

УДК 551.465

МЕТАН В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ УСТЬЕВОЙ ОБЛАСТИ СЕВЕРНОЙ ДВИНЫ В ЗИМНИЙ ПЕРИОД

© 2014 г. Д. Н. Гарькуша^{1,2}, Ю. А. Фёдоров¹¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону²Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону

e-mail: gardim1@yandex.ru; fizgeo@sfedu.ru

Поступила в редакцию 05.09.2012 г., после доработки 21.02.2013 г.

Характер пространственного распределения метана в воде и донных отложениях устьевой области Северной Двины в подледный и летний периоды в целом сходен, и характеризуется увеличением содержания газа по направлению от вершины устьевой области к дельте, с максимальными значениями на участках, подверженных перманентному антропогенному воздействию. Отличием является более высокий уровень его содержания в донных отложениях в зимний сезон, в то время как в воде превышение зимних его концентраций над летними отмечено только на станциях, расположенных в зоне влияния источников антропогенного загрязнения. Как и летом, доминирующая роль в формировании уровня содержания метана в воде устьевой области принадлежит донным отложениям. Прямолинейная зависимость между содержаниями суммарного сероводорода и метана в поверхностном слое отложений реки, вероятно, обусловлена параллельным и неконкурентным протеканием процессов генерации этих газов, контролируемых не ингибирующими друг друга бактериальными консорциумами.

DOI: 10.7868/S0030157414020099

Северная Двина – одна из крупнейших рек Европейской территории России, впадает в Двинскую губу Белого моря, принадлежащего к бассейну Северного Ледовитого океана. Устьевая область данной реки в глобальном плане является частью так называемого “арктического маргинального фильтра” [13], куда с одной стороны с поверхности водосбора и вышележащих участков поступает основная масса загрязняющих веществ, а с другой – на каскаде гравитационных и биогеохимических барьеров в зоне смещения речных и морских вод имеет место их трансформация и соосаждение со взвешенным веществом. Уровни содержания и распределение метана в воде и донных отложениях устьевой области реки являются отражением и интегральным показателем протекания сложных сопряженных во времени и пространстве природных гидрологических и биогеохимических процессов, на которые накладывается антропогенное влияние [5, 6, 24].

Несмотря на систематическое изучение Северной Двины в течение нескольких десятилетий [2, 7 и др.], сведения о биогеохимических процессах цикла метана в устьевой области Северной Двины [6, 19] и в целом бассейна Белого моря [12, 18] для летнего периода единичны, а для подледного периода отсутствуют. Помимо этого следует отметить крайнюю ограниченность данных о процессах цикла метана в покрытых льдом водоемах и водотоках [4, 8, 16, 17, 24]. В связи с выше-

изложенным большой научный и прикладной интерес представляет изучение закономерностей формирования уровней содержания и распределения метана в реке в подледный период, то есть в условиях наиболее неблагоприятных для кислородного режима [2], а также во льду и снеге. Впервые для данного района наряду с метаном в донных отложениях изучалось распределение концентраций другого восстановленного газа – сероводорода, что открывает новые перспективы в познании их сопряженных биогеохимических циклов в обстановке низких температур зимнего периода.

РАЙОН РАБОТ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Район исследования охватывал низовье Северной Двины от с. Усть-Пинега до порта “Экономия” по протоке Маймакса и до с. Рикасиха по Никольскому рукаву (рис. 1). В этих границах он представляет современную устьевую область реки, включающую в себя придельтовый участок с вершиной в месте впадения р. Пинеги и дельту реки, где под влиянием приливно-отливной деятельности происходит перманентная смена физико-химических условий, солевого и газового режимов [6, 19, 23].

Дневная температура воздуха в период проведения исследований (2–14 марта 2008 г.) изменя-

