированные тектоническими процессами [7]. Эти моря бурные, с суточными приливами до 12 м (Пенжинская губа Охотского моря). Поэтому встречаются берега с приливными осушками и илистые (ваттовые). Широко представлены берега аллювиальных равнин (Западная Камчатка, о. Сахалин, побережье Амурского залива). Поскольку часть ОБ в четвертичное время была поднята на 150–300 м выше уровня моря, то сформировались риасовые, абразионно-аккумулятивные, абразионно-аккумулятивно-бухтовые берега.

На побережье Японского моря развиты разнотипные берега первичного расчленения, однако в Приморье и на побережье Южного Сахалина широко распространены абразионные типы, которые можно отнести к вторично-расчлененным [8].

Состав современных морских отложений, с которыми связаны сульфидные илы, определяется геолого-геоморфологическими и гидродинамическими условиями. На берегах Восточно-Сибирского и Чукотского морей за счет размыва едомных толщ в прибрежной полосе распространены песчаные и песчано-алевритовые осадки. В закрытых лиманах и заливах встречаются илисто-глинистые скопления мощностью до 10–12 м [9, 10].

На открытых незащищенных берегах Охотского, Берингова и Японского морей голоценовые осадки представлены валунистыми гравийно-галечными отложениями. Накопление пелитов и алевритов возможно в полузакрытых и закрытых бухтах и лиманах [11]. Таким образом, в прибрежной зоне морей, омывающих дальневосточное побережье, геоморфологическая обстановка благоприятна для формирования скоплений сульфидных иловых грязей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика проявлений и месторождений сульфидных иловых грязей. Как отмечено выше, при значительной протяженности дальневосточной береговой линии здесь известно лишь незначительное число проявлений морских грязей, под которыми мы подразумеваем выявленные участки распространения илов с признаками сульфидности, степень изученности которых позволяет предполагать их бальнеологическую ценность.

Очень слабая степень изученности проявлений морских грязей не всегда позволяет считать их месторождениями. К месторождениям отнесены участки залегания сульфидных илов, лечебная значимость которых определена одним из специализированных научно-производственных предприятий (Томский НИИ курортологии и физиотерапии; Национальный медицинский исследовательский центр реабилитации и курортологии Министерства здравоохранения). Наиболее изучены лечебные сульфидные илы на берегах заливов и бухт Японского моря (залив Угловой, бухты Экспедиции, Мелководная, лагуны Тихая, Лебединая и др.) (рис. 2).

Наиболее известно месторождение грязей в заливе Угловом в пригородной зоне Владивостока. На базе этого месторождения с 1926 по 2000 г. функционировал санаторий «Садгород» [12–14]. Грязь

Рис. 2. Схема изученных месторождений сульфидных иловых грязей в Южном Приморье.

I — месторождения: 1 — залив Угловой, 2 — Мелководненское, 3 — бухта Экспедиции.



иловая, серая, однородная, мягкопластичная, с запахом сероводорода, объемный вес — $1,42 \text{ г/дм}^3$, величина pH грязи — 6,6. Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) варьирует от -75 до -100 мВ . Минерализация грязевого раствора — до $29,89 \text{ г/дм}^3$; значение его pH — 6,9; состав сульфатно-хлоридный магниевый-натриевый. Грязь добывали со дна акватории залива, эксплуатационная мощность илов в среднем $0,34 \text{ м}$. Оцененные запасы — $265,1 \text{ тыс. м}^3$.

Аналогом грязи месторождения в заливе Угловом рассматриваются грязи месторождения в бухте Экспедиции, расположенного в северо-западной части залива Посыета. Грязь здесь иловая, темно-серая, однородная, пластичная, с запахом сероводорода. Объемный вес — $1,41 \text{ г/дм}^3$, значение pH — от 7,2 до 7,4, Eh составляет -109 мВ . Минерализация грязевого раствора — 32 г/дм^3 , величина pH — 7,2. Состав воды грязевого отжима хлоридный магниевый-натриевый. Иловые отложения выстилают дно бухты, они засорены ракушкой. Общая мощность илов достигает 11 м . Запасы лечебных грязей оцениваются в $14,4 \text{ млн т}$.

Перспективными для освоения являются проявления сульфидных грязей в вершине бухты Воевода на о. Русском, в акваториях объектов 2-го порядка — бухтах Мелководной и Круглой [15]. Илы темно-серые, однородные, с запахом сероводорода, объемный вес — $1,25\text{--}1,75 \text{ г/дм}^3$, величина pH грязей — 7–7,8, Eh составляет -109 мВ , минерализация грязевого раствора — от $30,8$ до $48,3 \text{ г/дм}^3$. Состав наиболее минерализованного раствора хлоридный магниевый-натриевый. Объем лечебных грязей утвержден территориальной комиссией по запасам Приморского края по категории P_1 в количестве $391,3 \text{ тыс. м}^3$. Отмечена возможность ведения опытно-промышленной эксплуатации и необходимость дальнейших исследований.

