

УДК 551.465

ГЕОХИМИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КАРСКОГО МОРЯ К ЗАПАДУ ОТ ПОЛУОСТРОВА ЯМАЛ

© 2015 г. А. Г. Розанов

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва

e-mail: rozanov@ocean.ru

Поступила в редакцию 12.11.2013 г.

Геохимические процессы осадконакопления и диагенеза донных отложений к западу от п-ва Ямал имеют место на фоне высокой изменчивости гидрологических, химических и биологических условий Карского моря. Несмотря на кажущуюся “бесстоковость” этого района, в донных отложениях обнаруживается заметное влияние речного стока, относительно высокой биологической продуктивности вод и поступления органического вещества, которые обуславливают специфический характер диагенеза осадков. Химический анализ образцов поверхностных осадков и иловых вод, полученных в 54-м рейсе НИС “Академик Мстислав Келдыш” в 2007 г., свидетельствует об известной последовательности окисления органического вещества неорганическими компонентами, включая кислород, оксигидроксиды марганца и железа, сульфаты и уголекислоту.

DOI: 10.7868/S0030157415020148

Главной особенностью Карского моря, принимающего основную часть речного стока российской Арктики, являются процессы смешения морских и пресных вод таких речных гигантов как Обь и Енисей. Район к западу от п-ва Ямал (рис. 1), расположенный в стороне от источников речного стока и условно называемый “бесстоковым”, питается в основном водами Баренцева моря. Эти воды, поступающие через проливы Карские ворота и Югорский Шар, дают начало мощному Ямальскому течению, пересекающему Карское море с юго-запада на север. Рассматриваемый район, будучи в прямом смысле морскими воротами Карского моря, имеет специфические черты, определяющие его гидрологию, химию и биологию, которые находят отражение в осадконакоплении. Многие вопросы геологии и состава донных отложений арктических морей неоднократно рассматривались российскими исследователями [14]. В настоящей работе мы попытаемся рассмотреть геохимические особенности осадконакопления бесстокового района с позиций окислительно-восстановительных (о-в) процессов и перераспределения осадочного вещества в диагенезе, которые частично рассмотрены применительно к приустьевому району реки Обь [23].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы донных осадков были получены в ходе комплексной экспедиции Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН на НИС “Академик Мстислав Келдыш” в Карском море в сентябре 2007 г. (рис. 1) [28]. Пробы донных осадков

отбирались с помощью дночерпателей и трубок Ниемисто, позволяющих производить одновременный отбор небольшого количества придонной воды над осадком. Отбор проб, отличающихся высокой плотностью, был особенно затруднен в области крупноалевритовых и песчаных осадков (ст. 4956).

Влажность осадков (высушивание навески на воздухе до постоянного веса при 105°C) максимальна в поверхностных неконсолидированных илах (более 60%). В уплотненных илах в толще осадков влажность уменьшается до менее 40% (табл. 1).

Определение окислительно-восстановительного потенциала Eh (ОВП) теоретически позволяет для каждой температуры рассчитать свобод-

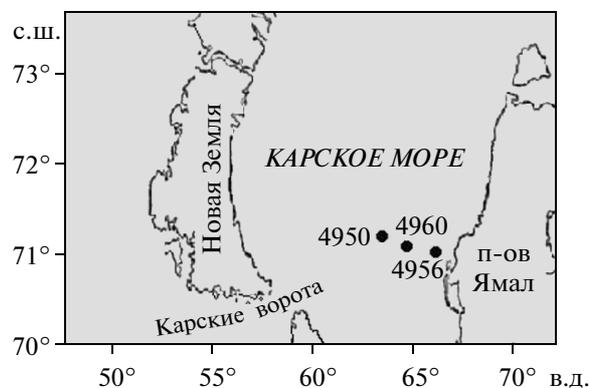


Рис. 1. Карта геохимических станций, выполненных в 54-м рейсе НИС “Академик Мстислав Келдыш” в Карском море (сентябрь 2007 г.).

Таблица 1. Геохимические характеристики донных отложений (%) и иловых вод (мкМ) к западу от п-ва Ямал

Орудие отбора	Горизонт, см	Описание осадка	E _{Рт} , мВ	%										мкМ													
				H ₂ O	C _{орг}	CaCO ₃	Al	Fe	Mn	P	Fe	Mn	P	Si													
Станция 4950. 71°39'.4 с.ш., 63°02'.5 в.д. Глубина 118 м																											
ТН	0–3	Коричневый, рыхлый, четко граничит	+575	67.1	0.74	2.00	7.60	5.70	1.042	0.18	0.34	<0.1	1.17	212													
	3–7	Серый, плотный, внизу еще более уплотняется, много остатков бентоса (трубки полихет), на 13 см ржавые включения, в Дч отбор затруднен из-за растрескивания верхнего слоя	+60	50.1	0.60	0.84	7.80	4.27	0.047	0.09	0.93	<0.1	0.23	148													
	7–10		+80								0.62	28.13	0.01	147													
	10–13		+80	44.4	0.66	2.00	7.55	4.80	0.038	0.09	1.25	2.0	0.81	90.3													
	13–16		+80	43.2	0.54	1.07	7.54	3.38	0.032	0.12	1.25	<0.1	0.70	108													
Дч	0–3		+50	55.7	0.54	2.32	6.40	4.21	0.960	0.06	1.25	76.9	0.58	118													
	3–7			52.5	0.60	0.50	5.88	3.35	0.097	0.06																	
	7–15			43.9	0.57	0.41	6.10	1.27	0.046	0.06																	
Станция 4956. 71°15'.0 с.ш., 65°50'.3 в.д. Глубина 35 м																											
Дч	0–1	Буро-коричневый песок, очень тонкий с мелкими ЖМК	+450	16.6	0.08	0.41	2.16	0.82	0.034	0.04	0.16	88.9	0.01	254													
	1–4	То же, темно-серый, очень плотный. ТН и бокс-корер не взяли	+125	16.0	0.04	0.34	2.74	1.20	0.030	0.03	0.78	80.2	8.18	342													
Станция 4960. 71°24'.6 с.ш., 64°51'.4 в.д. Глубина 122 м																											
Дч	0–1	Коричневый, п/жидкий		54.5	0.77	0.16	6.26	4.02	0.145	0.08																	
	2–7	Серый, плотный, много бентоса, на 1–5 см ржавые включения, ветюду черные примазки ГТ	+55	54.8	0.72	0.41	6.80	7.00	0.063	0.07	0.23	62.2	0.01	156													
	7–15		+191	50.6	0.72	0.25	6.70	4.25	0.056	0.07	0.16	56.7	0.01	168													
ТН	0–1		+490	60.1	0.88	0.16	6.52	4.94	0.061		0.01	0.33	0.01	124													
	1–5		+37	50.3	0.81	0.16	7.12	4.65	0.059	0.01	48.6	0.01	129														
	5–10		+45	50.1	0.80	0.41	6.78	4.69	0.049	0.31	17.6	0.01	92.2														
	10–15		+35	50.3	0.68	0.34	7.00	3.96	0.043	0.94	20.3	0.01	104														
	15–20		+40	38.8	0.68	0.16	6.75	3.78	0.046	0.62	12.6	–	–														