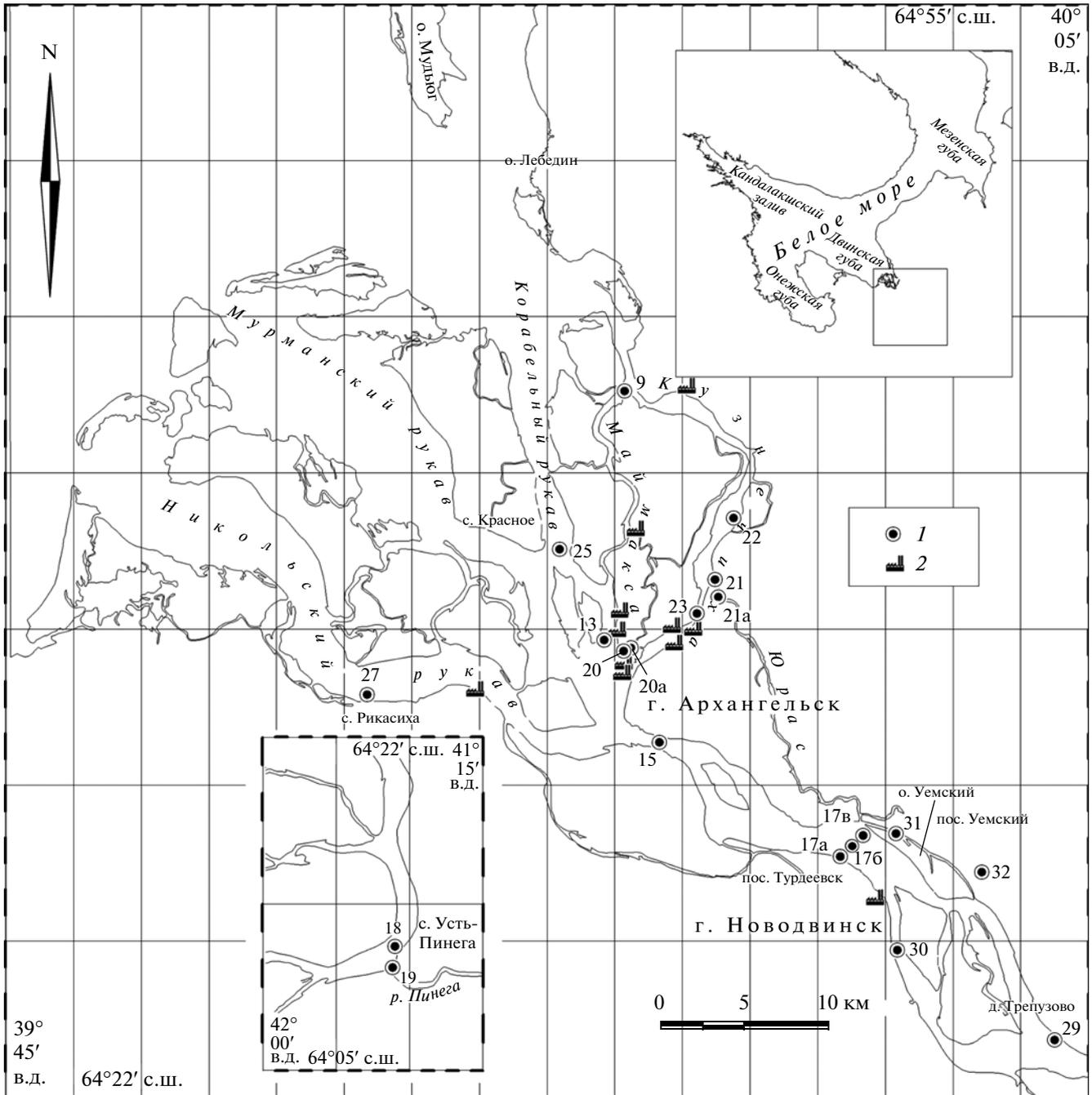


Рис. 1. Карта-схема отбора проб в устьевой области Северной Двины в подледный период.
1 – станции отбора проб, 2 – крупные промышленные объекты.

лась от -9.0 до $+2.6^{\circ}\text{C}$. Мощность снежного покрова на акватории реки, как правило, варьировала в пределах 20–35 см; толщина льда составляла в среднем 25 см, на отдельных участках достигая 45 см. Во льду ручным ледовым буром (диаметр 180 мм) пробуривались лунки, после чего батометром “Hydro-bios” объемом 1.7 л, приспособленным для подледной съемки, и пробоотборником конструкции ГОИНа соответ-

ственно отбирались вода и донные отложения. Отбор проб в поверхностном и придонном слоях воды на метан (на отдельных станциях и в промежуточном слое) сопровождался измерением глубины и содержания растворенного кислорода [22]. Концентрацию метана в донных отложениях измеряли в горизонтах 0–2, 2–5, 5–10 и 10–15 см; на станции 13 – также в 15–20 и 25–30 см слое. В этих же горизонтах отложений определены вели-

чины Eh, pH и общее содержание сульфидной серы. На некоторых участках опробование выполнено по поперечному профилю русла реки (табл. 1). Помимо проб воды и донных отложений на большинстве станций отобраны пробы снега и льда (интегральная проба по всей толщине льда) для определения содержания метана в них. Отбор проб, распределение по флаконам, измерение величин Eh и pH, введение субстратов и фиксацию образцов проводили в специально оборудованной палатке, устанавливаемой на поверхности льда непосредственно над лункой. Для перемещения между станциями наблюдения использовались аэросани.

Отбор, транспортировка, хранение проб и последующее определение в них концентрации метана парофазным газохроматографическим методом осуществлялись по методике, описанной в работах [6, 24]. Пробы снега и льда при отборе во флаконы не растапливали. Величины Eh и pH в донных осадках измерены с помощью электродов портативного pH метра иономера – “Экотест 2000”. Определения содержания растворенного кислорода в воде и сульфидной серы в донных отложениях выполнены соответственно сотрудниками Северо-Двинской устьевой станции (СДУС, г. Архангельск) и Гидрохимического института (ФГБУ “ГХИ”) по общепринятым в системе Росгидромета стандартным методикам: кислород – йодометрическим методом [14], сульфидной серы – фотометрическим методом с диметилпарафенилендиамином [15]. Определение общего содержания сульфидной серы основано на переводе сульфидов донных отложений в сероводород действием соляной кислоты и последующей отдувке сероводорода азотом особой чистоты в раствор гидроксида натрия. При этом в общее содержание сульфидов, входят как растворенные в поровой воде сероводород и сульфиды щелочных металлов, так и сульфиды, содержащиеся в твердой фракции, которые представляют собой сульфиды железа и тяжелых металлов, нерастворимые в воде, но растворимые в кислоте.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание растворенного кислорода на придельтовом участке реки от ст. 18 (с. Усть-Пинега) до ст. 15 (вершина дельты) варьировало в пределах 4.55–6.32 мг/л (31–43% насыщения, в среднем 38%) (табл. 1). Несколько больший диапазон изменения его концентраций наблюдался в дельте реки и составлял от 4.50 до 8.87 мг/л (31–61%, в среднем 40%). Поверхностный слой воды, как правило, содержал меньше растворенного кислорода, чем придонный (соответственно 37% и 43%), в то время как в период летней межени, чаще наблюдалась обратная картина [6, 21]. В целом

в зимний период содержание кислорода было ниже, чем в летний, когда его концентрации варьировали в пределах от 4.68 до 8.26 (46–83%, в среднем 71%), что согласуется с данными [2]. В оба периода максимальные содержания кислорода отмечались в дельте реки в зоне проникновения морских вод в придонных горизонтах воды.