Как северное проявление морских сульфидных грязей на побережье Японского моря можно рассматривать скопление илов в лагуне Сомон [14]. Илы черного цвета, с запахом сероводорода, плотные. Мощность скопления $1\text{--}2 \text{ м}$. В западной части лагуны илы без резкой границы переходят в хорошо разложившийся торф. Лечебные свойства илов изучали специалисты Центрального НИИ курортологии и физиотерапии (ЦНИИКиФ, ныне Национальный медицинский исследовательский центр реабилитации и курортологии). Согласно их заключению, иловые отложения лагуны могут считаться лечебными с минерализацией грязевого раствора $7,5 \text{ г/дм}^3$. Воды хлоридные натриевые с содержанием брома 23 мг/дм^3 и йода 3 мг/дм^3 . Количество сернистого железа в грязи (гидротроиллита) — $0,123 \%$, сероводорода — $0,09 \%$, содержание органических веществ в илах — $10,1 \%$ в пересчете на сухую грязь. Низкая минерализация грязевого раствора вызвана ежесуточными приливами и отливами с амплитудой до 1 м . Во время отлива минерализация воды в лагуне понижается до $0,23 \text{ г/дм}^3$, в прилив возрастает до 15 г/дм^3 . Значительные запасы сульфидных грязей (до 125 тыс. м^3) позволяют рекомендовать их для грязелечения. Начиная с лета 1971 г. они использовались в профилакториях, доставляли грязи автотранспортом в бочках. В лечебных целях в грязи добавляли солоноватую воду из лагуны.

В южном секторе Охотского моря известно проявление сульфидных илов в акватории оз. Изменчивого на о. Сахалин. Озеро соединено протокой с заливом Мордвинова. Лечебный ил покрывает дно оз. Изменчивого слоем мощностью $0,6 \text{ м}^1$. Ил черного цвета, с запахом сероводорода, пластичный, объемный вес — $1,3\text{--}1,4 \text{ г/дм}^3$. Состав илового отжима хлоридный магниевый-натриевый, содержание брома — до 67 мг/дм^3 , величина pH — 7,3. От состава воды в озере отличается низким содержанием сульфат-иона (3% мг-экв/дм³), в озерной воде — 9% мг-экв/дм³. Запасы грязей оценены и утверждены территориальной комиссией по запасам в объеме $10,76 \text{ млн м}^3$. Грязи добывают

¹ Анализ состояния гидроминеральных ресурсов о. Сахалин с перспективой их освоения за 2018 г.: Отчет о НИР Сахалин. гос. ун-та / Науч. руководитель В.А. Сахаров. — Южно-Сахалинск, 2019. — 91 с.



Рис. 3. Схема проявлений сульфидных иловых грязей Северного Приохотья.

1 — проявления: 1 — Мотыклейское (бухта Оджан), 2 — Янская лагуна, 3 — Ольский лиман.

для нужд местных лечебных учреждений с 1975 г. За период до 2018 г. добыто 10,1 тыс. м³. Аналогичны по составу и условиям залегания сульфидные илы озера (лагуны) Лебяжье, которое в настоящее время техногенно сильно изменено, поэтому мы его не рассматриваем.

На континентальном побережье Охотского моря севернее устья р. Амур до устья р. Пенжины и далее к югу до мыса Лопатка п-ова Камчатка установлено только три про-

явления сульфидных иловых грязей — у берега Тауйской губы в вершине Мотыклейского залива в бухте Оджан, в лагуне Янской и Ольском лимане (рис. 3).

Наиболее изучены лечебные свойства илов бухты Оджан — объекта 2-го порядка залива Мотыклейского. Проявление было открыто и исследовано специализированной партией ЦНИИКиФ в 1987 г. Илы бухты черные и темно-серые, мазеподобной консистенции, с запахом сероводорода. Их мощность в зоне осушки при отливе — от 0,36 до 0,9 м. Общая ширина пояса обнажаемых при отливе илов около 1 км. Анализ физико-химических свойств илов, выполненный в ЦНИИКиФ, показал, что их засоренность частицами или фракциями размером менее 0,25 мм — от 0,5 до 22,6 %, вблизи гравийно-галечникового пляжа — до 8,74 %. Влажность грязей — от 48,6 до 59,7 %, удельный вес — 1,38 г/см³; содержание сульфида железа (FeS) в сырой грязи — 0,52 %, что соответствует содержанию сероводорода 0,19 %. Кроме того, в грязевом растворе определено содержание брома — 24,5–53,3 мг/дм³, йода — 4,2–4,6, фтора — 0,2–0,3 мг/дм³. Состав грязевого раствора на площади проявления меняется незначительно, оставаясь гидрокарбонатно-хлоридным магниево-натриевым, но минерализация его на участках, прилегающих к устьям ручьев, впадающих в бухту, меняется от 3,2 до 29,6 г/дм³ по мере удаления от берега при отливе до 1 км. Наиболее типичный состав грязевого раствора гидрокарбонатно-хлоридный магниево-натриевый, величина pH — 7,2. По предварительной оценке, запасы морских грязей — 105,6 тыс. м³, при общих ресурсах бухты Оджан около 8 млн м³. По своим физическим, химическим и бальнеологическим показателям грязи могут применяться для лечения заболеваний костно-мышечной, нервной систем, органов дыхания, кровообращения и др.