Примечание. Дч – дночерпатель, ТН – трубка Ниемисте, ГТ – гидротрилит, ЖМК – железомарганцевые конкреции.

ные энергии химических реакций (ΔG°) и концентрации участвующих компонентов. Этот параметр был особенно популярен у морских геологов в 60–70 годы прошлого века [21], особенно после выхода в свет известной монографии Р. Гаррелса и Ч. Крайста “Растворы, минералы, равновесия”, в которой были рассмотрены многочисленные физико-химические примеры оценки условий существования природных неорганических соединений [8]. Позднее выяснилось, что измеряемые с помощью платинового электрода (E_{Pt}) или любого другого инертного электрода потенциалы, могут быть как угодно близки к термодинамической величине E_h , но возникающая разница в измерениях вследствие “неидеальности” поверхности платины и практической неравновесности измеряемой системы часто приводила к неверным выводам не только в отношении концентраций реагирующих веществ, но и в отношении существования самих процессов [6, 32]. Тем не менее мы применяем измерения E_{Pt} в качестве поискового признака, позволяющего с известной долей условности (± 25 мВ) оценить уровень “окисленности” морской среды и присутствующие реакционноспособные фазы. Мы применяем игольчатые платиновые электроды и хлорсеребряный электрод в качестве электрода сравнения, которые вводятся в осадок или отобранную пробу, и раствор ферри- и ферроцинида железа для стандартизации электродной системы [6, 21]. Все полученные значения приведены по отношению к нормальному водородному электроду (прибавление +200 мВ) (табл. 1).

Валовые содержания микрометаллов определялись из сухих проб после кислотного разложения ($\text{HF} + \text{HClO}_4$) методом атомно-абсорбционной пламенной спектроскопии (табл. 1). CO_2 и $\text{C}_{\text{орг}}$ также определялись из сухих проб осадков методом высокотемпературного каталитического разложения на приборе АН-7529 с последующим пересчетом CO_2 на содержание CaCO_3 (табл. 1).

Иловые воды отделялись от осадка путем центрифугирования (3000 оборотов в минуту в течение 30 мин) на борту судна в интервале не более 6 часов после поднятия кернов. Осадки очень плотные, и из 30–40 мл осадка удавалось получить не более 5–10 мл иловой воды. После фильтрации через мембранные фильтры (Millipore, 0.45 мкм) в иловых водах спектрофотометрически определялись растворенные марганец (с формальдоксимом), железо (с феррозином) [11, 22], фосфор и кремний в виде молибдатных комплексов (табл. 1).

ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЙ

Бесстоковый район к западу от п-ва Ямал с глубинами 100–150 м находится под непосредственным влиянием баренцевоморских вод, поступающих с запада. При движении далее на северо-восток они смешиваются с пресными водами Оби и Енисея, поступающими с юга. В период исследований гидрологическая структура вод характеризовалась наличием распресненного верхнего слоя (10–20 м с температурой 4–6°C и соленостью 26–29 епс), холодного подповерхностного слоя (–1.5°C) и более теплого слоя баренцевоморской воды глубже 60 м (0.8–1.5°C, 34.4 епс) [10]. Ямальское течение, занимающее центральную часть бесстокового района, при сближении с берегом Ямала упирается в наклонное дно, вызывая перемешивание и сильное увеличение мутности придонных вод (ст. 4956, рис. 2–6). Причиной высокой мутности служит также абразия берегов, приливы и распространяющиеся вдоль берега воды Байдарацкой губы [5]. При удалении от берега количество взвеси в поверхностной воде уменьшается до 0.3–0.6, а в глубинной воде – до менее 0.2 мг/л. Повышенные концентрации взвеси, наряду с высокими значениями концентрации хлорофилла (1.4 мг/м³) и биомассы фитопланктона (21 мкг/л) характерны для узкой прибрежной полосы внутреннего шельфа (около 30 км), отсекаемой фронтальной зоной Ямальского течения с повышенным уровнем вертикального перемешивания [10]. Эта зона, занимающая около 40 км между ст. 4956 и 4960 в области перепада глубин от 18–20 к 100–120 м, сменяется зоной внешнего шельфа (ст. 4950) (рис. 1, 2-1, 2-4), вблизи которой были отмечены самые высокие величины первичной продукции (121.9–148.0 мг С/м² в день), представленной в основном диатомовыми водорослями [20, 27]. В большинстве других районов Карского моря величина первичной продукции не превышала 100 мг С/м² в день, что позволяет отнести их к олиготрофным водам. В придонной воде Ямальского разреза прослеживается нефеловидный слой, в котором концентрация взвеси у берега доходит до 10 мг/л [5]. Рассмотренная кросшельфовая зональность Ямальского района находит отражение в составе и структуре бентосного сообщества, в котором макрозообентос представлен в основном многощетинковыми червями (*Vivalvia*), биомасса которых составляет 54.88 мг/м² [12]. Среди них самым многочисленным таксоном, ответственным за ирригацию поверхностного слоя донных осадков, является *Polychaeta*.