Донные осадки устьевой области Северной Двины представлены слабо уплотненным песчаным и песчано-глинистым материалом. В вершине устьевой области Северной Двины (с. Усть-Пинега) преобладают отложения грубого (0.5–1.0 мм) и среднего (0.1–0.5 мм) песка. По направлению от вершины устьевой области к устьевому взморью диаметр частиц, слагающих донные отложения, уменьшается, то же происходит и в направлении от середины русла к берегам. Отложения рукавов дельты представлены, как правило, средними и тонкими (0.05–0.1 мм) песками. На участках с низкой скоростью течения вод увеличивается содержание алевритопелитового материала (<0.05 мм), а в локальных районах формируются алевритовые и глинистые илы.

Во всех опробованных донных отложениях наблюдаются восстановительные условия (Eh от –290 до +25 мВ) и преимущественно нейтральная реакция среды (pH от 6.35 до 7.74) [21]. В целом фиксируется снижение значений Eh вниз по разрезу осадков. В подледный период в верхнем слое отмечены более низкие значения Eh, чем летом, когда они варьировали в пределах от –176 до +73 мВ [6], что коррелирует с сезонной динамикой растворенного кислорода в придонном слое воды. Величины pH в зимний и летний периоды отличаются незначительно.

Общее содержание сульфидов в донных отложениях изменялось от <0.001 мг/г (предел обнаружения) до 1.28 мг/г влажного осадка (в среднем 0.281 мг/г). Максимальные концентрации определены в отложениях проток Соломбалка, Юрас и Кузнечиха, подверженных сильному антропогенному загрязнению хозяйственно-бытовыми и промышленными сточными водами, что согласуется с работой [10]. Распределение сульфидной серы по вертикали отложений в большинстве случаев увеличивается от поверхностного 0–2 см слоя к нижним горизонтам.

Распределение метана в воде исследованного участка устьевой области Северной Двины в подледный период характеризуется значительной вариабельностью – от 1.3 до 385.3 мкл/л (в среднем – 26.7 мкл/л). Минимальные его содержания (1.3–19.4 мкл/л, в среднем – 7.7 мкл/л) характерны для верхнего отрезка придельтового участка реки (от с. Усть-Пинега до г. Новодвинск), расположенного вне зоны сильного антропогенного загрязнения. Под влиянием хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод г. Ново-

Таблица 1. Концентрации метана в воде, снежном и ледовом покрове устьевой области р. Северная Двина в подледный период

№ станции	Местонахождение станции, береговые ориентиры и расположение точки отбора проб в русле реки	Координаты: с.ш./в.д.	Снег		Лед		Вода			
			горизонт отбора, см	СН ₄ , мкл/л	толщина льда, см	СН ₄ , мкл/л	глубина до дна, м	горизонт отбора, м	СН ₄ , мкл/л	О ₂ , мг/л
9	пр. Маймакса, порт "Экономия" 30 м от левого берега 30 м от правого берега	64°42'41"/ 40°30'58"	0–10	0.71	20	8.4	10.0	0.3	63.9	5.58
			0–10	<0.1	30	0.4	4.0	0.3	59.4	8.87
13	рук. Корабельный, г. Архангельск, о. Соломбала, водомерный пост СДУС, 30 м от правого берега	64°34'31"/ 40°29'50"	0–10	<0.1	45	0.2	5.0	0.3	82.0	–
			10–20	<0.1						
15	р. Северная Двина, вершина дельты, ж.д. мост 30 м от левого берега середина	64°31'16"/ 40°33'45"	–	–	25	–	4.5	0.3	83.3	–
			0–10	0.6	20	0.4	10.0	0.3	12.5	–
								3.0	5.0	–
17а	р. Северная Двина, ниже г. Новодвинск, ниже АЦБК, пос. Турдеевск, 30 м от левого берега	64°27'36"/ 40°47'01"	0–10	<0.1	25	2.2	5.5	0.3	21.6	5.29
			10–20	<0.1				3.5	27.6	–
17б	р. Северная Двина, ниже г. Новодвинск, ниже АЦБК, напротив пос. Турдеевск, середина	64°28'08"/ 40°47'48"	–	–	20	–	10.0	0.3	12.0	–
17в	р. Северная Двина, правый берег, напротив пос. Турдеевск, 40 м от берега о. Уемский	64°28'38"/ 40°48'26"	–	–	25	–	6.5	0.3	4.9	–
18	р. Северная Двина, с. Усть-Пинега 40 м от левого берега середина	64°08'58"/ 40°54'48"	0–10	<0.1	35	3.7	6.0	0.3	10.6	4.55
			10–20	<0.1				5.8	4.7	5.69
			0–10	<0.1	20	0.2	11.0	0.3	14.7	–
19	устье р. Пинега, с. Усть-Пинега, середина	64°08'00"/ 40°54'09"	0–10	<0.1	45	2.6	4.0	0.3	1.3	5.95
								3.8	4.1	6.32
			0–10	<0.1	25	0.2	5.8	0.3	15.3	5.72
							5.6	10.2	–	

