

6.3. Кислород и сероводород в верхнем слое донных отложений Черного моря

Н.А. Орехова, С.К. Коновалов

Черное море является наиболее изученным глубоководным бассейном с анаэробными условиями. Вследствие небольших размеров и ограниченного водообмена с другими морями влияние климатических факторов и обменных процессов на границе с донными отложениями здесь имеет более значимый отклик по срав-

нению с водами Мирового океана. Свой вклад вносит и значительный антропогенный прессинг, включающий зарегулирование стока рек, вынос загрязняющих веществ с речными водами и интенсивное судоходство. Положительный пресный баланс (превышение стока рек и осадков над испарением) определяет стратификацию Черного моря, характеризующуюся высокими вертикальными градиентами плотности на глубинах 50–150 м и ослабленным перемешиванием между поверхностными и глубинными водами [Kononov et al., 2007; Murray et al., 2005; Taillefert et al., 2007]. Это море считается *in-situ* лабораторией для изучения биогеохимических процессов, общих вопросов формирования структуры в аэробных, субкислородных и анаэробных условиях, возникновения и эволюции анаэробных условий в Мировом океане [Еремеев и др., 2001].

К настоящему времени гидрохимическая структура Черного моря достаточно подробно изучена. На протяжении многих десятилетий большое внимание уделялось исследованию распределения кислорода и сероводорода [Безбородов, Еремеев, 1993; Еремеев и др., 2001; Митропольский и др., 1982; Скопинцев, 1975; Kononov et al., 2006; Murray et al., 2005], изучены потоки, бюджет и цикл основных гидрохимических характеристик (азота, кислорода, марганца, сероводорода и пр.). Выполнялись исследования геологических характеристик и особенностей формирования структуры донных отложений. Установлено, что донные отложения Черного моря отличаются неоднородностью по вертикальному профилю. На эту вертикальную неоднородность накладывается и пространственное разнообразие состава донных отложений в зависимости от удаленности от берегов, что является следствием дифференциации осаждающихся на ложе моря взвешенных частиц [Скопинцев, 1975], действия глубинных течений [Митропольский и др., 1982], физико-химического состава придонного слоя вод и влияния мутьевых потоков. Донные отложения, обогащенные моносльфидом железа, являются характерными для периферии глубоководной части моря, в то время как три других типа отложений (голоценовые, обогащенные карбонатами, современные черноморские отложения; обогащенные органическим углеродом сапропелевые, т.н. древнечерноморские отложения; глубоководные, обедненные углеродом, илистые – новоэксинские отложения) встречаются в центральной части Черного моря [Митропольский и др., 1982]. Наиболее интересными для исследований являются современные черноморские отложения, обогащенные углеродом и имеющие четкие границы слоев: их анализ позволяет исследовать седиментационные процессы, происходящие под воздействием анаэробных условий. Отличительная особенность донных отложений данного слоя – однотипная морфология и схожие свойства твердых фаз (концентрация органического и неорганического углерода, FeS_2 , кислоторастворимых форм серы, содержание общего реакционноспособного железа, серы и степень пиритизации) [Волков, 1973; Митропольский и др., 1982; Kononov et al., 2007], при различной химии поровых вод (в частности, концентрации сероводорода) [Kononov et al., 2007].

Поверхность голоценового слоя донных отложений представляет собой границу раздела между гидросферой и литосферой. Вблизи этой границы протекают интенсивные биогеохимические процессы с участием неорганических и органических веществ. В результате формируются значительные вертикальные градиенты и потоки растворенных веществ. Это существенным образом влияет на гидрохимические характеристики водной среды и геохимические характеристики донных отложений, в конечном итоге определяя условия и возможность существования бентосных сообществ [Химия океана, 1979].

Биогеохимические процессы и структура донных отложений в значительной степени контролируются содержанием и реакционной способностью органического вещества [Логвиненко, Орлова, 1987], а также наличием и природой окислителей. Последовательность химических и микробиологических процессов и окислительно-восстановительная среда в отложениях предопределены термодинамическими условиями, в соответствии с которыми основным окислителем органического вещества является кислород, далее расходуется кислород нитратов/нитритов, оксидов Mn (IV) и Fe (III), сульфатов и H₂O в случае метаногенеза в соответствии с реакциями (табл. 6.3.1).

При превышении скорости поступления органического вещества в донные отложения над скоростью поступления кислорода из придонного слоя вод создаются предпосылки для накопления органического углерода и развития субкислородных и анаэробных условий. Повышенное содержание органического углерода чаще всего наблюдается в тонкодисперсных отложениях. Это связано с тем, что тонкодисперсный характер отложений ограничивает диффузионный перенос кислорода в более глубокие слои. В результате кислорода не хватает на окисление всего органического вещества, содержащегося в донных отложениях, после чего происходит смена основного окислителя и смещение процессов, протекающих за счет анаэробного окисления ближе к поверхности отложений [Волков, 1973]. В верхнем слое

Таблица 6.3.1

Реакции окисления органического вещества в донных отложениях

Название процесса	Схема реакции
Аэробное окисление	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 150 O_2 \rightarrow 106 CO_2 + 16 HNO_3 + H_3PO_4 + 78 H_2O$
Денитрификация	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 104 HNO_3 \rightarrow 106 CO_2 + 60 N_2 + H_3PO_4 + 138 H_2O$
Восстановление марганца	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 260 MnO_2 + 174 H_2O \rightarrow 106 CO_2 + 8 N_2 + H_3PO_4 + 260 Mn(OH)_2$
Восстановление железа	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 236 Fe_2O_3 + 410 H_2O \rightarrow 106 CO_2 + 16 NH_3 + H_3PO_4 + 472 Fe(OH)_2$
Сульфатредукция	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 59 H_2SO_4 \rightarrow 106 CO_2 + 16 NH_3 + H_3PO_4 + 59 H_2S + 62 H_2O$
Метаногенез	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 59 H_2O \rightarrow 47 CO_2 + 59 CH_4 + 16 NH_3 + H_3PO_4$

отложений формируются бескислородные зоны с восстановленными условиями, преобладающими становятся восстановленные формы азота, металлов и серы. Характеристики и вертикальное распределение химических соединений в поровых водах отражают последовательность реакций окисления органического вещества [Волков, 1973; Kononov et al., 2007]. Когда граница появления восстановленных соединений, в частности сульфидов, достигает поверхности донных отложений, формируется их поток в придонный слой воды. В этом случае анаэробные условия развиваются не только в донных отложениях, но и в водной толще.

Целью данной работы было исследование пространственных особенностей распределения кислорода и сероводорода в поровых водах донных отложений и их потоков на границе с придонным слоем вод аэробных, субкислородных и анаэробных зон Черного моря.

Материалы и методы

Колонки донных отложений были отобраны с помощью мультикорера в 2003 г. на НИС «Кнорр» [Kononov et al., 2007], в 2013 г. на НИС «Maria S. Merian», в 2015, 2016, 2017 гг. на НИС «Профессор Водяницкий» (фиг. 6.3.1, вклейка).