На профиле к западу от Ямала, где влияние речного стока минимально, численность бактериопланктона не превышала 460–600 тысяч клеток/мл, что связано с низким поступлением аллохтонной органической взвеси [25]. Тем не менее бо-

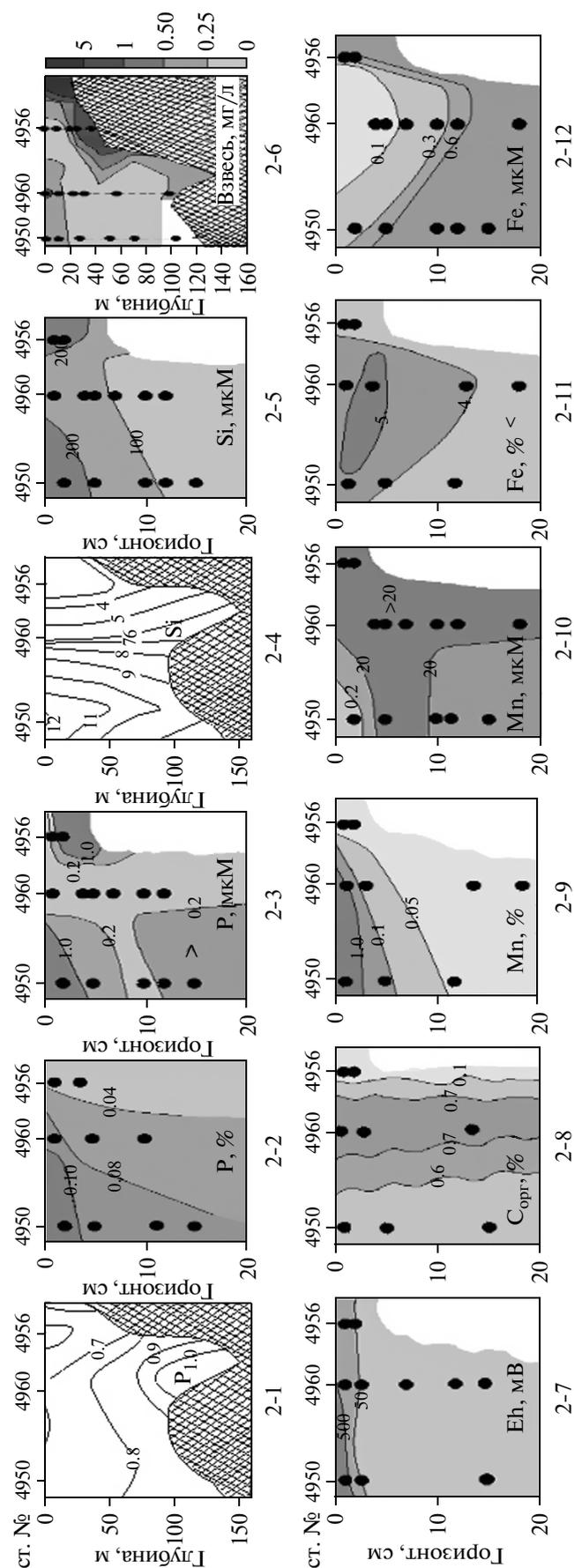


Рис. 2. Геохимические параметры морской воды и донных осадков к западу от п-ва Ямал. Растворенные неорганические формы: фосфора ($P-PO_4^{3-}$): 2-1 – в морской воде (мкМ); 2-2 – в донных осадках (% с.в.); 2-3 – в иловой воде (мкМ); кремния ($Si-SiO_4^{4-}$): 2-4 – в морской воде (мкМ); 2-5 – в иловой воде (мкМ); 2-6 – концентрация взвеси в морской воде (мг/л); 2-7 – величины E_{Pt} (мВ) в донных осадках; содержание в донных осадках (% с.в.): 2-8 – $C_{орг}$; 2-9 – марганца; 2-11 – железа; содержание в иловой воде (мкМ): 2-10 – марганца; 2-12 – железа.

лее высокие величины первичной продукции фитопланктона этого района обусловили и более высокую продукцию бактериопланктона, хотя и с более тяжелым изотопным составом ($\delta^{13}C-C_{орг} = -26.75\text{‰}$), не характерным для терригенного ОВ [24]. Весьма важным проявлением деятельности микроорганизмов в водной толще Карского моря служит образование метана, содержание которого особенно высоко (2.04 мкл/л) в воде прибрежной ст. 4956 с большим количеством взвеси (рис. 2–6). Дело в том, что микробная деструкция органического вещества наиболее активна на частицах взвешенного вещества, включая pellets зоопланктона.