Таблица 1. Окончание

№ станции	Местонахождение станции, береговые ориентиры и расположение точки отбора проб в русле реки	Координаты: с.ш./в.д.	Снег		Лед		Вода			
			горизонт отбора, см	СН ₄ , мкл/л	толщина льда, см	СН ₄ , мкл/л	глубина до дна, м	горизонт отбора, м	СН ₄ , мкл/л	О ₂ , мг/л
20	пр. Соломбалка, г. Архангельск, проспект Никольский, 15 м выше моста, середина	64°34'23"/ 40°30'38"	0–10	<0.1	25	3.2	1.0	0.3	385.3	—
21	устье пр. Юрас, 5 м от левого берега	64°36'37"/ 40°37'17"	0–10	0.4	5	2.4	1.5	0.3	16.6	4.50
21а	пр. Юрас, Талажское шоссе, выше моста 5 м от левого берега	64°35'60"/ 40°37'35"	—	—	10	—	1.0	0.3	42.5	—
	5 м от правого берега		0–10	0.8	10	6.9	1.5	0.3	107.0	—
22	пр. Кузнечиха, лесозавод № 29	64°38'29"/ 40°38'38"	0–10	<0.1	30	4.7	5.5	0.3	36.7	6.04
	40 м от левого берега		10–18	<0.1				5.3	16.4	7.00
	середина		0–10	<0.1	20	5.4	10.0	0.3	42.9	5.43
								5.0	25.9	—
								9.8	30.2	6.72
23	пр. Кузнечиха, ниже ЦБК, СДК и ТЭЦ, мост 40 м от левого берега	64°35'20"/ 40°35'19"	0–10	<0.1	30	4.1	4.0	0.3	39.5	—
	40 м от правого берега		0–10	<0.1	30	0.4	5.0	0.3	36.8	5.86
			10–22	<0.1				3.5	48.5	—
								4.8	107.8	6.01
25	рук. Корабельный, село Красное, середина	64°37'60"/ 40°25'40"	0–10	<0.1	35	2.2	4.0	0.3	5.6	4.69
			10–22	<0.1				3.8	6.0	5.43
27	рук. Никольский, с. Рикасиха, 40 м от левого берега	64°32'55"/ 40°11'43"	0–10	<0.1	20	0.2	7.0	0.3	15.7	5.11
			10–25	<0.1				3.5	13.8	—
								6.8	14.2	4.76
29	р. Северная Двина, выше г. Новодвинск, д. Трепузово, 30 м от правого берега	64°22'05"/ 40°02'08"	—	—	25	—	5.0	0.3	9.3	—
30	р. Северная Двина, выше г. Новодвинск, 1–1.5 км выше сброса сточных вод АЦБК, середина	64°25'29"/ 40°50'39"	0–10	<0.1	6	0.2	5.5	0.3	5.4	5.05
			10–35	<0.1				4.0	5.4	—
								5.3	3.4	—
31	пр. Уемлянка, пос. Уемский, 2 км ниже птицефабрики, середина	64°28'41"/ 40°49'46"	—	—	20	—	4.5	0.3	82.0	—
32	Музей — заповедник "Малые Корелы", у озера	64°27'18"/ 40°57'10"	0–20	0.8	—	—	—	—	—	—
			20–30	2.8						
			30–40	0.8						
			40–55	1.2						
			55–65	0.4						

Примечание. Здесь и далее прочерк — определение не проводилось.

двинска и, в частности, Архангельского целлюлозно-бумажного комбината (АЦБК) концентрации метана в водной толще возрастают, достигая на отдельных участках аномально высоких значений (до 83.3 мкл/л – на ст. 15 и до 375.9 мкл/л – ст. 17а). При этом характер распределения его содержаний по поперечному профилю русла реки в створе ниже АЦБК свидетельствует о преимущественной локализации и распространении зоны загрязнения сточными водами комбината вдоль левого берега, что не противоречит исследованиям, проведенным в летний период [6], и наблюдениям [2]. В целом наиболее высокие концентрации (5.6–385.3 мкл/л, в среднем 43.9 мкл/л) фиксируются в дельте реки, с максимальными значениями в вершинах проток Соломбалка (385.3 мкл/л) и Кузнециха (107.8 мкл/л), что, по-видимому, связано с их приуроченностью к промышленно развитым районам г. Архангельск.

По вертикали водного столба содержание метана в исследуемый период на большинстве станций наблюдения распределялось относительно равномерно (рис. 2). Исключением являются участки, находящиеся под мощным влиянием антропогенных источников (станции 9 и 23), на которых отмечалась заметная разница между содержаниями метана в поверхностном и придонном слоях воды. Это вероятно обусловлено неравномерным по вертикали водной толщи поступлением промышленных сточных вод, содержащих, как правило, повышенные концентрации метана [24]. Однако в целом, как и в летний сезон [6], для всего района исследования характерно симбатное распределение газа в обоих горизонтах воды ($r = 0.90$; $P < 0.01$). Это, наряду с достаточно тесной корреляционной связью ($r = 0.62$; $P < 0.01$) между содержаниями метана в водной толще и донных отложениях, свидетельствует о доминирующем поступлении газа из отложений, в верхнем слое которых его количество в среднем на один – два порядка выше, чем в воде.

В подледный период уровень содержания метана в донных отложениях изменялся в диапазоне – от 143 до 30000 мкл/кг влажного осадка (в среднем 10777 мкл/кг в.о.) (табл. 2) и в целом на большинстве станций был в 3–10 раз выше, чем летом [6]. Вероятно, это обусловлено более резко выраженной восстановительной обстановкой в отложениях, увеличением растворимости метана в поровых водах и снижением скорости метаноокисления в условиях пониженных температур и анаэробнобиоза [3].

В то же время в водной толще превышение зимних его концентраций над летними (до 3 раз) или близкие для обоих периодов значения отмечены только на участках, расположенных в зоне влияния источников антропогенного загрязнения (станции 9, 13, 15, 17а, 20, 21а, 22, 23). На