Для получения вертикальных профилей кислорода и сероводорода в поровых водах, позволяющих изучать пространственное распределение этих компонентов и рассчитывать их потоки, использовался полярографический метод анализа со стеклянным Au-Hg микроэлектродом [Brendel et al., 1995; Luther et al., 1998]. Анализ выполнялся в условиях, максимально приближенных к естественным: отсутствует процедура предварительной пробоподготовки, проба не разрушается, сохраняется естественный состав отложений, включая характеристики поровых вод и придонного слоя. Полученные полярограммы дают информацию о качественном и количественном составе поровых вод, позволяя определять кислород, сульфиды, Fe(II, III), FeS, Mn(II) и пр. Предел обнаружения для кислорода составляет 5 мкМ, для сероводорода – 0,5 мкМ [Brendel et al., 1995]. Ошибка определения не превышает 10%.

Потоки кислорода и сероводорода в поровых водах донных отложений и на их границе рассчитываются с учетом молекулярной диффузии растворенных соединений, градиента концентраций, согласно первому закону Фика [Huacinte et al., 2001; Ullman, Aller, 1982]:

$$J = -\phi D_s dC/dZ, \quad (6.3.1)$$

где J – поток, $M/(\text{год} \cdot \text{м}^2)$; ϕ – пористость; dC/dZ – градиент концентрации, $M/(\text{м}^3 \cdot \text{м})$; D_s – коэффициент молекулярной диффузии с учетом вязкости, $\text{м}^2/\text{год}$.

$$D_s = D_0/\theta^2, \quad (6.3.2)$$

где D_0 – коэффициент молекулярной диффузии воды, $\text{м}^2/\text{год}$; θ – вязкость.

Для получения сглаженного вертикального профиля градиента концентраций применялась аппроксимация полиномом. Коэффициенты диффузии сульфидов и кислорода для водной толщии взяты из работы [Boudreau, 1996] с корректировкой коэффициентов диффузии по температуре. Коэффициент молекулярной диффузии поровых вод донных отложений с учетом вязкости вычислен по уравнению (6.3.3), значения пористости глубоководных донных отложений взяты из работы [Kononov et al., 2007].

$$\theta^2 = 1 - \ln(\varphi^2) . \quad (6.3.3)$$

Принято считать, что средняя пористость глубоководных отложений одинакова, в зависимости от степени обводненности отложений эти значения изменяются не более чем на 5%. Расчетные значения коэффициентов диффузии для сульфидов изменялись от $1286 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ при температуре 9°C до $1586 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ при температуре 20°C , для кислорода – $2290 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ при температуре 20°C . Полученные численные величины потоков позволяют сделать вывод о направленности потока: если величина потока имеет положительное значение, то поток направлен из придонного слоя вод в толщу отложений. Напротив, при отрицательном значении величины потока донные отложения являются источником для придонного слоя вод.

Результаты и обсуждение

В зависимости от условий формирования донные отложения Черного моря можно разделить на две основные группы:

1. Отложения, имеющие различную морфологическую структуру и, по-видимому, минеральный состав, но схожий химический состав поровых вод;
2. Отложения, похожие по внешнему виду, но сильно отличающиеся по химическому составу поровых вод, что также было показано в работе [Wijnsman et al., 2001].

Кроме того, донные отложения анаэробной части Черного моря включают мутьевые потоки, различающиеся по цвету, морфологии, текстуре и химическому составу поровых вод. Включения мутьевых потоков встречались преимущественно в западной, а также в районах материкового склона восточной части Черного моря.

Донные отложения глубоководной центральной части Черного моря (ст. 8–07, М 1, Р 3–5, Р 5–6, 14, 18, 56, см. фиг. 6.3.1) имели схожее строение (наличие верхнего (~0–10 мм) «пушистого» слоя над голоценовым слоем с ламинированной структурой, с участками глинистой структуры серого цвета и темно-коричневый сапропелевый слой) и химический состав поровых вод: возрастание концентрации сульфидов с глубиной (рис. 6.3.1). Поровые воды характеризовались максимальной для Черного моря концентрацией сульфидов, которая достигала ~1600 мкМ (ст. 8–07, 18; см. рис. 6.3.1а), что в ~4 раза превышает их максимальную концентрацию в придонном слое вод. При этом донные отложения, отобранные

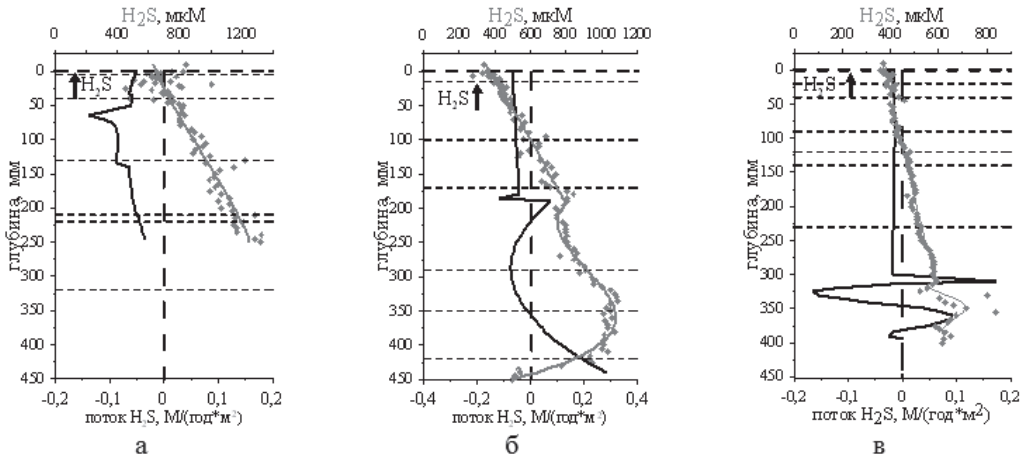


Рис. 6.3.1. Вертикальный профиль сульфидов, потоки сульфидов на границе с донными отложениями и в их толще на ст.: а – 18, б – М1, в – Р 3–5.

на свале глубин материкового склона (ст. Р 5–6, см. фиг. 6.3.1), отличались по структуре: основной особенностью было наличие двух слоев мутьевых потоков (на глубине 155–195 и 265–325 мм).

Максимальные концентрации сульфидов в западной глубоководной части составляли 1088 мкМ и 960 мкМ на ст. М1 и 14, соответственно (см. фиг. 6.3.1, рис. 6.3.1б). В глубоководном восточном районе (ст. Р 3–5, см. фиг. 6.3.1) концентрация сульфидов достигала 835 мкМ и наблюдалась на глубине 355 мм (см. рис. 6.3.1в). На ст. 56 отмечено минимальное содержание сульфидов для данного района – до 400 мкМ, однако профилирование проводилось до 200 мм, а в распределении сульфидов прослеживался тренд к увеличению. Кроме сульфидов в поровых водах данного района не было зафиксировано других электрохимически активных соединений.

Слой резкого увеличения концентрации сульфидов ниже 300 мм (ст. М1 и Р 3–5, см. фиг. 6.3.1, рис. 6.3.1б, в) может быть обусловлен наличием слоя сапропелевого ила, образовавшегося в древнечерноморское время в результате смены режима солености и интенсивности первично-продукционных процессов в Черном море, что привело к накоплению органического материала [Скопинцев, 1975], способствовало интенсивной продукции и накоплению сульфидов (см. рис. 6.3.1б, в). Подобное распределение сульфидов позволяет предположить, что в наиболее глубоких слоях (слой новоэвксинских отложений) содержание сульфидов будет уменьшаться, достигая на определенном этапе нерегистрируемых значений.