В прибрежной мелководной области с высокой мутностью вод, а также в придонной воде, отбиравшейся с помощью трубок Ниемисте, отмечены максимальные концентрации взвешенного органического углерода (ВОУ более 100 мкг/л). Природа мутности в узкой прибрежной полосе (10–16 мг/л, $C_{орг}$ 2.5%, на глубине 15 м), как уже отмечалось, в основном связана с абразией берегов, но уже в более удаленной от берега ст. 4956 (глубина 35 м) происходит резкое уменьшение количества взвешенного вещества до 0.64 мг/л на поверхности (при содержании $C_{орг}$ в нем 11.2%) и до 1.92 мг/л в глубинной воде (при содержании $C_{орг}$ 0.5% на 31.5 м) [3]. Судя по содержанию $C_{орг}$, ОВ в поверхностной взвеси представлено фитопланктоном, а в глубинной воде преобладает взвешенный материал донных осадков, что подтверждает отмеченную ранее стратификацию водной толщи. По мере удаления от берега тенденция уменьшения количества взвеси в морской воде к западу от п-ва Ямал (рис. 1) сохраняется, а количество ОВ в ней, особенно на промежуточных глубинах, увеличивается [3].

“Бесстоковость” района является условной, поскольку воздействие пресноводного стока здесь минимально, но оно бесспорно фиксируется даже в более мористых станциях (4950, 4960), где, по гидрохимическим данным [19], изолинии химического состава морской воды (Si) становятся почти вертикальными (рис. 2-1, 2-4). Следует также иметь в виду, что опреснение поверхностного водного слоя в более удаленных от Ямала

Таблица 2. Химические характеристики морской воды к западу от п-ва Ямал

Компонент	ст. 4950 (118 м)	ст. 4960 (122 м)	ст. 4956 (35 м)
Соленость, епс	25.92 (4 м)	31.20 (3 м)	32.08 (2 м)
	33.42 (30 м)	32.86 (10 м)	32.26 (15 м)
	34.45 (115 м)	34.46 (109 м)	33.19 (30 м)
O ₂ , мл/л (% насыщения) рН, ед. NBS	7.42 (99.6) – 4 м	7.45 (102.2) – 3 м	7.15 (100.7) – 2 м
	7.03 (84.3) – 115 м	6.79 (81.5) – 109 м	6.98 (95.5) – 30 м
	8.11 (4 м)	8.09 (3 м)	8.13 (2 м)
	8.06 (115 м)	7.99 (109 м)	8.11 (30 м)
Alk (HCO ₃ ⁻), мМ	2.02 (4 м)	2.17 (3 м)	2.24 (2 м)
	2.38 (115 м)	2.37 (109 м)	2.30 (30 м)
N–NO ₃ ⁻ , мкМ	0.20 (4 м)	1.64 (3 м)	0.00 (2 м)
	8.48 (115 м)	9.32 (109 м)	0.11 (30 м)
P–HPO ₄ ²⁻ , мкМ	0.17 (4 м)	0.31 (3 м)	0.12 (2 м)
	0.79 (115 м)	1.06 (109 м)	0.34 (30 м)
Si–H ₄ SiO ₄ , мкМ	16.0 (4 м)	7.10 (3 м)	0.59 (2 м)
	8.4 (115 м)	11.8 (109 м)	3.30 (30 м)

районах (ст. 4946) вызывается не речными водами, а последствием обильного таяния льда, что фиксируется космическими снимками и изотопными данными [24]. Распределение гидрохимических параметров (табл. 2) отражает как гидрологическую структуру вод, так и процессы деструкции ОВ, продуцируемого в поверхностном слое (уменьшение с глубиной величин рН, увеличение щелочности, P-PO₄³⁻ и N-NO₃⁻) [19]. Весьма неравномерную картину представляет распределение кислорода и степень его насыщенности, которая отражает как выделение кислорода при фотосинтезе, так и потребление при дыхании и окислении ОВ. Воды бесстокового района были хорошо аэрированы, степень насыщения кислородом не опускалась ниже 80%, а в холодном подповерхностном слое достигала максимальных значений 117% [19]. Столь большое пересыщение очевидно связано с фитопланктоном, повышенная продукция которого отмечалась ранее и, как оказалось, в это время была самой большой по сравнению с другими районами Карского моря. Глубинные воды из Баренцева моря, имеющие атлантическое происхождение, характеризовались низким содержанием кислорода, возможно, за счет экранирования вышележащими слоями воды контакта с атмосферой. В придонном слое понижение содержания кислорода может определяться деструкцией ОВ в поверхностном слое донных осадков.

Среди других параметров, имеющих значение для осадконакопления к западу от п-ва Ямал, следует отметить растворенный и взвешенный органический углерод (РОУ и ВОУ) в морской воде. В средней части разреза (рис. 1) отмечена максимальная величина растворенного C_{орг} в поверхностной воде (3.15 мг С/л, ст. 4950) [3]. В глубин-

ной воде эта концентрация уменьшается до 1.2–1.5 мг С/л и только в придонном слое имеет место увеличение РОУ до 1.6–2.0 мг С/л. Известно, что преобладающей формой ОВ в морской воде является растворенная форма, содержание которой в десятки и даже сотни раз превосходит содержание взвешенных форм. Исключением из этого правила может быть придонная вода, отобранная с помощью трубок Ниемисте (станции 4950 и 4960), в которой концентрации углерода растворенных и взвешенных форм были соизмеримы [3]. Известно, что основу РОУ составляют углеводы и липиды, основу ВОУ – белки и углеводы [1].