Проявление лечебных илов Янской лагуны примыкает к внутреннему берегу морского бара, отделяющего лагуну от Тауйской губы Охотского моря (см. рис. 3). На литорали лагуны илы залегают сплошным плащом. Верхний его слой (наил) толщиной 5–10 см имеет текучую консистенцию, ил черный с маслянистым блеском. Примерно через 1,5 ч после схода воды вся обнаженная площадь покрывается конусовидными насыпями высотой 3–5 см над норками илоедов, среди которых преобладают черви. Верхний слой лежит на тугопластичном черном иле с запахом сероводорода. По данным опробования, мощность иловых накоплений возрастает от пляжной полосы к осевой части бухты и на удалении 500 м от пляжа достигает 2,5–3 м [16]. По данным наших исследований, в 2009 г. содержание гидротроиллита в илах не превышало 0,4 %, что соответствует концентрации сероводорода в сырой грязи 0,15 %. Определены также диатомовые водоросли, споры и пыльца современной растительности.

Изучение минерального состава отобранных нами проб в шести точках показало, что до изученной глубины 0,8 м происходит изменение фракционного и минерального состава илов. В придонном слое (наилке) в интервале 0–0,1 м пелитовая фракция (размер <0,001 мм) занимает 40–60 % объема пробы, 0,1–0,15 м — до 60–70 %; в интервале 0,4–0,6 м содержание глинистых частиц превышает 70 %, представлены они гидрослюдой. Минеральный состав алевритовой фракции (0,01–0,001 мм) в изученном слое меняется (в % от общего числа зерен): кварц — 14–17, полевого шпата — 10–15; амфибол зеленый и роговая обманка — 7–11. Среди других минеральных разновидностей — биотит, хлорит, мусковит и др. С глубиной сокращается до единичных знаков содержание амфибола и роговой обманки, полевого шпата, мусковита до единичных знаков, появляется хлорит (до 5 %). На ос-

нове этих данных можно судить о происходящих процессах диагенетического преобразования гранулометрического и минерального составов осадков в сульфидных илах.

Бальнеологические свойства илам придают и поровые воды хлоридного или сульфат-хлоридного магниево-натриевого состава с минерализацией от 7–8 до 26 г/дм³. Грязевый отжим в пробах, отобранных в отлив примерно в 200 м от пляжной полосы, имеет состав хлоридный магниево-натриевый, величина pH — 6,5; H₂SiO₃ — 69,8 мг/дм³. Согласно заключению Томского НИИ курортологии и физиотерапии (ТНИИКиФ), по результатам проведенных анализов одной пробы и в соответствии с «Классификацией минеральных вод и лечебных грязей для целей их сертификации» [17], донные илы Янской лагуны Тауйской губы по основным классификационным признакам соответствуют классу слабосульфидных среднеминерализованных лечебных грязей Садгородской разновидности. Более углубленного изучения данного скопления сульфидных грязей не проводилось. Практически грязи не используются.

Проявление лечебных илов Ольского лимана приурочено к устьевой зоне р. Ола и отделено от Тауйской губы Охотского моря системой кос и островов. При отливе большая часть площади илистого дна обсыхает, вода сохраняется в центральной части водоема и вблизи береговой зоны. Как и в Янской лагуне, поверхность литорали при отливе покрывается конусовидными насыпями илоедов. Вскрытый шурфами ил двухслойный. Верхний слой, контактирующий в прилив с водной массой, имеет толщину около 5–6 см. Глубже залегает черный ил пластичной консистенции с редкими «плавающими» зернами гравия диаметром 0,2–0,3 см. На вкус ил солоноватый, без зерен песчинок. Мощность ила в пределах линии минимального отлива более 1 м. Согласно результатам изучения проб, отобранных нами по схеме аналогичного опробования скоплений в Янской лагуне, по минеральному и фракционному составу ил сходен с сульфидными илами указанной лагуны. Это говорит об одинаковых условиях их накопления.

Физико-химический анализ одной пробы ила Ольского лимана выполнен в ТНИИКиФ. По результатам его сделано заключение, что илы соответствуют классу среднесульфидных среднеминерализованных лечебных грязей Учумской разновидности. По предварительной оценке, ресурсы лечебных илов при средней их мощности около 1,5 м составляют примерно 10–11 млн м³. Таким образом, выявленные проявления лечебных грязей могут стать объектами дальнейших более детальных исследований.

На берегах морей Северного Ледовитого океана и Берингова моря Тихого океана выявлено одно проявление лечебной грязи [18]. Оно находится на литорали залива Креста — объекта 2-го порядка Анадырского залива, примерно в 0,5 км южнее пос. Конергино. Протяженность обследованного грязе-проявления вдоль пляжа — около 1 км при ширине литорали около 500 м. Мощность иловых отложений — от 0,2 до 1 м. Грязи от темно-серого до черного цвета, содержание сульфидов — до 0,25 %. Засоренность частицами размером 0,25–5 мм не более 2,5 %; минерализация грязевого отжима — 28–32 г/дм³, вода хлоридная магниево-натриевая, слабощелочная (величина pH 7,2–7,4). Содержание брома — 65 мг/дм³, йода — 6 мг/дм³. Общие запасы грязи оцениваются в 67 тыс. м³. По результатам обследования грязепроявления в заливе Креста можно говорить о необходимости его дальнейшего изучения, чтобы отнести к месторождению с учетом благоприятных геолого-гидрогеологических условий.