Поток сульфидов в донных отложениях глубоководной части Черного моря направлен вверх (см. рис. 6.3.1), таким образом, эти донные отложения являются источником сульфидов для придонного слоя вод. В верхнем слое донных от-

ложений поток характеризовался постоянной величиной, составляющей $\sim 0,02$ $M/(год \cdot m^2)$. В районах центральных глубоководных станций (ст. 18 и 8-07, см. фиг. 6.3.1, рис. 6.3.1а, б) концентрации сульфидов уже в верхнем слое отложений превышали концентрацию сульфидов других глубоководных районов на 200–300 мкМ. Слой резкого скачка концентрации сульфидов располагался в верхней части отложений (0–40 мм, см. рис. 6.3.1а), а величина потока, соответственно, была максимальной и достигала на поверхности осадка 0,1–0,2 $M/(год \cdot m^2)$. В целом, для донных отложений глубоководной части Черного моря было характерно равновесие между процессами продукции и потребления сульфидов или их отсутствие (см. рис. 6.3.1) в слое до 300 мм. Глубже этого слоя, предположительно в слое сапропелевого ила, наблюдались максимальные концентрации и протекал процесс продукции сульфидов, который сменялся их потреблением в более глубоких слоях донных отложений (см. рис. 6.3.1б, в).

Субкислородные и анаэробные отложения континентального склона отличались широким разнообразием по их морфологическому составу и химии поровых вод.

Донные отложения западной части континентального склона (800–1800 м) Черного моря (ст. Р 1–4, Р 1–5, Р 1–6, 5, 28, см. фиг. 6.3.1) характеризовались наличием наилка в верхней части колонки (0–20 мм) и четко выраженной ламинированной структурой остальной части донных отложений. Химия поровых вод была схожа: увеличение концентрации сульфидов с глубиной и отсутствие других компонентов (рис. 6.3.2).

Максимальные концентрации сульфидов наблюдались в районе, наиболее близко расположенном к берегу (ст. Р 1–4, см. фиг. 6.3.1, рис. 6.3.2а). Концентра-

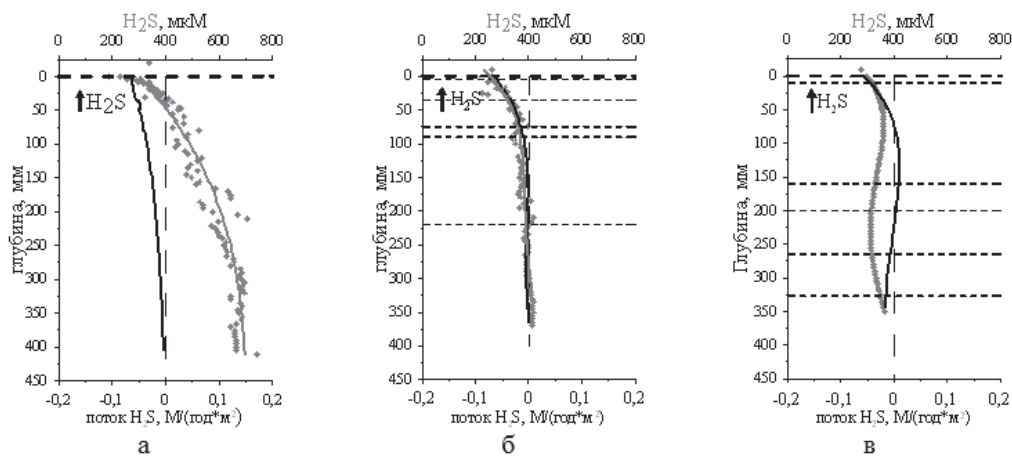


Рис. 6.3.2. Вертикальный профиль сульфидов, потоки сульфидов на границе с донными отложениями и в их толще, на ст.: а – Р 1–4, б – Р 1–5, в – Р 1–6.

ция сульфидов достигала ~ 743 мкМ на максимальной глубине профилирования. По мере удаления от береговой части (источника органического вещества) средняя концентрация сульфидов в поровых водах донных отложений уменьшалась. Так, на ст. 28 максимальная концентрация сульфидов составляла 480 мкМ, ст. Р 1–5 – 421 мкМ, ст. 5 – 423 мкМ, ст. Р 1–6 – 400 мкМ. Необходимо отметить, что в наиболее удаленном от берега районе (ст. Р 1–6, см. фиг. 6.3.1, рис. 6.3.2в) распределение сульфидов несколько отличалось от предыдущих станций: слой максимальной концентрации сульфидов был в верхней части осадка (60–80 мм, см. рис. 6.3.2в), затем концентрация сульфидов уменьшалась, достигая минимального значения ~ 300 мкМ на глубине 250 мм, после чего возрастала. Подобный профиль может быть обусловлен влиянием на химию поровых вод включений мутьевых потоков в слоях 160–200 мм и 265–330 мм (см. рис. 6.3.2в), содержащих окисленные и восстановленные формы железа, что способствует связыванию сульфидов.

Поток сульфидов в донных отложениях континентального склона был направлен вверх, и донные отложения являлись источником сульфидов для придонного слоя вод. Наиболее активно процессы с участием сульфидов протекали в верхнем слое отложений (до 100 мм, см. рис. 6.3.2а, б), затем величина потока сульфидов мало изменялась с глубиной, либо меняла направление на противоположное по мере удаления от источника органического вещества от $0,17$ М/(год·м²) на ст. Р 1–4 до $0,09$ М/(год·м²) на ст. Р 1–5 и $0,08$ М/(год·м²) на ст. Р 1–6 (см. фиг. 6.3.1, рис. 6.3.2).

Донные отложения северо-восточной части континентального склона (ст. Р 5–4, Р 5–5, 108, 20, см. фиг. 6.3.1). Отложения данного района характеризовались наличием обводненного слоя 0–40 мм, а в более глубоких слоях наблюдалась ламинированная структура отложений.

Химия поровых вод была разнообразной (рис. 6.3.3). Для поровых вод станций, расположенных ближе к береговой части, было характерно присутствие моносульфида железа, распределение которого было аналогично распределению сульфидов (см. рис. 6.3.3а, б). Профиль сульфидов в поровых водах донных отложений района наиболее близко расположенного к береговой части (ст. Р 5–4, см. фиг. 6.3.1, рис. 6.3.3а), характеризовался наличием слоя (160–175 мм), в котором содержание сульфидов резко снижалось. На поверхности осадка концентрация сульфидов составляла 153 мкМ и с глубиной возрастала. Максимальная концентрация сульфидов достигала 1282 мкМ в нижних слоях осадка (см. рис. 6.3.3а). Превышение концентрации сульфидов в поверхностном слое отложений над их концентрацией в придонном слое воды может характеризовать донные отложения как источник сульфидов для придонного слоя воды.