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Донные отложения исследованных станций представлены алевритово-глинистыми и глинисто-алевритовыми терригенными осадками (станции 4950, 4960), перекрытыми ближе к берегу тонкими песками (ст. 4956) (рис. 1). В последнем случае это затрудняло отбор проб, поскольку ни дночерпатель, ни боксорер, ни трубка Ниемисте не могли проникнуть глубоко в толщу очень плотных глин, в то время как тонкий песчаный поверхностный слой легко растекался при отборе. В целом, как показали наши (табл. 1) и предшествующие исследования, поверхностные осадки этого района являются голоценовыми бескарбонатными со скоростями осадконакопления, если судить по близлежащему Южно-Новоземельскому желобу [14, 15], близкими к 45 см/1000 лет. Они уплотняются со временем до 1.22–1.35 г/см³, с одновременным уменьшением влажности до 45–55%. Голоценовые осадки начали формироваться в период окончания дегляциации около 10 тыс. лет назад, знаменуя морской этап осадконакопления

Карского моря. Основным поставщиком осадочного материала были, по-видимому, Южный остров Новой Земли и восточная часть Печорского моря. Нельзя не учитывать увеличение первичной продукции в это время, активизацию роющего зообентоса, биотурбации и диагенеза, которые происходили одновременно с климатическими изменениями и затем имели место каждые несколько сотен лет [14].

Поставка баренцевоморского осадочного материала дополнялась абразией берегов, приливными явлениями и ледовым привносом. Заметное влияние может оказывать, как уже отмечалось, поступление речных пресных вод, что находит отражение в гидрохимических параметрах. Осадочное вещество, по данным седиментационных ловушек, содержит в основном пеллеты черного и зеленого цвета и редкие колонки диатомей. Результаты постановок седиментационных ловушек в районе к западу от п-ва Ямал (ст. 4389, глубина 78 м [18]) показали заметную долю новой продукции от общей первичной продукции ($f = \text{НП/ПП} = 0.2$), что свидетельствует как об относительно более высокой биологической продуктивности, так и об увеличенном потоке новообразованного ОВ фитопланктона на дно [13]. При этом поток $C_{\text{орг}}$ на дно на горизонте 28 м ($6.75 \text{ мг/м}^2/\text{сут}$) составляет 17% общего потока осадочного вещества ($38.7 \text{ мг/м}^2/\text{сут}$), а содержание $C_{\text{орг}}$ в поверхностном слое осадков не превышает 1%, т.е. основная часть (94%) ОВ минерализуется, если судить по $C_{\text{орг}}$, в слое 28–78 м и на поверхности донных отложений. Подобные оценки весьма близки к известным данным по механизмам и скорости потребления $C_{\text{орг}}$ в морской воде и донных осадках [16, 31]. В районе к западу от Ямала условность подобных оценок обуславливается слоистой структурой вод, генетически различающихся по глубине.

Среди глинистых минералов преобладает смектит, источником которого являются сибирские реки и атлантические воды [14]. Соотношение минералов в глинистой ассоциации каолинит-хлорит-иллит-смектит меняется по мере удаления от реки в море, особенно в районах смешения пресных и морских вод, где происходит избирательное выпадение смектита в осадок [18].

Верхний слой донных отложений (1–3 см), полужидкий, коричневого цвета (табл. 1), является окисленным ($E_p > 450 \text{ мВ}$) [6], насыщен бентосом (морские звезды, полихеты). Он четко граничит с более плотными серыми глинами, которые книзу (20 см) настолько уплотняются, что, как сказано выше, затрудняют отбор. Наиболее заметным свойством поверхностных осадков служит наличие охристого прослоя, подстилающего коричневые осадки или проявляющегося в виде нижележащих охристо-ржавых включений и сгустков,

например на 13 см на ст. 4950 (табл. 1). Ниже окисленного слоя появляются черные примазки гидротроилита, свидетельствующие о сульфатредукции и образовании производных сероводорода, главными из которых являются пирит и коллоидный моносulfид железа черного цвета – гидротроилит ($\text{FeS} \cdot \text{H}_2\text{O}$), которому осадки обязаны примазками и темно-серым цветом. Примазки образуются сначала точно вокруг органических частиц, в том числе в окисленном коричневом слое, и постепенно по мере течения восстановительного процесса распространяются вниз, окрашивая всю толщу осадков в темно-серый и черный цвета. Рассмотренная цветовая стратификация, весьма характерная для прибрежных морских осадков, отражает последовательность окислительно-восстановительных (редокс) процессов раннего диагенеза. При этом ОВ, внесенное с осадочным материалом и новообразованное за счет деятельности бентосных организмов в верхних горизонтах осадка, участвует в биогеохимических циклах окисления сначала кислородом и нитратами придонной воды, потом оксигидроксидами марганца и железа верхнего слоя осадков, затем в качестве окислителя выступают сульфаты иловой воды и далее обычно начинается метанообразование и даже образование водорода. Результаты анализа содержания реакционноспособных форм марганца, железа и серы в твердой фазе осадка и в иловой воде, полученные в настоящем исследовании, дают возможность более обоснованно оценить некоторые из указанных процессов, которые по своей природе происходят при участии микроорганизмов, что подчеркивается термином “биогеохимические”.

Охристые включения в подповерхностных осадках, отмеченные на станции 4950 и 4960, весьма часто встречаются в донных отложениях Карского моря. Происхождение этих окисленных прослоев и фрагментов так или иначе связано с поступлением кислородной воды, скорее всего, за счет биоирригации, которая вызывается большим скоплением зообентоса, в первую очередь полихет. Трубки полихет доставляют кислород из придонной воды в толщу осадков на глубину 5 см и более. Кислород и нитраты в иловых водах довольно быстро исчезают – как правило, глубже коричневого окисленного слоя на поверхности они не проникают. Результаты анализа некоторых химических элементов, представленные в табл. 1 и на рис. 2, свидетельствуют об их различной роли в процессах осадконакопления и биогеохимических циклах. Очевидно, что наибольшее значение имеет содержание в донных отложениях ОВ, которое во многих случаях служит движущей силой раннего диагенеза и количество которого обычно оценивается по величине $C_{\text{орг}}$, изменяющейся на Ямальском разрезе от 0.5 до 0.9%. Подобный интервал содержания ОВ обычно обуславливает

средний уровень рассматриваемых редокс процессов, который, в частности, в верхних горизонтах осадков может быть оценен по поведению биогенных элементов или накоплению реакционноспособного марганца, железа или производных сероводорода.