Побережье арктических морей в отношении перспектив обнаружения проявлений морских лечебных грязей не изучено. На основе материалов геологических исследований можно предположить, что в лагунах и закрытых бухтах Восточно-Сибирского и Чукотского морей на глубине до 40 м существуют локальные скопления ила, который может быть лечебным [9, 10]. Практический интерес представляют площади, заливаемые морскими водами при верхнеплейстоцен-голоценовых ингрессиях. Это предположение можно подтвердить данными, полученными в 1979 г. при бурении скважин у пос. Рыткучи в приустьевой части одноименной реки. Скважины бурились в зимнее время как с поверхности озер, так и в речной пойме. На глубине 9,2 м залегают илы темно-серые и черные, со слабым запахом сероводорода, подстилаемые на глубине 21 м такими же илами с прослоями водоносного песка. Подземные воды имеют минерализацию до 40,2 г/дм³, температуру –2,5 °С. Состав их хлоридный магниево-натриевый, величина pH — 7,6; содержание железа общего — 0,5 мг/дм³. Интерес вызывают высокие концентрации иона аммония — от 60 до 200 мг/дм³. Бальнеологические свойства вскрытых илов не изучены, но, предположительно, они соответствуют грязям Приморья и Охотского моря.

В целом отметим, что вода в грязевых растворах всех проявлений от побережья Японского моря до арктического Восточно-Сибирского имеет сходный характер с преобладанием хлоридов щелочей и щелочных металлов (табл. 1, 2), что отражает их генетическую связь с морем.

Таблица 1

Химический состав растворов сульфидных иловых грязей, по [12, 16]

Местоположение проявления (месторождения) грязи	Содержание макрокомпонентов, мг/дм ³						Сумма ионов, мг/дм ³
	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	
Бухта Мелководная, о. Русский	14 650	732	1727	24 850	5965	268	48 272
Залив Угловой (санаторий «Садгород»)	8910	694	1083	15 435	3510	146	29 632
Бухта Экспедиции, залив Посыета	10 058	300,6	1185,6	18 460	1250	756,4	32 010
Залив Мотыклейский, Тауйская губа, Охотское море	7797	240	922	1358	84	2745	25 326
Лагуна Янская, Тауйская губа, Охотское море	960	120	201	5035	550	23	6892
Лагуна Ольская, Тауйская губа, Охотское море	2334	302,1	516,9	4054	784	1904	9900
Пойма р. Рыткучи в 0,8 км выше устья, юго-запад Чаунской губы	11 358,8	480	2245	23 221	2186	786	40 265
Вода среднеокеаническая [19]	10 707	420	1317	19 342	2608	150	35 080

В табл. 1 приведены наиболее характерные гидрохимические показатели (использованы данные Л.Н. Санниковой, В.Р. Матвеевой, 1979 г.; В.А. Сахарова, 2018 г.). Можно предположить, что состав поровых вод в придонном слое илов меняется при отливе и приливе. Не исключено влияние притока пресных и слабосоленых подземных вод, сезонных промерзаний илов и образование сплошного ледового покрова, затрудняющего водогазообмен в толще илов. Большую роль играет криоме-

Таблица 2

Гидрогеохимические показатели сульфидно-иловых грязей побережья дальневосточных морей (по данным табл. 1)

Проявление (месторождение) грязи	Формула химического состава	Генетический коэффициент		
		rNa^+/rCl^-	$rSO_4^{2-}/rHCO_3^-$	$rCl^- - rNa^+/rMg^{2+}$
Бухта Мелководная, о. Русский	$M 48,3 \frac{Cl 92}{Na 73 Mg 21}; pH 7$	0,79	28,2	0,9
Залив Угловой (санаторий «Садгород»)	$M 30 \frac{Cl 76 SO_4 14}{Na 76 Mg 17}; pH 8,9$	0,88	30,4	0,6
Бухта Экспедиции, залив Посыета	$M 32 \frac{Cl 93}{Na 79 Mg 18}; pH 7,2$	0,85	2,5	0,8
Оз. Изменчивое, зал. Мордвинова, о. Сахалин	$M 32,3 \frac{Cl 90}{Na 84 Mg 12}; pH 7,3; Br 67$	0,93	22,4	0,5
Залив Мотыклейский, Тауйская губа	$M 25,3 \frac{Cl 89 HCO_3 11}{Na 79 Mg 18}; pH 8,9$	0,89	0,38	0,51
Лагуна Янская, Тауйская губа, Охотское море	$M 6,9 \frac{Cl 81 SO_4 18}{Na 65 Mg 25 Ca 10}; pH 7$	0,8	23	0,6
Лагуна Ольская, Тауйская губа, Охотское море	$M 10 \frac{Cl 79 SO_4 11 HCO_3 10}{Na 72 Mg 20}; pH 7,2$	0,91	1,1	0,35
Пойма р. Рыткучи в 0,8 км выше устья, юго-запад Чаунской губы	$M 40,2 \frac{Cl 92}{Na 77 Mg 19}; pH 7,6;$ $NH_4 200; F_{общ.} 0,5$	0,83	3,6	0,76
Вода среднеокеаническая [19]	$M 35,1 \frac{Cl 90}{Na 77 Mg 18}; pH 7,6$	0,86	22	0,72

Примечание. Знак r перед символом иона означает, что содержание данного элемента выражено в эквивалентной форме — мг-экв/дм³.