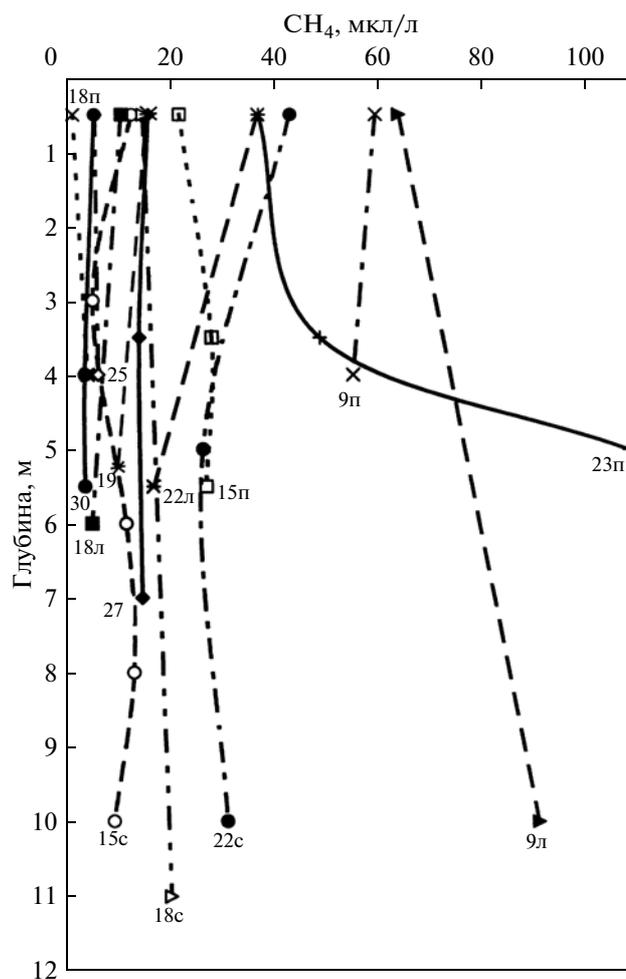


Рис. 2. Распределение содержания метана по вертикали водной толщи (мкл/л) р. Северная Двина в подледный период. Цифрами обозначены номера станций. п – правый берег; л – левый берег; с – середина.

участках, удаленных от источников загрязнения (станции 17б, 17в, 18, 19, 25, 27), содержание метана в зимний период было в 3–4 раза ниже, чем летом, что, по всей видимости, вызвано уменьшением потока газа из донных отложений, вследствие снижения коэффициента диффузии метана и уменьшения масштабов его генерации при низких температурах [24]. Не исключено также, что падению уровня содержания метана в воде зимой способствует и уменьшение скорости его образования в водной толще (внутри взвешенных частиц), вследствие снижения количества и лабильности питательных субстратов и температуры воды. Как показали модельные эксперименты, проведенные на рыбноводном пруду [5], в летний период непосредственно в водной толще образуется до 25–30% метана, растворенного в воде. Увеличение же содержания метана на загрязненных участках, относительно летнего периода, мы связываем с дополнительным поступлением метана в

Таблица 2. Величины Eh и pH, концентрации метана и сульфидов в донных отложениях устьевой области р. Северная Двина в подледный период

№ станции	Расположение точки отбора проб в русле реки	Горизонт отбора, см	Визуальная характеристика донных отложений	Eh, мВ	pH	CH ₄ , мкл/кг	ΣH ₂ S, мг/л
13	30 м от правого берега	0–2	Светло-коричневый песчано-алевритовый ил с прослоями полуразложившихся растительных остатков Светло-коричневый песчано-алевритовый ил То же То же То же То же	–138	7.52	30000	0.031
		2–5					
		5–10					
		10–15					
		15–20					
25–30							
18	40 м от левого берега	0–2	Светло-серый средний песок Светло-коричневый средний песок	+17 +25	7.68 7.74	257 171	0.003 0.005
		5–10					
19	Середина	0–2	От светло- до темно-коричневого среднего песка Темно-коричневый средний песок То же	+12 –5 –2	7.38 6.80 7.35	143 143 143	<0.001 <0.001 <0.001
		5–10					
		10–15					
20	Середина	0–2	Темно-серый глинистый ил с рыжеватым налетом Темно-серый песчано-алевритовый ил	–92 –133	7.25 7.12	8143 25714	0.943 1.280
		2–5					
20а	Середина, в 300 м от ст. 20	0–2	Темно-серый глинистый ил с зеленоватым оттенком Темно-серый глинистый ил	–10 –101	7.11 7.24	1714 3500	0.346 0.743
		2–5					
21	5 м от левого берега	0–2	Темно-серый глинистый ил с зеленоватым оттенком и запахом нефтепродуктов	–290	6.35	16286	0.078
21а	5 м от левого берега	0–2	Темно-серый глинистый ил с примесью песчано-алевритового материала Темно-серый глинистый ил с зеленоватым оттенком Темно-серый глинистый ил Темно-серый глинистый ил Темно-серый глинистый ил с примесью песчано-алевритового материала Темно-серый мелкий песок с запахом нефтепродуктов То же	–135 –159 –275 –162 –156 130	7.45 6.63 6.90 7.47 7.37 7.32	9600 16286 22929 7200 8643 2400	0.596 0.288 0.172 0.272 0.359 0.413
		2–5					
		5–10					
		0–2					
		2–5					
5–10							
22	Середина	0–2	Темно-серый илистый песок с зеленоватым оттенком	–78	7.52	16286	0.065
23	40 м от левого берега	0–2	Темно-серый глинистый ил с рыжеватым налетом Темно-зеленый глинистый ил с коричневым оттенком От светло до темно-коричневого цвета мелкий песок Темно-серый мелкий песок с коричневым оттенком	–38 –180 –169 –211	7.12 7.40 7.34 7.56	2771 4114 6671 13571	0.378 0.464 0.468 0.415
		2–5					
		5–10					
		10–15					

составе хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод, наряду со снижением скорости метаноокисления из-за низких температур. Здесь возможно также и непосредственное образование газа в водной толще, что согласуется с работами [12, 24].

Между тем, картины пространственного распределения содержания метана в донных отложениях в зимний и летний периоды сходны. Максимальные значения зафиксированы в песчано-алевритовых и глинистых илах дельты на участках проток и рукавов (станции 13, 20, 21, 21а, 22, 23), находящихся в зоне влияния хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод г. Архангельск; минимальные характерны для песчаных отложений верховья устьевой области (станции 18, 19).