Содержание растворенного неорганического фосфора ($P-PO_4^{3-}$) в морской воде возрастает с глубиной до 1 мкМ [19]. В иловых водах донных отложений центральной части Ямальского разреза (ст. 4950) эта концентрация неравномерно уменьшается в глубь осадка до 0.6–0.7 мкМ. Ближе к берегу (станции 4960 и 4956) иловые воды практически лишены растворенных фосфатов (менее 0.1 мкМ), хотя на отдельных горизонтах могут встречаться весьма высокие концентрации, возможно связанные с живым веществом бентоса, столь характерным для этого разреза (табл. 1, рис. 2–3). Приведенные концентрации не могут быть свидетельством возможного выхода растворенного фосфора из осадков в придонную воду, скорее наоборот, поглощение фосфора из придонной воды способствует развитию бентоса в поверхностном слое осадков. Параллельные анализы показали, что содержание фосфора в твердой фазе донных отложений находится на уровне средних значений, характерных для глинистых отложений морей (0.6–0.8%). Вблизи берега в песчаных осадках (ст. 4956) содержание фосфора заметно снижено до 0.3–0.4%. Напротив, обилие бентоса приводит к повышенным величинам фосфора в поверхностном полужидком слое донных осадков, достигающим 0.12–0.18% (ст. 4960), в результате рециклинга и более высокого содержания ОВ ($C_{орг}$ 0.8%) (табл. 1, рис. 2–8). По гидрoхимическим данным [19] содержание растворенной кремнекислоты (H_4SiO_4) к западу от п-ва Ямал зависит от распресненности морской воды – серия практически вертикальных изолиний от 11–12 до 4 мкМ по отношению к берегу (рис. 2–4). Возможно, падение концентрации растворенного кремния связано также с высокой мутностью прибрежных вод (рис. 2–6) и сорбцией кремнекислоты на взвеси. В иловой воде картина меняется за счет накопления и растворения диатомовой взвеси на поверхности донных отложений и последующего увеличения концентрации растворенного кремния в поверхностном слое до 100–200 мкМ. На более глубоких горизонтах по мере стабилизации осадка эти концентрации уменьшаются до менее 100 мкМ (рис. 2–5). Учитывая цикличность биогенных элементов и их обмен на границе вода–дно, можно однозначно утверждать о переходе части растворенного кремния из поверхностного слоя осадков в придонную воду.

Отмеченные ранее в донных отложениях окисленные поверхностные горизонты с коричневой

и охристой окраской обогащены марганцем и железом (на ст. 4950 до 1.04 и 5.7%, на ст. 4960 до 0.6 и 7.0%, соответственно, (табл. 1). Превышение концентрации марганца в трехсантиметровом поверхностном слое более чем на порядок над концентрациями в нижележащих горизонтах (0.03–0.06%) отвечает представлениям о миграции марганца из нижележащих горизонтов в окисленный слой и накоплению там в твердофазной форме в основном в виде оксигидроксидов $Mn(III,IV)$, хотя условно, чтобы подчеркнуть преобладание $Mn(IV)$, эта форма обычно записывается в виде MnO_2 . В условиях пониженного содержания кислорода, а тем более в условиях сульфатредукции, имеющей место в осадках, она легко переходит в растворенную форму $Mn(II)$. Как известно, этот процесс приводит к расходу органического вещества и появлению других восстановленных неорганических компонентов осадка ($Fe(II)$, S^{2-}). Его участником являются микроорганизмы. В схематичной форме это отражается уравнением $2MnO_2 + C_{орг} + 4H^+ = 2Mn^{2+} + CO_2 + 2H_2O$. Уменьшение содержания марганца в подповерхностных осадках позволяет утверждать, что в осадкообразующем материале реакционноспособная форма Mn преобладает над менее подвижной, литогенной. Литогенная форма остается в осадке, реакционноспособная форма при восстановлении и растворении переходит в иловую и придонную воду, обуславливая миграцию марганца как в самом осадке, так и в придонном слое морской воды [17, 30]. На контакте с кислородом морской воды $Mn(II)$ окисляется, переходя в нерастворимую форму MnO_2 (или в более общем виде $Mn(III, IV)O_x$) $2Mn^{2+} + O_2 + 4OH^- = 2MnO_2 + 2H_2O$, что и является причиной обогащения марганцем поверхностного слоя осадков. Весьма подвижный наилот MnO_2 и обогащенная марганцем взвесь придонного слоя переносится придонными течениями, накапливаясь в депрессиях дна и в части моря, весьма удаленной как от источников сноса, так и от мест первичного осадконакопления [4, 22, 26].

Рассмотренные процессы находят отражение в распределении марганца по разрезу и в толще осадков. Валовое содержание марганца, максимальное в поверхностных осадках средней части разреза (1.04% на ст. 4950 и 0.15% на ст. 4960), заметно уменьшается у берега, где в осадках преобладает песок (0.03% на ст. 4956) (табл. 1, рис. 2). Оно уменьшается также во всей исследованной толще с глубиной, достигая фоновых концентраций марганца, которые здесь можно принять равными 0.05% и менее. Распределение валового марганца хорошо коррелирует с марганцем, растворенным в иловой воде, концентрации которого повышены в горизонтах, обогащенных ОВ (табл. 1, рис. 2–10). Обогащение марганцем иловых вод (более 20 мкМ) обуславливает его диффу-