таморфизм соленых иловых вод при их многолетнем промерзании, приводящий к образованию рассолов (криопэгов) с отрицательной температурой. Их примером является вода в толще илов черного цвета, вскрытых скважинами в приустьевой зоне р. Рыткучи.

Состав средней океанической пробы воды дает представление о процессах преобразования иловых вод (см. табл. 2). По величине отношения $r\text{SO}_4^{2-}/r\text{HCO}_3^-$ отчетливо выделяется группа грязевых проявлений, для которых это отношение снижается до значений первых единиц (бухта Экспедиции, залив Мотыклейский, лагуна Ольская, южный берег Чаунской губы). Для проявлений данное отношение близко к среднему океаническому. Это объясняется тем, что пробы грязи из первой группы были взяты вблизи места генерации H_2S и HCO_3^- , из второй — удалены от места протекания процесса сульфатредукции. Перенос гидротроиллита по площади аккумуляции илов сопровождается его частичным окислением и увеличением содержания сульфат-иона до значений средней океанической пробы и даже выше.

Приведенные в табл. 2 генетические коэффициенты $r\text{Na}^+/r\text{Cl}^-$ и $r\text{Cl}^- - r\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ отражают участие морской воды в формировании состава грязевых растворов. Величина коэффициента $r\text{Na}^+/r\text{Cl}^- > 0,86$ указывает на относительное накопление Na^+ в растворе за счет разбавления пресной грунтовой или речной водой (лиман Ольский, залив Мотыклейский, оз. Изменчивое, залив Угловой). Значение этого коэффициента меньше 0,86 может свидетельствовать об увеличении в растворе содержания хлоридов щелочных земель за счет катионного обмена. Вероятен катионный обмен и при вымораживании подземной и морской воды при суточных, сезонных или многолетних промерзаниях. Последнее было возможно в позднем плейстоцене в сартанском криохроне [20], а также в малый ледниковый период голоцена в XVI–XVIII вв. [21].

Закономерности образования и распространения сульфидных иловых грязей. Следует отметить, что проявления морских сульфидных иловых грязей изучались лишь с позиции оценки их бальнеологических свойств. Происхождение их связывают с накоплением алевроитовой и пелитовой фракций в прибрежно-морских водоемах или в закрытых бухтах и заливах со слабыми (ламинарными) придонными течениями и глубоким преобразованием органического вещества (ОВ). Обобщив большое число публикаций по обсуждаемой тематике, С.В. Мурадов [22, 23] сделал вывод, что ОВ, необходимое для накопления морских сульфидных илов на дне этих водоемов, представлено двумя типами — автохтонным растительного и животного происхождения, образуемым в водоеме или являющимся торфом затопленных маршевых болот, и аллохтонным, т. е. привнесенным в водоем течениями воды, ветра, морскими волнами. Допускается, что ОВ может быть смесью автохтонных и аллохтонных отмерших растений и животных. Например, считают, что ОВ подобной смеси участвует в образовании сульфидных илов в бухте Сомон [14].

Процесс преобразования (диагенеза) растительных и терригенных донных отложений преимущественно бактериальный [24]. Он проходит в два этапа. На первом этапе за счет автолиза, т. е. саморастворения мертвых клеток и тканей под действием собственных гидролитических ферментов, гетеротрофных бактерий и микрогрибов (первичные анаэробы), подвергаются гидролизу и брожению белки, липиды, поли- и моносахариды, с образованием низших жирных кислот, спиртов, кетонов, CO_2 и H_2O .

На втором этапе метаболиты первого служат субстратами для вторичных анаэробов — сульфатредуцирующих и метанообразующих бактерий по схеме: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{CO}_2 + 12\text{H}_2$; $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. В присутствии сульфат-иона сульфатредуцирующие бактерии окисляют метан с образованием сернистых соединений: $\text{SO}_4^{2-} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$. Участие в этих процессах простых соединений: углекислого газа, водорода, метана — связано с тем, что стенки сероводород- и метангенерирующих бактерий доступны для диффузионного проникновения только простых газов, необходимых для метаболизма.

Микробиологические процессы, происходящие в донных илах на глубине до 1 м, приводят не только к преобразованию органических веществ, но и к изменению физико-химических параметров среды, перестройке минерального состава отложений, в том числе к преобразованию силикатов в глинистые минералы. Ведущая роль в этих процессах принадлежит сульфатредуцирующим бактериям [25, 26].

Генерируемые сернистые соединения при величине pH в пределах 6–8 представлены поровну в виде молекулы H_2S и в ионной форме HS^- , которая, активно соединяясь с ионами железа, образует гидротроилит ($\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Последний преобразуется в пирит (FeS_2). Сероводород легко диффундирует в придонные слои воды, поэтому пополнение резерва сернистых соединений должно осуществляться постоянно.