На ст. 108 наблюдалось увеличение концентрации сульфидов до глубины 200–220 мм (~ 400 мкМ), а затем их снижение. На поверхности осадка концентрация сульфидов была 231 мкМ. На ст. Р 5–5 был слой максимума сульфидов на 25–180 мм с концентрацией 683 мкМ. На поверхности концентрация сульфидов составляла 483 мкМ (см. рис. 6.3.3б). Таким образом, по мере удаления от источника

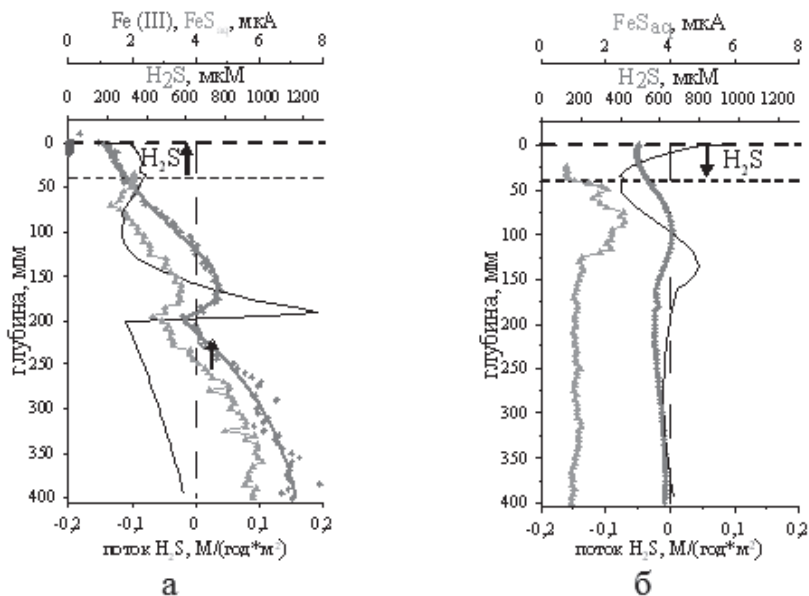
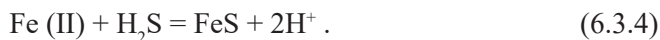


Рис. 6.3.3. Вертикальный профиль сульфидов, потоки сульфидов на границе с донными отложениями и в их толще, на ст.: а – Р 5–4, б – Р 5–5.

органического вещества прибрежной зоны и Керченского пролива, воды которого также являются источником органического вещества из Азовского моря, происходит снижение максимальной концентрации сульфидов. Наличие сигналов железа (станция Р 5–4) и моносульфида железа (ст. Р 5–4, 5–5), вероятно, обусловлено наличием источников железа в северо-восточной части моря. В районе Керченского п-ова находится Керченский железорудный бассейн, в котором запасы железных руд составляют 1,84 млрд. т, при этом содержание железа достигает 40% [Гірничий..., 2004]. Процессы образования моносульфида железа протекают в соответствии с уравнением:



Вероятно также, что в этом районе протекают процессы пиритизации, приводящие к накоплению пирита и связыванию восстановленных форм серы, что способствует снижению их концентрации в поровых водах донных отложений:



Максимальная величина потока сульфидов наблюдалась в районе их максимального содержания в донных отложениях (ст. Р 5–4; см. рис. 6.3.3а) и составляла 0,15 М/(год·м²). Донные отложения были источником сульфидов для придонного слоя вод, при этом практически по всей глубине профилирования преобладал процесс потребления сульфидов донными отложениями. Донные отложения ст. Р

5–5 поглощали сульфиды из придонного слоя вод в верхнем слое отложений (0–8 мм), а величина потока сульфидов составила $0,08 \text{ M}/(\text{год}\cdot\text{м}^2)$, что, вероятно, обусловлено интенсивным потреблением сульфидов в этих слоях донных отложений. В верхнем рыхлом 40-миллиметровом слое преобладал процесс продукции сульфидов, ниже потребления, и еще ниже, со 175 мм, устанавливалось равновесие и продукция была равна потреблению.

Донные отложения *Анатолийского побережья* (ст. 8–19, 8–30, 9–05, 9–06, 9–08, 9–11, 9–12; см. фиг. 6.3.1) выявили широкую распространенность включений мутьевых потоков в отложениях анаэробной его части. Такие донные отложения характеризовались существенными различиями морфологии и геохимических свойств, даже если они были отобраны в расположенных рядом районах, схожих по своим гидрохимическим характеристикам [Kononov et al., 2007]. Это могли быть слои схожей или различной морфологии с тонкими или широкими границами между индивидуальными слоями. Цвет индивидуальных слоев мутьевых потоков изменялся от темно-серого до черного, они выглядели однородными по структуре. Некоторые индивидуальные слои представляли собой «старый пушистый» слой (наилон), зажатый между слоями мутьевых потоков. Вертикальная структура отложений была более сложной в западной части моря, в которой включения мутьевых потоков наблюдались на значительном расстоянии от субкислородного континентального склона – центральная западная станция 8–30 (см. фиг. 6.3.1). Их литология изменялась от тонкодисперсного ила, до мелкодисперсного песка. Различие отложений мутьевых потоков по морфологии и литологии свидетельствует об их различном происхождении. Это могут быть мутьевые потоки с шельфа, районов, граничащих с шельфом или склоном, генерируемые в результате ряда событий, различных по энергетике и динамике. По этой причине данные отложения проявляют различия как в зависимости от первоначального состава, так и в результате особенностей эволюции и переотложения материала мутьевых потоков [Kononov et al., 2007].

Выявленные значительные различия в вертикальной структуре донных отложений предполагают сложный компонентный состав поровых вод. Данные полярографического анализа отображают все три возможных варианта, когда концентрация сульфидов с глубиной увеличивается (рис. 6.3.4а), уменьшается (рис. 6.3.4б) и практически не изменяется (рис. 6.3.4в).

На границах между отдельными слоями мутьевых потоков происходили резкие изменения концентраций или характера вертикального распределения основных окислительно-восстановительных компонентов (рис. 6.3.4г, д). В глубоководной анаэробной части, наиболее удаленной от континентального склона (ст. 8–30; см. фиг. 6.3.1, рис. 6.3.4е), наблюдалось снижение концентрации сульфидов до 100 мм, а затем их возрастание до глубины максимального профилирования. Уменьшение содержания сульфидов могло приводить к полному их исчезновению в песчаных темно-серых слоях отложений мутьевых потоков (ст. 9–06; см. фиг. 6.3.1, рис. 6.3.4б), а затем к увеличению их концентрации с глубиной.