зию к поверхности и выход в придонную воду, усиленный за счет биотурбации. В обогащенном марганцем поверхностном окисленном слое (ст. 4952 [3]) обнаруживаются железомарганцевые конкреции, которые в этих условиях, очевидно, имеют диагенетическую природу. В их составе преобладает железо, которое в отличие от марганца в морских осадках представлено в основном литогенными малоподвижными формами, но, несмотря на это, также в заметной степени участвует в диагенетическом перераспределении и концентрировании. Разумеется, концентрирование железа при образовании ЖМК (в разы) ни в какой мере не соизмеримо с концентрированием марганца (в десятки и сотни раз) и формированием обширных рудных полей, как это имеет место в донных отложениях пелагических районов океана. ЖМК, обнаруживаемые во многих местах Карского моря, в ямальском районе представлены мелкими частицами песчаной размерности, исчезающими за счет восстановления и растворения в более глубоких горизонтах осадочной толщи. Главное отличие ЖМК Карского моря от пелагических океанских ЖМК состоит в весьма низких содержаниях рудных, а также редких и рассеянных элементов. Содержание РЗЭ, на порядок меньшее, чем в океане, характеризуется отрицательной цериевой аномалией, свидетельствующей об их образовании не только из материала донных осадков, но и из морской воды [2].

Железо, поступающее в донные отложения в форме неорганической и биогенной взвеси, в ходе диагенеза обнаруживает весьма высокие концентрации растворенных форм (более 1 мкМ) в иловых водах подповерхностных горизонтов (табл. 1, рис. 2-12). При этом общее содержание железа несколько уменьшается (менее 4%), что можно объяснить активным диагенезом с участием бентоса, в котором задействованы превращения твердое–жидкое с участием ОВ. Этот вопрос требует специальных исследований в области металлургических комплексов как в материале стока, так в составе донных осадков. Избыточность железа в поверхностном окисленном слое по сравнению с нижележащими восстановленными горизонтами осадков выражена заметно слабее, чем в случае марганца, что свидетельствует о менее интенсивной вертикальной миграции железа. Доля реакционноспособного железа, мобилизуемого в ходе редукционных процессов очевидно занижена, как уже отмечалось, за счет существенно более высокого содержания литогенной части в составе железа осадков. Довольно высокое содержание в иловых водах растворенного железа, достигающее в восстановленных осадках 1 мкМ, связано с материалом материкового выноса, содержащего гуминовые вещества, составляющие 60–75% РОВ и, следовательно, образующие растворенные гуминовые производные железа [29].

Среди аутигенных минеральных форм железа наибольшее значение имеют сульфидные производные: гидротроилит и пирит, количество которых в исследуемых илах по нашим данным в сумме не превышает 0.1–0.2%, что характерно для донных отложений с невысокой бактериальной сульфатредукцией. В соизмеримых количествах представлена органическая сера (0.2%), по существу представлениям также являющаяся продуктом взаимодействия бактериального сероводорода и органического вещества донных осадков [7]. Любопытно, что в осадках ст. 4394, расположенной ближе к проливу Карские ворота [9], на горизонте 30–35 см был отмечен свободный сероводород, что вполне допустимо для песчаных отложений с небольшим содержанием реакционноспособного железа (менее 15% от валового), являющегося его главным связующим субстратом.

Другим проявлением микробиологической активности в донных отложениях служит метанообразование, масштабы которого значительно больше, чем в наддонной воде. В поверхностных донных отложениях (0–1 см) на ст. 4950 содержание метана составляло 27 мкл/дм³, а на горизонте 7–15 см – 290 мкл/дм³. Очевидно, что основная часть метана, образующегося в осадках, окисляется в тонком поверхностном слое, препятствующим его переходу в наддонную воду. Отмеченные ранее концентрации метана в водной толще обязаны своим происхождением трансформации ОВ на частицах взвеси, локализирующих анаэробные процессы в микронихах. Сравнение анаэробных процессов окисления ОВ показывает, что сульфатредукция вносит заметно больший вклад в потрещение $C_{орг}$, чем процесс метаногенеза [24] и другие процессы анаэробного окисления органического вещества [22].

Микрометаллы, содержание которых в донных отложениях, как правило, не связано с образованием собственных минеральных фаз, обнаруживают более–менее тесные связи с другими компонентами осадков, такими как оксигидроксиды железа и марганца, глинистые минералы или ОВ. Вопрос о формах микрометаллов был весьма подробно рассмотрен для донных отложений центральной части Карского моря [9], наши данные, приведенные в табл. 3, дополняют эту картину для менее изученного в этом отношении района к западу от п-ва Ямал. Напомним, что содержание марганца и железа в поверхностных осадках по нашим данным может повышаться соответственно до 1% и 7% при фоновых значениях 0.04–0.05 и 3.4–5.7% (в песках до менее 1%) (табл. 2). Интервал концентраций микрометаллов составляет для кобальта 15–24, никеля 29–41, меди 17–22, цинка 72–110, свинца 15–22, хрома 74–142, кадмия $0.3–0.4 \times 10^{-4}\%$ (с.в.) (табл. 3). Данные по микрометаллам в донных осадках, лежа-

Таблица 3. Металлы в донных отложениях Карского моря ($10^{-4}\%$) к западу от п-ва Ямал

Орудие отбора	Горизонт, см	Cu	Zn	Ni	Pb	Co	Cd	Cr
Станция 4950								
Дч	0–3	17.2	78	32	20.6	9.3	0.30	119
	3–7	17.4	70	29	13.1	7.9	8.4	132
	7–15	17.7	70	30	13.4	9.3	0.43	110
ТН	0–3	18.5	82	38	24.0	8.2	0.34	74
	3–7	20.2	87	34	13.4	10.6	0.93	118
	10–13	20.8	92	33	12.6	9.8	1.25	119
	13–16	21.0	81	33	12.4	10.0	1.25	139
Станция 4956								
Дч	0–1	4.4	15.5	5.6	3.7	5.8	0.31	56
	1–4	6.0	27.3	8.7	4.6	7.3	0.39	83
Станция 4960								
Дч	0–1	18.0	72	32	15.3	10.3	0.27	133
	2–7	21.9	86	36	16.0	10.5	0.53	141
	7–15	14.4	82	36	16.2	10.5	0.36	133
ТН	0–1	18.8	77	32	19.7	10.5	0.31	142
	1–5	20.4	86	35	16.5	11.0	0.22	105
	5–10	22.2	91	41	22.4	10.0	0.26	130
	10–15	21.5	110	37	14.0	10.09	0.24	140
	15–20	18.5	76	33	15.2	10.09	0.21	89

Примечание. Al, Fe и Mn см. табл. 1.