На стадии позднего диагенеза остаточное ОВ представлено устойчивыми к гидролизу соединениями, такими как лигнин, липиды (липоиды), смолы, воски. Их участие в формировании углеводов проявляется при росте температур и давления.

Следовательно, если сульфидные грязи образуются при разложении современного ОВ, то наиболее насыщен сернистыми компонентами слой до 1 м от донной поверхности. В этом слое поровые хлоридные воды преобразуются в гидрокарбонатные при уменьшении концентрации сульфатов. Надо отметить, что послойное изучение скоплений сульфидных илов на Дальнем Востоке не проводилось, но сам факт длительной эксплуатации Садгородского месторождения говорит об устойчивом содержании сернистых соединений по разрезу этого бальнеологического объекта. В единственном случае при разведке месторождения Ясное в акватории бухты Экспедиции поинтервально опробована скважина глубиной 9 м. По всей глубине физико-химические свойства сульфидных илов постоянны [27]. Это возможно только при подтоке простейшего ОВ — метана — от подошвы илов. Поэтому возникает вопрос о постоянном источнике этого углеводорода, необходимого для метаболизма сульфатредуцирующих бактерий.

Анализируя географические условия распространения морских сульфидных илов, мы обратили внимание на то, что лагуны или бухты, содержащие рассматриваемые скопления, тяготеют к субаэральной зоне более крупных субмаринных осадочных бассейнов, перспективных в отношении нефтегазоносности или метаноносных угольных пластов. Так, месторождение залива Углового находится в зоне Угловской угленосной впадины, большая часть площади которой является фрагментом перспективной на нефть и газ субмаринной впадины Амурского залива Японского моря. Месторождение Ясное (бухта Экспедиции) приурочено к Хасанской впадине с залежами метаноносных углей [28]. Мелководненское месторождение грязи на о. Русском привязано к площади распространения верхнепермских отложений с угленосными прослоями и линзами. Допускаем, что названные угленосные и, возможно, нефтегазоносные впадины являются составными частями крупного субмаринного осадочного бассейна залива Петра Великого [29].

Весьма наглядна приуроченность проявлений лечебной сульфидно-иловой грязи на берегу Охотского моря к краевым субаэральным зонам субмаринных осадочных бассейнов, перспективных для поисков месторождений нефти и газа [30, 31]. Хорошо заметна связь месторождения оз. Изменчивого (о. Сахалин) с Южно-Сахалинским нефтегазоносным бассейном [32].

Месторождения лечебной грязи Сомон и Тигиль находятся на окраинах грабенообразных впадин в составе западного борта, возможно, нефтегазоносного субмаринного Западно-Сахалинского осадочного бассейна, большая часть площади которого находится в акватории Татарского пролива [32].

Все проявления сульфидных грязей у северного берега Охотского моря сформировались в зоне Амахтонского субмаринного осадочного бассейна [33]. На площади Анадырского нефтегазоносного осадочного бассейна расположено проявление сульфидных илов в вершине залива Креста. Такая приуроченность всех скоплений сульфидной грязи к зоне перехода субмаринной площади осадочного бассейна к субаэральной объясняется тем, что к этой зоне тяготеют выходы углеводородных газов, возникают очаги разгрузки подземных вод с водорастворенными органическими веществами [34].

Надо отметить, что рассматриваемая приуроченность месторождений сульфидных грязей к осадочным бассейнам, перспективным в отношении нефти и газа или метаноносных угольных пластов, — всеобщее явление. Например, широко известные месторождения лечебных грязей озер Эльтон и Баскунчак [35] находятся на окраине нефтегазоносного Прикаспийского осадочного бассейна. Проявления лечебных грязей Крыма также приурочены к нефтегазоносным бассейнам [36, 37].

Наиболее полно и послойно изучены воды Черного моря. Установлено, что сероводородное заражение этого бассейна на 80 % обеспечено деятельностью сульфатредуцирующих бактерий, потребляющих метан, который поступает из нефтегазоносных недр морского дна. Около 20 % H_2S генерируется за счет разложения современного ОВ [38]. Это заключение подтверждается данными гидрогеохимических исследований иловых вод этого моря. Установлено, что отношение щелочного резерва ($HCO_3^- + CO_3^{2-}$) к SO_4^{2-} (мг-экв/кг), которое отражает активность сульфатредукции, повсеместно возрастает с глубиной залегания слоев донных отложений [39] и связано с диффузионным и струйным поступлением метана из недр морского дна. Подобные примеры связи сульфидизации донных илов с притоком ОВ, в данном случае CH_4 , можно продолжать и далее по другим морским системам. Данная связь полностью соответствует концепции энергомассообмена океана с литосферой и атмосферой, в рамках которой формируются знания о геохимических процессах в донных отложениях дальневосточных морей [40].