Для распределения содержаний метана по вертикали донных отложений, как и в летний период, было характерно отсутствие четко выраженной закономерности: на одних станциях максимальные его концентрации определены в поверхностном (0–2 см), на других – в нижних горизонтах. При этом, как и летом, для всей исследованной акватории устьевой области отмечается обратная зависимость между содержаниями метана и величинами Eh в отложениях ($r = -0.57$; $P < 0.01$), в то время как по вертикальному разрезу каждой конкретной колонки донных отложений зависимость проявляется менее четко. Мы объясняем это тем [6], что в подледный и летний периоды в отложениях преобладали восстановительные условия (Eh от –290 до +73 мВ). Процесс метанообразования в такой обстановке контролируется в первую очередь наличием питательных субстратов для бактерий метаногенов, и в меньшей степени Eh отложений.

В толще донных отложений Северной Двины ингибирующее влияние процесса сульфатредукции на образование метана, установленное для некоторых водных объектов [5, 9, 11, 12, 24 и др.], не выявлено, о чем свидетельствует характер зависимости между содержаниями метана и суммарного сероводорода (общего содержания сульфидов) (рис. 3).

Как видно из рис. 3, распределение большинства точек описывается зависимостью, которая на начальном отрезке характеризуется синхронным увеличением содержаний метана и суммарного сероводорода в донных отложениях. По всей видимости, уровень содержания обоих ингредиентов в точках, расположенных на этом отрезке, и относящихся, в основном к поверхностному 0–5 см горизонту, контролируется количеством и лабильностью органических соединений – субстратов для бактерий сульфатредукторов и метаногенов и окислительно-восстановительным потенциалом. Не исключено, что некоторое количество сероводорода в условиях восстановленных осадков дельты образуется синхронно с процессом анаэробного окисления метана

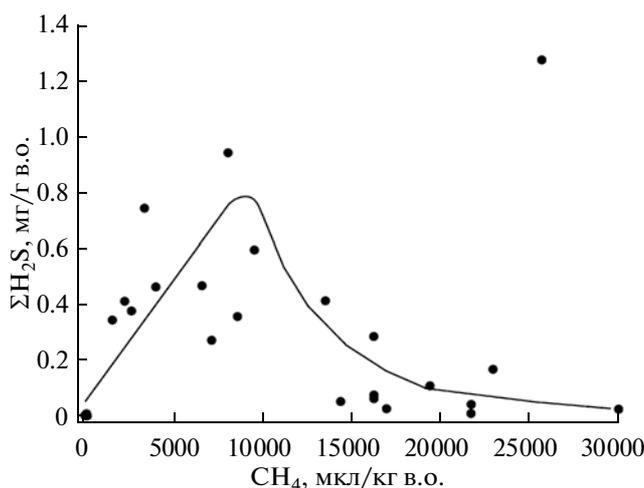


Рис. 3. Зависимость между содержаниями метана и суммарного сероводорода в донных отложениях устьевой области р. Северная Двина в подледный период.

(до 11% по данным [12, 25, 27]). Прямо пропорциональный рост концентраций суммарного сероводорода и метана ($r = 0.72$; $P < 0.01$) на начальном отрезке описывается следующим уравнением регрессии:

$$\Sigma H_2S \text{ (мг/г в.о.)} = 0.1088 + 0.00006 CH_4 \text{ (мкл/кг в.о.)}$$

Достигнув определенных значений содержания сероводорода и метана (до 1.0 мг ΣH_2S /г в.о. и до 10000 мкл CH_4 /кг в.о.), прямая зависимость между содержаниями этих газов, сменяется на обратную, указывая на постепенное затухание процесса сульфатредукции и увеличение интенсивности метаногенеза. Вероятно, скорость сульфатредукции и соответственно суммарного содержания сероводорода в данных точках, приуроченных, как правило, к более глубоким горизонтам отложений (5–30 см), лимитируются низкими содержаниями сульфатов. Формирование области с минимальными концентрациями метана и отсутствием сульфидов (нижний левый угол графика), очевидно, связано с относительно низким количеством органического вещества, содержащегося в песчаных отложениях верховья устьевой области Северной Двины (станции 18 и 19).

Обнаружение подобной зависимости между содержаниями суммарного сероводорода и метана в донных отложениях других водных объектов и, в частности, Рыбинского водохранилища и его притоков [24], дельты Дона и Таганрогского залива [5], свидетельствует о распространенности вышеописанной взаимосвязи между данными ингредиентами в донных отложениях. Синхронное возрастание концентрации сероводорода и метана в донных отложениях зон антропогенного за-

грязнения ранее объяснено [5, 24] наличием большого количества лабильного органического вещества, что нивелирует конкурентные взаимоотношения между сульфатредуцирующими и метанобразующими бактериями за обладание питательными субстратами. Однако не исключено, что данное явление также связано с развитием на таких участках альтернативных процессов генерации восстановленных газов, которые контролируются не ингибирующими друг друга бактериальными консорциумами. Это, прежде всего, процесс образования сероводорода с участием гнилостных бактерий [20]. Кроме этого в устьевой области реки Северная Двина определенный вклад в генерацию сульфидной серы может вносить гидролиз древесины, затопленной на некоторых участках донных отложений при ранее практиковавшихся молевых сплавах. Подобные механизмы образования сероводорода были привлечены для объяснения “утяжеленного” изотопного состава серы сульфатных ионов Выг-озера [1] и метаболического цикла серы в сульфидном озере Большой Тамбукан [20]. Деструкция сульфатного лигнина, поступающего в водоемы и водотоки при производстве целлюлозы на ЦБК, также может стать дополнительным источником сероводорода [1].