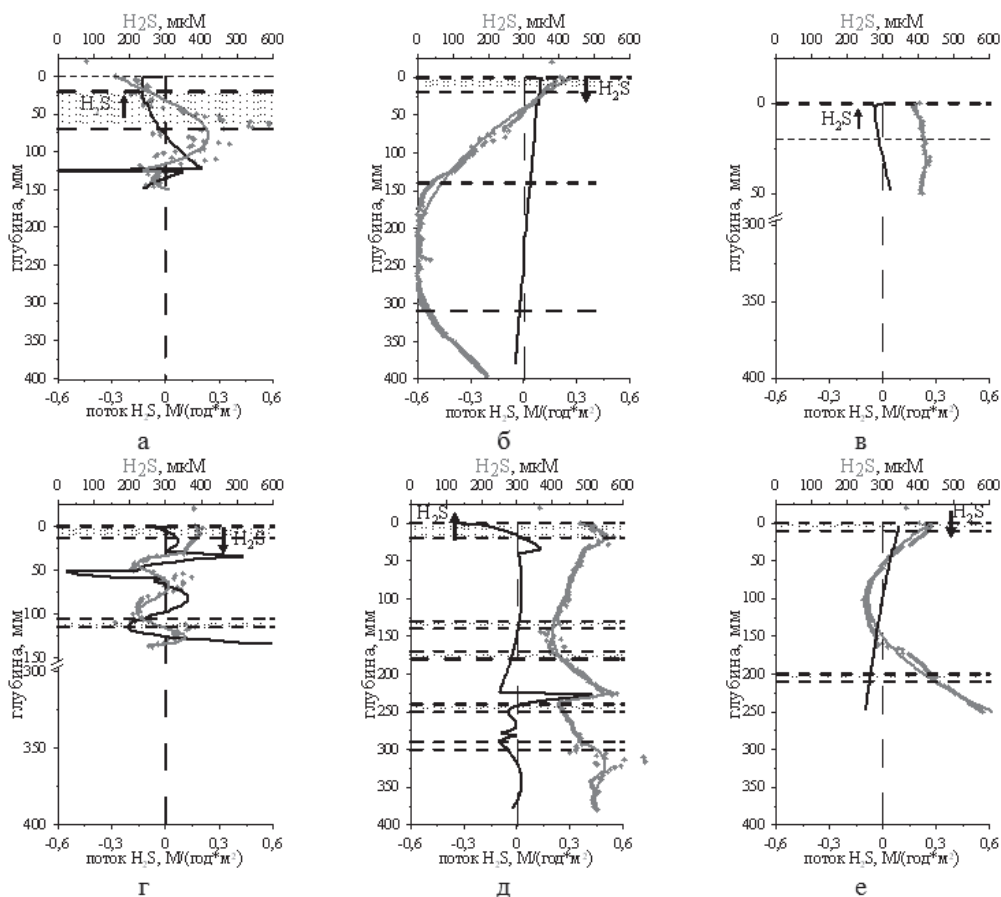


Рис. 6.3.4. Вертикальный профиль сульфидов, потоки сульфидов на границе с донными отложениями и в их толще на ст.: а – 9–08, б – 9–06, в – 9–11, г – 8–19, д – 9–05, е – 8–30.
 ■■■■■ – пушистый слой (наилкок).

Донные отложения, отобранные в районе схождения склона с абиссальной равниной в юго-западной части моря (ст. 9–05), включали мутьевые потоки и отличались наиболее сложной вертикальной структурой (см. рис. 6.3.4д). Они состояли из нескольких слоев и характеризовались наиболее неравномерными вертикальными профилями сульфидов в поровых водах. Слои, в которых наблюдалось снижение концентрации сульфидов, могли находиться рядом со слоями, в которых концентрация сульфидов увеличивалась.

В донных отложениях, отобранных вдоль склона (глубина водной толщи 330 м), концентрация сульфидов в поровых водах была выше аналогичной концентрации в колонках, отобранных на абиссальной равнине (ст. 9–08; см. рис. 6.3.4а). Максимальные концентрации сульфидов, обнаруженные в мутьевых потоках южной

части континентального склона, достигали значений 600 мкМ. Эта величина на ~200 мкМ превышает максимальную величину концентрации сульфидов в наиболее глубоких слоях водной толщи Черного моря и в 6 раз превосходит величину концентрации сульфидов в придонной воде континентального склона в точках отбора колонок донных отложений.

Полученные величины концентраций сульфидов и их вертикальное распределение позволили определить численные величины и направленность потока сульфидов на границе придонный слой воды – донные отложения. За исключением ст. 9–11, верхний слой донных отложений (0 мм) является источником сульфидов для придонного слоя вод.

Рассчитанные величины потоков достигали максимальных величин 0,34–0,36 М/(год·м²) в глубоководной части, наиболее удаленной от побережья (ст. 8–30, 9–05, см. фиг. 6.3.1, рис. 6.3.4е, д). По мере приближения к береговой части эта величина уменьшалась (ст. 9–08, 8–19, ст. 9–11) до 0,04 М/(год·м²).

В донных отложениях юго-западной глубоководной части (ст. 8–30, 9–06; см. фиг. 6.3.1, рис. 6.3.4б, е) преобладал процесс потребления сульфидов, несмотря на то, что донные отложения (верхний слой 0–2 мм) являлись источником сульфидов для придонного слоя вод, в самом слое отложений происходило снижение концентрации сульфидов. Наличие слоя линейного снижения концентрации (см. рис. 6.3.4б, е) указывает на равновесное состояние между продукцией и потреблением сульфидов, либо отсутствие продукции сульфидов; в слое их минимального значения – преобладание потребления сульфидов. В верхнем слое отложений, отобранных вдоль склона (ст. 9–08, 9–11, см. фиг. 6.3.1, рис. 6.3.4а, в), также преобладал процесс потребления сульфидов. Однако с глубиной (ниже 3–20 мм) преобладающим становился процесс продукции сульфидов в толще отложений. Наиболее активно продукция сульфидов протекала на 100–120 мм на ст. 9–08 (см. рис. 6.3.4а), менее – на ст. 9–11 (см. рис. 6.3.4в).

В донных отложениях, отобранных в южной части континентального склона (ст. 8–19, 9–05; см. фиг. 6.3.1), в верхнем 20-миллиметровом слое преобладала продукция сульфидов (см. рис. 6.3.4г, д, табл. 6.3.1). Поскольку далее на химию поровых вод значительное влияние оказывали мутьевые потоки и распределение сульфидов было неравномерным, то и преобладание процессов потребления/продукции сульфидов также резко изменялось, как и направление их потока.

Расположенная в юго-западной части субкислородного континентального склона ст. 9–12 (см. фиг. 6.3.1) отличалась отсутствием в донных отложениях материала мутьевых потоков. При этом основной особенностью было отсутствие сульфидов в поровых водах донных отложений. Химический состав поровых вод определяли процессы с участием железа и марганца (рис. 6.3.5) в соответствии с уравнениями в табл. 6.3.1.

Таким образом, в южной части анаэробного континентального склона Черного моря структура и свойства донных отложений в значительной степени обу-

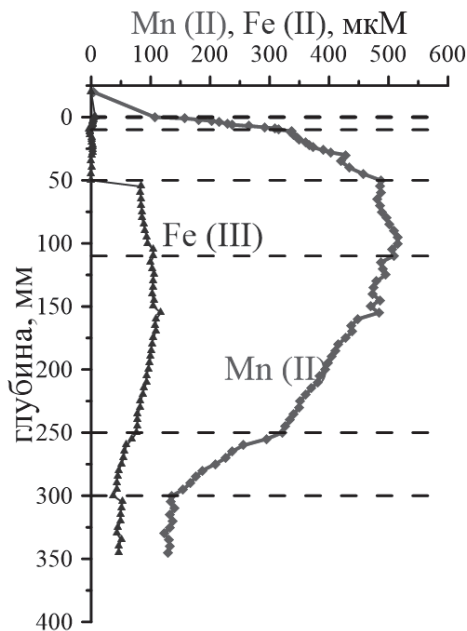


Рис. 6.3.5. Вертикальный профиль поровых вод донных отложений, отобранных на ст. 9–12.