С учетом новых представлений об образовании сульфидных иловых грязей можно заключить, что наличие их скоплений в прибрежно-морской зоне говорит о высокой перспективности всех субмаринных осадочных бассейнов Дальнего Востока в отношении открытия месторождений нефти и газа. Особый интерес представляет побережье арктических морей, прежде всего южный берег Чаунской губы Восточно-Сибирского моря. Вскрытые здесь подземные воды с большим содержанием иона аммония могут свидетельствовать о разрушающемся месторождении нефти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена генетическая связь сульфидных иловых грязей на морском побережье Дальнего Востока с осадочными бассейнами, перспективными в плане месторождений угля, нефти и газа. Это позволяет рекомендовать проведение поисков новых скоплений лечебных морских грязей на побережьях субаэральных участков осадочных бассейнов, расположенных в морских акваториях. Вывод о наличии указанной связи базируется на обоснованном предположении о ведущей роли в сульфатредукции в илах метана, мигрирующего из недр субмаринных осадочных бассейнов. В свою очередь, наличие таких грязей является показателем возможной нефте- или газоносности субмаринных осадочных бассейнов, поэтому на эти скопления нужно обратить внимание при геологических исследованиях как на суше, так и в море.

Сделан вывод о возможности генерации глинистых минералов при сульфатредукционных процессах *in situ* во вмещающих современных морских отложениях.

Бальнеологическая значимость сезонных и многолетних изменений состава грязевых растворов при их замерзании и оттаивании требует дальнейшего изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белова О. SPA-терапия. — Ростов-на-Дону: Феникс, 2005. — 160 с.
2. Креббин-Бэйлей Д., Харрингтон Д., Харкап Д. SPA-терапия в индустрии красоты. — М.: Рипол-классик, 2008. — 304 с.
3. Алевкин О.А., Ляхин Ю.И. Химия океана. — Л.: Гидрометеиздат, 1984. — 344 с.
4. Ханчук А.И., Голозубов В.В., Горячев Н.А., Бялобжеский С.Г., Попеко П.И. Тектоническая схема Дальнего Востока России. — Прил. к кн.: Геодинамика, магматизм и металлогения Дальнего Востока России: в 2 кн. — Владивосток: Дальнаука, 2006. — Кн. 1. — 527 с.
5. Иванов В.В. Осадочные бассейны Северо-Восточной Азии. — М.: Наука, 1985. — 208 с.
6. Лукьянов С.А., Соловьев Г.Д. Берега Карского моря и моря Лаптевых, Восточно-Сибирского и Чукотского морей // Геоэкологическое состояние арктического побережья России и безопасность природопользования. — М.: ГЕОС, 2007. — С. 492–502.
7. Добровольский А.В., Залогин Б.С. Моря СССР. — М.: МГУ, 1982. — 191 с.
8. Коробов В.В., Уткин И.В., Мясников Е.А., Сорокин П.С., Чупрынин В.И. Эколого-геоморфологические аспекты развития портовых сооружений в Хасанском районе (Приморский край) // Современные научные исследования и инновации. — 2016. — № 10 [Электронный ресурс]. — <https://web.snauka.ru/issues/2016/10/70657> (дата обращения 17.07.21).
9. Шапошников Г.Н., Александров Г.П., Ганешин Г.С. Государственная геологическая карта РФ. М-6 1:1 000 000. Лист R-59(60) — Билибино (новая серия). Объяснительная записка. — СПб.: ВСЕГЕИ, 1999. — 146 с.
10. Государственная геологическая карта РФ. М-6 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Чукотская. Лист R-1, 2 (о. Врангеля). Объяснительная записка / Отв. ред. Е.А. Гусев. — СПб.: ВСЕГЕИ, 2014. — 144 с.
11. Свиточ А.А. Морской плейстоцен дальневосточных побережий // Тихоокеанская геология. — 2004. — Т. 23, № 3. — С. 76–93.
12. Антонюк М.В., Челнокова Б.И., Гвозденко Т.А., Фотина О.Н. Лечебные грязи Приморского края и перспективы их использования // Перспективы развития инноваций в биологии: Материалы Всерос. науч. школы для молодежи (Владивосток, 26 октября — 2 ноября 2009 г.) / Под общ. ред. Н.В. Воеводиной, Н.С. Бухалевой, Н.Н. Ханчука. — М.: Изд-во Всерос. ин-та науч. и техн. информации РАН, 2010. — С. 83–92.
13. Минеральные воды и лечебные грязи Дальнего Востока: Справочник. 2-е изд. дополн. / Сост. Б.И. Челнокова, Е.М. Иванов, Т.А. Гвозденко. — Владивосток: Изд-во Дальневост. гос. ун-та, 2010. — 128 с.
14. Кулаков В.В., Сидоренко С.В. Минеральные воды и лечебные грязи Приамурья. — Хабаровск: Изд-во Дальневост. гос. мед. ун-та, 2017. — 474 с.
15. Челнокова Б.И., Иванов Е.М., Щетинин В.М. Новое перспективное месторождение морских иловых сульфидных лечебных грязей Приморского края // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечеб. физ. культуры. — 2009. — № 3. — С. 40–41.
16. Глотов В.Е., Глотова Л.П. Лечебные ресурсы Магаданской области. Особенности формирования и распространения // Вестн. Сев.-Вост. науч. центра ДВО РАН. — 2017. — № 2. — С. 13–24.