Следует отметить, что для вышеперечисленных водных объектов (Рыбинское водохранилище и его притоки [24], дельта Дона и Таганрогский залив [5]) установлен еще один вид зависимости, указывающий на существенное возрастание в верхнем горизонте отложений суммарного содержания сероводорода при одновременном снижении содержания метана или изначальной его низкой концентрации. Это может наблюдаться при достаточном содержании в донных отложениях сульфатных ионов и дефиците соединений, доступных для метанобразующих бактерий, вследствие чего происходит перехват сульфатредукторами питательных субстратов и подавление метаногенеза [24, 26, 28]. По всей видимости, подобный вид зависимости между содержаниями метана и суммарного сероводорода будет характерен для верхних горизонтов отложений устьевого взморья Северной Двины и открытой акватории Белого моря, где вследствие перехода от пресноводной структуры зональности микробиологических процессов в донных осадках к морской, увеличивается мощность зоны сульфатредукции, отделяющей ниже расположенную зону метангенерации от поверхности дна [9, 12, 24].

Содержание метана во льду и снежном покрове варьирует соответственно в пределах от 0.2 до 8.4 мкл/л и от <0.1 до 2.8 мкл/л (см. табл. 1). Это несколько выше значений, измеренных в Северной части Баренцева моря в пробах снега и льда (0.08 мкл в литре, как снега, так и льда, при содержании метана в поверхностном слое воды от 0.08

до 0.10 мкл/л) [16]. Просматривается тесная прямая связь между его количеством в поверхностном горизонте воды и льду ($r = 0.64$; $P < 0.01$), что объясняется образованием последнего при замерзании поверхностного слоя воды. Распределение метана по вертикали снежного покрова (мощность 65 см) на территории заповедника “Малые Карелы” характеризовалось существенной изменчивостью (от 0.36 до 2.8 мкл/л), при этом минимальные значения зафиксированы в нижней части разреза, максимальные — в 20–30 см от поверхности в слабо уплотненном слое. Это свидетельствует о перераспределении метана по разрезу во времени и высокой вероятности его эмиссии, вследствие уплотнения и перекристаллизации снежного покрова. Данный вывод имеет важное научное и прикладное значение, поскольку указывает на необходимость осторожного использования результатов определения содержания метана и других газов, извлеченных из вакуолей керна льда для палеоклиматических реконструкций.

Прямого влияния гг. Новодвинск и Архангельск на распределение концентраций газа в снежном покрове не установлено. Однако более высокие содержания метана в пробах снега района исследования по сравнению с пробами, отобранными в Северной части Баренцева моря [16] могут косвенно указывать на определенную роль антропогенного фактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В характере пространственного распределения метана, как в воде, так и в донных отложениях устьевой области Северной Двины в подледный и летний периоды в целом проявляется сходство. В воде и донных отложениях по направлению от вершины устьевой области к дельте наблюдается увеличение количества метана. Особенно заметное возрастание его концентраций отмечается в дельте на участках протоков и рукавов, подверженных перманентному антропогенному воздействию. Отличием является несколько более высокий уровень его содержания в донных отложениях в зимний сезон, в то время как в водной толще превышение зимних его концентраций над летними отмечены только на станциях, расположенных в зоне влияния источников антропогенного загрязнения. На остальных участках содержание метана в воде в зимний период было в 3–4 раза ниже, чем летом. Как и в летний период, характер распределения метана в воде по акватории русла реки, главным образом, определяется распределением его концентраций в верхних горизонтах донных отложений, о чем свидетельствует наличие тесной корреляционной связи между содержаниями газа в этих двух средах, обусловленной существованием диффузионных потоков в направлении “донные осадки–вода”. В свою оче-

редь содержание метана в отложениях, помимо содержания растворенного кислорода на границе “дно–вода”, напрямую зависит, от содержания и лабильности органических веществ, которые контролируются, как литологическим типом осадков, так и степенью и характером антропогенного воздействия. Выявленная в период наблюдения зависимость между концентрациями суммарного сероводорода и метана, свидетельствует о протекании в поверхностном слое донных отложений Северной Двины, то есть на начальных этапах анаэробной деструкции органического вещества, параллельных неконкурентных процессов образования двух газов. Это может быть объяснено генерацией сероводорода, главным образом, гнилостными бактериями, в то время как вклад сульфатредукторов, имеющих конкурентное преимущество перед метаногенами, выражен слабее. Можно прогнозировать уменьшение уровня содержания метана в воде р. Северная Двина в весенний период при таянии снега, как за счет непосредственного разбавления тальми водами, так и насыщения придонных слоев воды кислородом, что способствует подавлению образования метана в верхних горизонтах отложений и более активному окислению газа в воде.