словлены влиянием мутьевых потоков, что выражается в значительном диапазоне изменения концентрации восстановленных форм серы (сульфидов).

Донные отложения аэробной части крымского шельфа (ст. 8–03, Р 1–1, Р 5–2, Р 5–3; см. фиг. 6.3.1) различались морфологией и литологией. Отложения, отобранные в западном районе (станция Р 1–1; см. фиг. 6.3.1) и в районе Керченского пролива (Р 5–2; см. фиг. 6.3.1), имели пелитовую структуру и были покрыты ~10-миллиметровым наилком («пушистым» слоем). Эти отложения характеризовались наличием большого количества мелких ракушек размером ≤ 1 мм. Присутствие карбонатов в донных отложениях обеспечивало более светлый цвет осадков.

Верхние 40 мм донных отложений, отобранные на ст. 8–03, расположенные ниже наилка, имели четкую слоистую структуру со слоями темного и почти белого цвета. Индивидуальные слои становились менее различимы на глубинах 50–100 мм. Ниже ~100 мм отложения выглядели однородными. Придонный слой вод на ст. 8–03 (рис. 6.3.6а) был насыщен кислородом, что обеспечивало его концентрацию на поверхности отложений 124 мкМ. Кислород проникал в толщу осадков на 6–8 мм (см. рис. 6.3.6а). Далее следовал «субкислородный слой, содержащий нитраты» в интервале 6–20 мм (см. рис. 6.3.6а), а после – «Fe(II)/Fe(III) субкислородный» слой до глубины 140 мм (см. рис. 6.3.6а). В соответствии с литературными данными [Taillefert et al., 2000] значение электродного потенциала Fe(III)

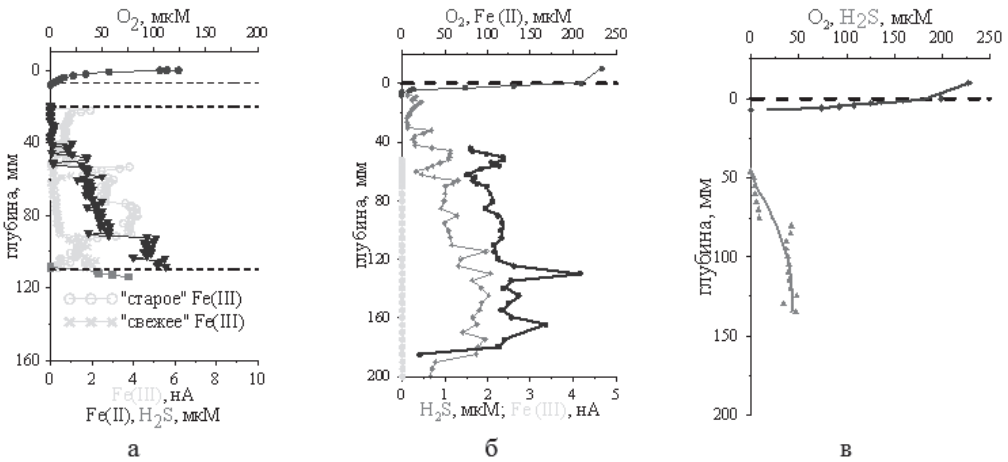


Рис. 6.3.6. Вертикальный профиль поровых вод донных отложений шельфовой части Черного моря на ст.: а – 8–03, б – Р 5–2 и в – Р 1–1.

изменяется от $-0,3$ до $-0,8$ В в зависимости от природы органических комплексов железа и их времени существования: чем дольше железо находится в системе, тем отрицательнее значение потенциала. Минимальное значение потенциала ($-0,8$ В) в верхней части «Fe(II)/Fe(III) субкислородного» слоя свидетельствует о присутствии «старого» или сильно связанного в комплексы Fe(III). Менее отрицательный сигнал характерен для «свежего» Fe(III). В более глубоких слоях появлялся сигнал Fe(II). Это говорит об активных окислительно-восстановительных процессах с участием железа (см. рис. 6.3.6а). Бескислородные (анаэробные) условия наблюдались ниже «Fe(II)/Fe(III) субкислородного» слоя (см. рис. 6.3.6а). В этом слое регистрировался сигнал восстановленных форм серы: элементной серы в присутствии Fe(III) и сульфидов в случае отсутствия Fe(III). Сигнал моносульфида железа (FeS) отсутствовал, что может являться результатом взаимодействия восстановленных форм серы с восстановленным железом с образованием моносульфидов (FeS) и/или пирита (FeS₂) по уравнениям (6.3.4) и (6.3.5).

Химический состав поровых вод в районе Керченского пролива (ст. Р 5–2; см. фиг. 6.3.1, рис. 6.3.6б) был аналогичен составу поровых вод станции 8–03, за исключением отсутствия связанного в комплексы «старого» Fe(III) (см. рис. 6.3.6б). Кислород проникал в отложения на 5 мм. Еще одной особенностью данного района было появление восстановленных форм серы (вероятно, элементной серы) сразу после исчерпания кислорода. Процессы с участием Fe(II, III) протекали в слое ниже 40 мм (см. рис. 6.3.6б.).

В западном районе шельфа (станция Р 1–1) концентрация кислорода составляла 200 мкМ на поверхности отложений, что способствовало его проникновению в

отложения на глубину до 6 мм (см. рис. 6.3.6в). Далее следовал субкислородный слой (7–50 мм), в котором процессы раннего диагенеза протекали с участием нитратов/нитритов. В слое глубже 50 мм появлялись восстановленные формы серы, содержание которых росло с глубиной, достигая максимального значения (47 мкМ) на глубине максимального профилирования. Это свидетельствует о том, что все активные окислители органического вещества, за исключением сульфатов, исчерпаны. Основной особенностью данного района было отсутствие электрохимически активных форм железа и марганца.

Рассчитанные величины потока кислорода показали увеличение интенсивности его потребления от западной к восточной части (2,85; 3,55; 4,26 М/(м²·год) на станциях Р 1–1, 8–03 и Р 5–2 соответственно).

Полученные характеристики поровых вод донных отложений шельфовых районов крымской части Черного моря характеризуются широким разнообразием. Общим для всех шельфовых районов было наличие кислородсодержащего (аэробного) слоя до 8 мм. Далее следовал «субкислородный слой, содержащий нитраты» (до 20–50 мм). В этом слое не было зафиксировано каких-либо полярнографических сигналов. Окислительно-восстановительные процессы здесь преимущественно контролируются реакциями с участием различных форм азота: от нитратов до элементного азота и/или аммония, однако в выбранном диапазоне потенциалов полярнографические сигналы от этих соединений не регистрируются. Далее следовал так называемый «Fe(II)/Fe(III) субкислородный» слой (кроме станции Р 1–1), контролируемый процессами с участием растворенных форм железа Fe(II)/Fe(III), в том числе и осаждение сульфидов в виде нерастворимых форм моносульфида железа и пирита. И, наконец, слой, в котором происходило увеличение концентрации сульфидов (см. рис. 6.3.6). Наиболее неожиданным результатом профилирования колонок грунта шельфовых районов Черного моря было отсутствие сигнала Mn(II), что означает отсутствие реакционноспособных форм марганца в верхнем слое отложений. В работе [Kononov et al., 2007] представлена гипотеза, объясняющая дефицит марганца в аэробных отложениях наличием субкислородных и анаэробных условий в более глубоководных районах Черного моря. Наличие зон с различными окислительно-восстановительными условиями приводит к мобилизации марганца из анаэробных и аэробных отложений и его накоплению в субкислородных отложениях.