17. Годовых Т.В., Годовых В.В. Лечебные ресурсы Чукотки // Наука Северо-Востока России — начало века: Материалы Всерос. науч. конференции (Магадан, 26–28 апреля 2005 г.). — Магадан: Изд-во Сев.-Вост. науч. центра ДВО РАН, 2005. — С. 460–463.
18. Классификация минеральных вод и лечебных грязей для целей их сертификации: Методические указания № 2000/34. — М.: Типография министерства РФ, 2000. — 75 с.
19. Справочник гидрогеолога / Под общ. ред. М.Е. Альтовского. — М.: Гостоптехиздат, 1982. — 616 с.
20. Фотиев С.М. Подземные воды криогенной области России (классификация) // Криосфера Земли. — 2013. — Т. XVII, № 2. — С. 41–59.
21. Леви Н.Г., Воронин В.И. Малый ледниковый период. Гелиофизические и природно-климатические аспекты // Археология и геоэкология. Сер. Геоархеология. Этнология. Антропология. — 2014. — Т. 9. — С. 2–33.
22. Мурадов С.В. Формирование и биологическая активность грязе-иловых отложений. — Владивосток: Дальнаука, 2000. — 91 с.
23. Мурадов С.В. Экологические и микробиологические особенности формирования и состояния месторождений лечебных грязей: Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. — Томск, 2014. — 43 с.
24. Логвиненко Н.В., Орлова Л.В. Образование и изменение осадочных пород на континенте и в океане. — Л.: Недра, 1987. — 237 с.
25. Ehrlich H.L. Geomicrobiology. — New York: Marcel Dekker, Inc., 1996. — 719 p.
26. Наймарк Е.И., Ерошев-Шак В.А., Чижилова Н.П., Компанцева Е.И. Взаимодействие глинистых минералов с микроорганизмами: обзор экспериментальных данных // Журн. общей биологии. — 2007. — Т. 70, № 2. — С. 155–167.
27. Васильченко А.Ф., Бадалов Н.Г., Деркачева Л.Н. Природные ресурсы бухты Экспедиции как основа создания курортного центра на побережье залива Петра Великого Японского моря // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечеб. физ. культуры. — 2014. — Т. 91, № 4. — С. 63–60.
28. Обжиров А.И., Гресов А.И., Шакиров Р.Б., Агеев А.А., Верещагина О.Ф., Яновская О.С., Пестрикова Н.П., Коровицкая Е.Б., Дружинина В.В. Метанопроявления и перспективы нефтегазоносности Приморского края. — Владивосток: Дальнаука, 2007. — 167 с.
29. Крапивнер Р.Б., Данилина Г.С. Новые данные о строении и истории развития шельфа и материкового склона Японского моря в районе Южного Приамурья // Бюл. Московского общества испытателей природы. Отдел геологии. — 1976. — Т. 51 (3). — С. 36–52.
30. Глотов В.Е., Глотова Л.П. Флюидогеохимические и органогеохимические зональности в осадочных бассейнах Североохотоморского шельфа в связи с оценкой их нефтегазоносности // Геология и геоэкология континентальных окраин Евразии. — М.: ГЕОС, 2012. — Вып. 4. — С. 137–147.
31. Кулаков В.В. Субмаринные гидрогеологические структуры и подземные воды Охотоморского региона // Тихоокеанская геология. — 2021. — Т. 40, № 5. — С. 86–103.
32. Шеин В.С., Игнатова В.Г. Геодинамика и перспективы нефтегазоносности осадочных бассейнов Дальнего Востока. — М.: Изд-во Всерос. нефтян. науч.-исслед. геологоразвед. ин-та, 2007. — 296 с.
33. Гревцев А.В., Глотов В.Е., Глотова Л.П., Соинская С.М. Прогнозные ресурсы углеводородного сырья шельфа // Ландшафты, климат и природные ресурсы Тауйской губы. — Владивосток: Дальнаука, 2006. — С. 477–494.
34. Глотов В.Е., Глотова Л.П. Химические показатели водообмена в североохотоморской прибрежной зоне // Вода: химия и экология. — 2014. — № 10 (76). — С. 24–31.
35. Брылев В.А., Князев Ю.П., Меников С.Н. Эльтон-Баскунчакский регион — кандидат в список всемирного наследия ЮНЕСКО // Природа. — 2019. — № 10. — С. 49–55.
36. Круглякова Р.П., Круглякова М.В., Шевцова Н.Г. Геолого-геохимическая характеристика естественных проявлений углеводородов в Черном море // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. — 2009. — № 1 (15). — С. 37–51.
37. Гусаров И.А., Сагдеева А.А., Парфиров Е.Н. Перспективы освоения нефтегазоносных ресурсов Крыма // Вестн. Казан. технол. ун-та. — 2014. — Т. 17, № 8. — С. 280–283.
38. Леин А.Ю. Метан сипов, грязевых вулканов и газогидратов в Черном море // Система Черное море. — М.: Науч. мир, 2018. — С. 671–676.
39. Гурский Ю.Н. Химический состав и процессы метаморфизации иловых вод Черного моря // Система Черное море. — М.: Науч. мир, 2018. — С. 471–542.
40. Тищенко П.Я. Кислотно-основное равновесие в морских и эстуарных водах: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — Владивосток, 2007. — 50 с.

Поступила в редакцию 06.10.2021

После доработки 22.02.2022

Принята к публикации 01.11.2022