Авторы благодарят с.н.с. ФГБУ “ГХИ” Тамбиеву Н.С. за определение содержаний метана и сульфидной серы, а также сотрудников СДУС за оказанное содействие при проведении исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ “Ведущие научные школы” НШ-5658.2012.5, РФФИ (проект № 12-05-00420) и ЮФУ (проект № 213.01-24/2013-88).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алекин О.А., Веселовский Н.В., Рабинович А.Л.* О генезисе серы сульфатов некоторых озер (на примере вод северо-запада ЕТС) // *Гидрохимические материалы*. 1973. Т. 2. С. 44–48.
2. *Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Колесниченко Н.Н.* Проблемы качества поверхностных вод в бассейне Северной Двины. М.: Наука, 2003. 233 с.
3. *Гальченко В.Ф.* Метанотрофные бактерии. М.: ГЕОС, 2001. 500 с.
4. *Гальченко В.Ф.* Сульфатредукция, метанобразование и метаноокисление в различных водоемах оазиса Бангер Хиллс, Антарктида // *Микробиология*. 1994. Т. 63. № 4. С. 683–698.
5. *Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А.* Метан в устьевой области реки Дон. Ростов н/Д – Москва: ЗАО “Ростиздат”, 2010. 181 с.
6. *Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А., Хромов М.И.* Метан в воде и донных отложениях устьевой области Северной Двины (Белое море) // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 4. С. 534–547.
7. *Гидрология устьевой области Северной Двины / Под ред. Зотина М.И., Михайлова В.Н.* М.: Гидрометеоздат, 1065. 376 с.
8. *Дзюбан А.Н., Крылова И.Н., Кузнецова И.А.* Особенности распределения бактерий и газовый режим в водной толще Балтийского моря в зимний период // *Океанология*. 1999. Т. 39. № 3. С. 383–386.
9. *Егоров А.В.* Биогеохимия метана в осадках Балтийского и Черного морей: кинетические модели диагенеза // *Океанология*. 2000. Т. 40. № 5. С. 690–696.
10. *Кокрятская Н.М., Троянская А.Ф., Волков И.И.* Соединения серы в поверхностном слое донных отложений устьевой области Северной Двины // *Водные ресурсы*. 2000. Т. 27. № 6. С. 710–717.
11. *Кузнецов С.И., Саралов А.Е., Назина Т.Н.* Микробиологические процессы круговорота углерода и азота в озерах. М.: Наука, 1985. 213 с.
12. *Леин А.Ю., Иванов М.В.* Биогеохимический цикл метана в океане / Отв. ред. Лисицын А.П. М.: Наука, 2009. 576 с.
13. *Лисицын А.П.* Новые возможности четырехмерной океанологии и мониторинга второго поколения – опыт двухлетних исследований на Белом море // *Актуальные проблемы океанологии*. М.: Наука, 2003. С. 503–556.
14. РД 52.24.419-2005. Массовая концентрация растворенного кислорода в водах. Методика выполнения измерений йодометрическим методом. Росгидромет, ГУ ГХИ, 2005. 20 с.
15. РД 52.24.525-2011. Массовая доля сульфидной серы в донных отложениях. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с N,N-диметил-п-фенилендиамином. Росгидромет, ГУ ГХИ, 2011. 26 с.
16. *Саввичев А.С., Русанов И.И., Пименов Н.В. и др.* Микробиологические исследования северной части Баренцева моря в начале зимнего сезона // *Микробиология*. 2000. Т. 69. № 6. С. 819–830.
17. *Саввичев А.С., Русанов И.И., Rogozin Д.Ю. и др.* Микробиологические и изотопно-геохимические исследования меромиктических озер Хакасии в зимний сезон // *Микробиология*. 2005. Т. 74. № 4. С. 552–561.
18. *Саввичев А.С., Русанов И.И., Юсупов С.К. и др.* Микробные процессы трансформации органического вещества в Белом море // *Океанология*. 2005. Т. 45. № 5. С. 689–702.
19. *Федоров Ю.А., Гарькуша Д.Н., Овсепян А.Э., Кузнецов А.Н.* Основные результаты экспедиционных исследований на Северной Двине и Двинской губе Белого моря // *Изв. ВУЗов. Сев.-Кав. регион, сер. Естест. науки*. 2005. № 3. С. 95–100.
20. *Федоров Ю.А., Гриненко В.А., Устинов В.И.* Особенности фракционирования изотопов серы и кислорода сульфатов озера Большой Тамбукан // *Геохимия*. 2004. № 1. С. 111–115.
21. *Федоров Ю.А., Зимовец А.А., Овсепян А.Э., Доценко И.В.* Физико-химические условия в устьевой области Северной Двины и их влияние на формы нахождения и миграции ртути // *Изв. ВУЗов. Сев.-Кав. регион, сер. Естест. науки*. 2011. Юбилейный выпуск. С. 86–89.

22. Федоров Ю.А., Овсянян А.Э., Зимовец А.А., Хромов М.И. Комплексная эколого-геохимическая экспедиция в устьевой области Северной Двины в зимний сезон 2008 г. // Изв. ВУЗов. Сев.-Кав. регион, сер. Естест. науки. 2009. № 1. С. 110–114.
23. Федоров Ю.А., Овсянян А.Э., Лисицын А.П. и др. Закономерности распределения ртути в донных отложениях по разрезу река Северная Двина–Белое море // Докл. РАН. 2011. Т. 436. № 1. С. 99–102.
24. Федоров Ю.А., Тамбиева Н.С., Гарькуша Д.Н., Хоршевская В.О. Метан в водных экосистемах. Ростов-н/Д-Москва: ЗАО “Ростиздат”, 2005. 329 с.
25. Jorgensen B.B., Weber A., Zopfi J. Sulfate reduction and anaerobic methane oxidation in Black Sea sediments // Deep-Sea Res. J., 2001. V. 48. P. 2097–2120.
26. McCarty P.L. Energetics of organic matter degradation // Water Pollution Microbiology / Ed. Mitchell R. Wiley Interscience, 1972. P. 91.
27. Reeburgh W.S. Coupling of the carbon and sulfur cycles through anaerobic methane oxidation // Evolution of the Global Biogeochemical Sulfur Cycle. SCOPE 39. N.Y.: Wiley, 1989. P. 149–159.
28. Winfrey M.R., Zeikus I.G. Effect of sulphate on carbon and electron flow during microbial methanogenesis in freshwater sediments // Appl. Environ. Microbiol. 1977. V. 22. № 2. P. 275–281.

Methane in Water and Bottom Sediments of the Northern Dvina Mouth Area the Winter Period

D. N. Gar'kusha, Yu. A. Fedorov

The nature of the spatial distribution of methane in water and bottom sediments of the Northern Dvina mouth area during the winter and summer in general is similar, and is characterized by an increase of the gas content in the direction from the top to the mouth of the delta, with the highest values in the areas affected by permanent anthropogenic impact. Difference is the higher levels in sediments in the winter season, while in winter the water exceeded its concentration over the summer was observed only at stations located in the zone of influence of anthropogenic sources of pollution. As in summer, the dominant role in shaping the levels of methane in water mouth area belongs bottom sediments. The straight-line relationship between the content of the total hydrogen sulfide and methane in surface sediments of the river, probably due to the occurrence of parallel and non-competitive processes of generation of these gases controlled by not inhibiting each other bacterial consortia.