Обобщение результатов

Выполненные исследования подтвердили, что донные отложения Черного моря отличаются широким морфологическим и геохимическим разнообразием [Kononov et al., 2007]. Анаэробные голоценовые отложения северной и центральной частей Черного моря представляют собой преимущественно ламинированные

осадки (ритмолиты) с чередованием белых карбонатных и темных терригенных слоев. Донные отложения южной части, в районе Анатолийского побережья, характеризуются наличием мощных слоев мутьевых потоков, определяющих химический состав поровых вод.

Пространственное распределение сульфидов в анаэробных отложениях неоднородно: их концентрация увеличивается от западной к восточной части моря (фиг. 6.3.2, вклейка). Максимальные концентрации сульфидов в донных отложениях глубоководной части моря наблюдаются в восточном районе (ст. 18, 8–07, см. фиг. 6.3.2). Концентрация сульфидов в отложениях западной части континентального склона (ст. Р 1–5, Р 1–6) составляет ~50% от максимального их содержания в придонном слое воды. В анаэробных отложениях материкового склона содержание сероводорода зависит от потока органического вещества из водной толщи: чем дальше от кромки шельфа, тем меньше содержание сероводорода в донных отложениях (см. фиг. 6.3.2). Для донных отложений северо-западной части существенными являются процессы сульфатредукции (см. табл. 6.3.1), в то время как в северо-восточной части помимо процессов сульфатредукции, протекают процессы с участием железа, приводящие в конечном итоге к образованию сульфидов железа (моносulfида железа и пирита, уравнения (6.3.4) и (6.3.5)).

Высокие концентрации сульфидов в северо-восточной части Черного моря, вероятно, обусловлены влиянием вод Азовского моря, являющихся источником свежего органического вещества, что способствует активному потреблению кислорода в шельфовой части (см. табл. 6.3.1) и интенсификации процессов сульфатредукции на континентальном склоне.

В южной части Черного моря минимальные концентрации сульфидов в донных отложениях (см. фиг. 6.3.2) обусловлены влиянием мутьевых потоков. В юго-западной части Черного моря наличие мощных мутьевых потоков, обогащенных оксидами марганца и железа, приводит к тому, что они связывают свободный сероводород, способствуя снижению концентрации сульфидов в поровых водах донных отложений, в то время как, для восточной части моря отмечено влияние лишь процесса пиритизации (уравнение 6.3.5). Отсутствие кислорода в придонном слое воды и субкислородные условия водной толщи, а также различный поток органического углерода создают предпосылки для протекания разнообразных биогеохимических процессов с участием растворенных $Mn(II)$, $Fe(II, III)$ в субкислородной части и сульфидов в анаэробной части континентального склона (в соответствии с уравнениями, приведенными в табл. 6.3.1) (см. фиг. 6.3.1, рис. 6.3.5).

Аэробные донные отложения шельфовых районов отличаются морфологическими и литологическими характеристиками, однако для них характерен сходный состав поровых вод. Кислород проникает в толщу отложений до глубины 8 мм, его концентрация на поверхности отложений ~200 мкМ. Последовательность окислительно-восстановительных процессов (см. табл. 6.3.1) является характерной для аэробных морских экосистем, за исключением отсутствия марганца.

Рассчитанные величины потоков сероводорода на границе с донными отложениями свидетельствуют, что донные отложения, сформированные под влиянием анаэробных условий, преимущественно являются источниками сульфидов для придонного слоя вод. Наиболее интенсивные потоки на границе с донными отложениями наблюдаются в северо-восточной части Черного моря (фиг. 6.3.3, вклейка). В целом, распределение количественных величин потоков сульфидов неоднородно. Эта проблема требует более детальных исследований.

С учетом численной величины потока сульфидов и их концентрации в придонном слое вод было рассчитано время, за которое произойдет эффективное обновление сульфидов придонного слоя вод. Как и величины потоков, изменение времени полного обновления сульфидов по площади моря неоднородно (см. фиг. 6.3.3). В северо-восточной части анаэробного континентального склона это время не превышает 1 года, что, вероятно, обусловлено близостью Керченского пролива и вод Азовского моря как источника свежего органического вещества. В юго-восточной части процессы в донных отложениях в значительной степени определяются влиянием мутьевых потоков, а время обновления составляет около 27 лет. В западной части моря это время изменяется в диапазоне 4–10 лет. Изменение времени обновления концентрации сульфидов в придонном слое вод глубоководной части – от 0,5 до 27 лет (см. фиг. 6.3.3), указывает прежде всего на то, что структура придонного однородного слоя вод глубоководной части Черного моря представляет собой результат динамического равновесия активных процессов и потоков. Именно этим можно объяснить наблюдаемую в 2003 г. аномалию снижения концентрации сульфидов в придонном 2000-метровом слое вод [Konovalov et al., 2003] и отсутствие этой аномалии в 2013 г.

Аналогично времени обновления сульфидов в придонном слое вод, было рассчитано время полного потребления кислорода при условии отсутствия источников его поступления. В донных отложениях шельфа происходит потребление кислорода на окисление органического вещества и восстановленных форм элементов, при этом активнее кислород расходуется на окисление органического вещества в восточной части Черного моря, что, вероятно, объясняется поступлением свежего органического вещества с водами Азовского моря. Время исчерпания кислорода при отсутствии его постоянного потока составляет примерно 1 месяц.

Выводы

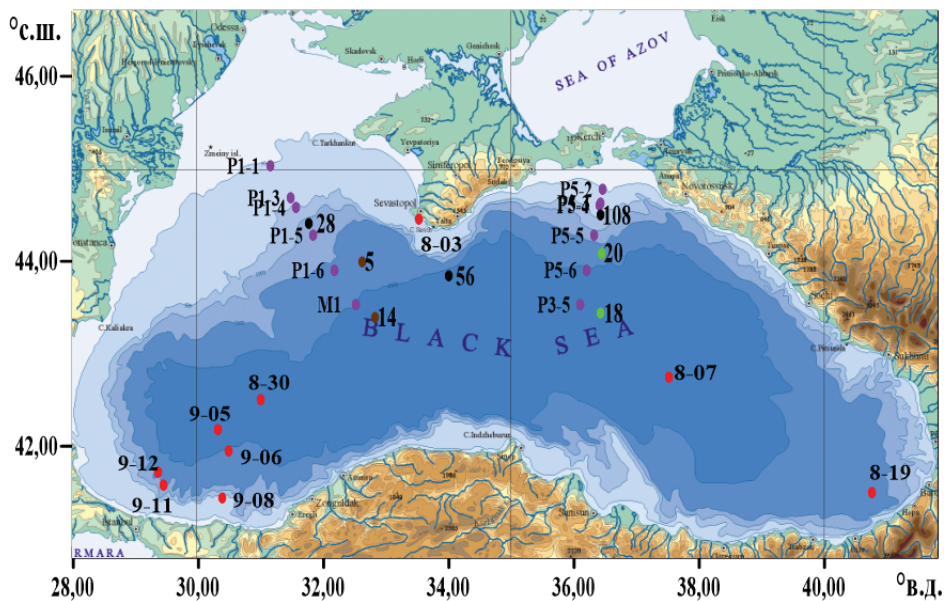
Выполненные исследования показали пространственную неоднородность распределения сульфидов в иловой воде осадков на границе с придонным слоем воды в Черном море. Прослеживается зависимость распределения сульфидов на континентальном склоне от источника органического вещества: чем ближе к бе-

реговым источникам, тем выше концентрация сульфидов в иловой воде. При этом, для донных отложений континентального склона характерно увеличение концентрации сульфидов от западной к восточной части. Максимальные концентрации сульфидов отмечены в центральной глубоководной части Черного моря. В южной части моря химический состав поровых вод и концентрацию сульфидов определяли включения мутьевых потоков.

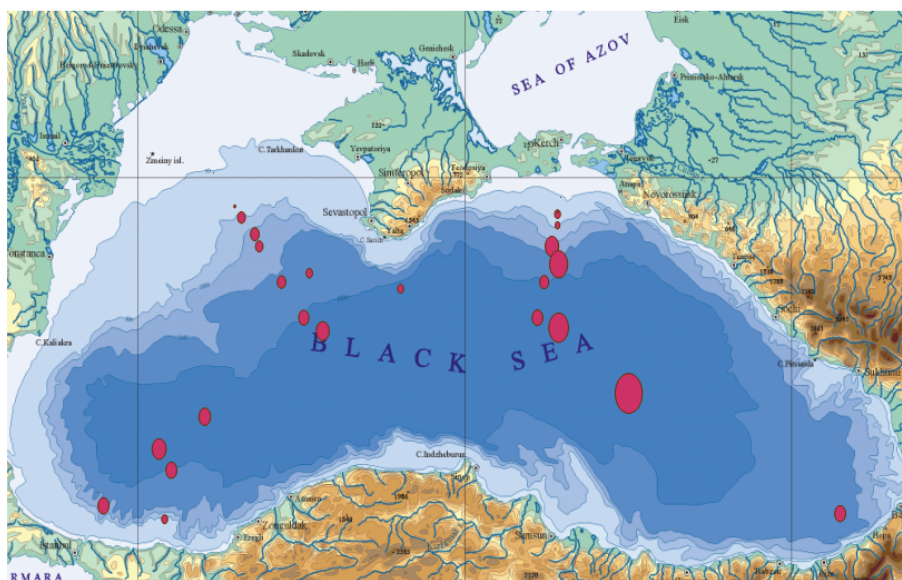
На основании полученных вертикальных профилей поровых вод донных отложений определено, что в северо-западной части континентального склона и центральной глубоководной части Черного моря основной вклад в формирование структуры донных отложений вносят процессы сульфатредукции. В северо-восточной части помимо сульфатредукции протекали процессы, приводящие к образованию сульфидов железа, что, вероятно, связано с расположенными в этой части моря источниками железа. В юго-западной части моря преобладающими были процессы с участием растворенных железа и марганца в субкислородной части континентального склона, а также процессы сульфатредукции в субкислородной и анаэробной его части. В юго-восточной части вертикальный профиль сульфидов был наиболее сложным: слои, в которых наблюдалось снижение концентрации сульфидов, граничили со слоями, в которых концентрация сульфидов увеличивалась, а основной вклад в формирование донных отложений вносил процесс пиритизации.

Формирование структуры донных отложений в шельфовой части Черного моря включало все этапы окисления органического вещества с участием кислорода, окисленных форм азота, растворенного железа и сульфатов. Основной особенностью данного района было отсутствие марганца в этой последовательности процессов, что связано с его активным переносом и накоплением в анаэробной зоне моря.

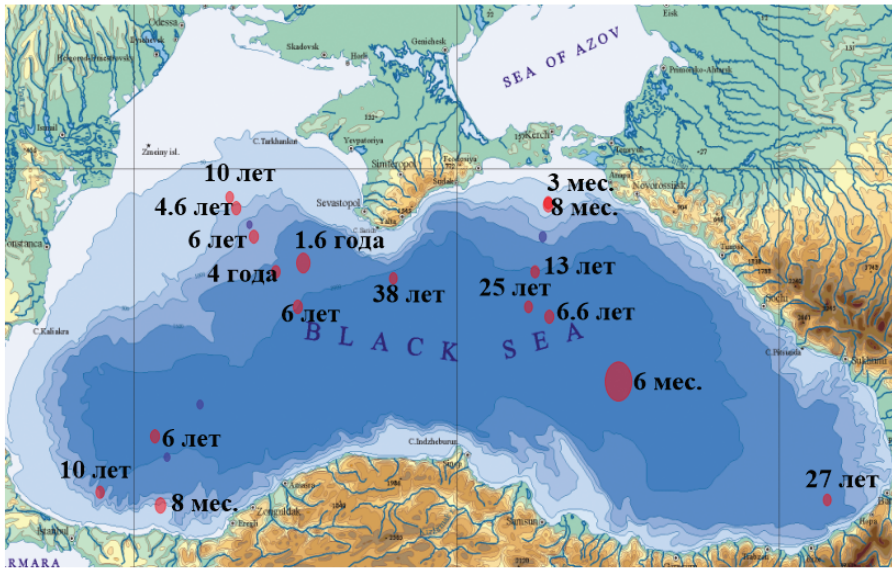
Полученные данные о пространственном распределении, вертикальных профилях кислорода и сульфидов в поровых водах донных отложений указывают на формирование значительных градиентов и потоков кислорода и сероводорода на поверхности донных отложений, определяющих возможность быстрого возникновения дефицита кислорода и анаэробных условий в придонных водах шельфа, а также малое время обновления и высокую скорость возможных изменений в распределении сероводорода в придонных водах анаэробной зоны Черного моря. По этим причинам процессы формирования потоков кислорода и сероводорода на поверхности донных отложений должны быть предметом мониторинга и исследования. Кроме того, эти процессы должны обязательно учитываться в системах диагноза и прогноза состояния и эволюции экосистемы Черного моря.



Фиг. 6.3.1. Схема станций отбора проб донных отложений Черного моря (● НИС «Кпогт», ● НИС «Мария М. Мерган», ● ● ● НИС «Профессор Водяницкий» 2015, 2016, 2016 гг., соответственно).



Фиг. 6.3.2. Максимальные концентрации сульфидов в поровых водах донных отложений (0–100 мм); размер значка прямо пропорционален концентрации, мкг.



Фиг. 6.3.3. Пространственное распределение потоков сульфидов и времени обновления сульфидов в придонном слое вод: размер значка пропорционален величине потока, красным цветом отмечены потоки сульфидов, направленные из донных отложений в придонный слой воды, синим – из водной толщи в донные отложения