щих ближе к Карским Воротам, полученные ранее (ст. 4394) [9] по кобальту, никелю и свинцу, представлены более высокими интервалами, что потребует уточнения при организации дальнейших исследований. Мы уже отмечали роль реакционноспособных форм марганца в геохимической миграции этого элемента. Прямые определения адсорбированной и оксигидроксидной форм марганца, проведенные с помощью ацетатного буфера (рН 4.8) и вытяжки Честера, показали преимущественное содержание (до 95%) этих форм в составе осадка, в то время как для железа эти формы составляют 15%, для хрома – 5%, для цинка и меди – 25–35% [9]. Для меди наиболее характерная форма миграции связана с ОВ и с образованием сульфидных форм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Район к западу от п-ва Ямал, будучи главными южными воротами Карского моря для баренцевоморских вод и практически не имеющий прямого речного стока, тем не менее не лишен известного влияния главных речных гигантов российского Севера Оби и Енисея. Это влияние сказывается не только на гидрохимических особенностях морской воды, но и на биологической продуктивности района и на донных отложениях, в свойствах которых проявляется кросшельфовая зональность по отношению к удаленности от берега и к гидродинамике района. Несмотря на не самое высокое поступление органического вещества ($C_{орг}$ менее 1%), донные осадки обнаружива-

ют типичные черты редокс-стратификации, а именно последовательное формирование горизонтов, обогащенных марганцем, железом, сульфидами, метаном, что характерно для геохимии прибрежной зоны морей. Отражением этих диагенетических преобразований является химический обмен между морской водой и осадками, в который вовлекаются, с одной стороны, кислород и сульфаты морской воды и с другой – углекислота, фосфор, марганец, кремний и другие микроэлементы, накапливающиеся в иловой воде.

Автор благодарит участников 54-го рейса НИС “Академик Мстислав Келдыш” за помощь в работе и РФФИ за финансовую поддержку (проект № 13-05-00494).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агатова А.И., Лапина Н.П., Торгунова Н.И. Органическое вещество, его элементный и биохимический состав в водах российской части Арктического бассейна в современных условиях // *Океанология*. 2011. Т. 51. № 3. С. 450–460.
2. Батулин Г.Н. Вариации состава ЖМК Карского моря // *Океанология*. 2011. Т. 51. С. 153–161.
3. Беляев Н.А., Пересыпкин В.И., Поняев М.С. Органический углерод взвеси и верхнего слоя осадков западной части Карского моря // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 5. С. 748–757.
4. Бруевич С.В. Окислительно-восстановительный потенциал и рН осадков Баренцева и Карского морей // *Докл. АН СССР*. 1938. № 19. С. 637.
5. Буренков В.И., Гольдин Ю.А., Кравчишина М.Д. Распределение концентрации взвеси в Карском море

- в сентябре 2007 г. по судовым и спутниковым данным // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 5. С. 842–849.
6. *Вершинин А.В., Розанов А.Г.* Платиновый электрод как индикатор окислительно-восстановительных свойств морских осадков // *Геохимия*. 1983. № 10. С. 1468–1476.
 7. *Волков И.И.* Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 259 с.
 8. *Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 365 с.
 9. *Демина Л.Л., Левитан М.А., Политова Н.В.* О формах нахождения некоторых тяжелых металлов в донных осадках эстуарных зон рек Оби и Енисея // *Геохимия*. 2006. № 2. С. 212–226.
 10. *Зацепин А.Г., Морозов Е.Г., Пака В.Т. и др.* Циркуляция вод в юго-западной части Карского моря в сентябре 2007 г. // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 5. С. 683–697.
 11. *Кононец М.Ю., Пахомова С.В., Розанов А.Г., Проскурин М.А.* Определение растворенных форм железа в морской воде с помощью феррозина // *Журн. аналит. химии*. 2002. Т. 57. № 7. С. 704–708.
 12. *Козловский В.В., Чикина М.В., Кучерук Н.В., Басин А.Б.* Структура сообществ микрозообентоса юго-западной части Карского моря // *Океанология*. 2011. Т. 50. № 6. С. 1072–1081.
 13. *Лебедева Л.П., Шушкина Э.А., Виноградов М.Е.* Динамическая модель пелагической экосистемы Карского моря // *Океанология*. 1994. Т. 34. № 5. С. 724–729.
 14. *Левитан М.А., Лаврушин Ю.А., Штайн Р.* Очерки седиментации в Северном ледовитом океане и морях субарктики в течение последних 130 тысяч лет. М.: ГЕОС, 2007. 404 с.
 15. *Левитан М.А., Хусид Т.А., Купцов В.М. и др.* Типы разрезов верхнечетвертичных отложений Карского моря // *Океанология*. 1994. Т. 34. № 5. С. 776–787.
 16. *Леин А.Ю.* Потребление $C_{орг}$ при процессах минерализации органического вещества в современных океанических осадках // *Геохимия*. 1983. № 11. С. 1634–1639.
 17. *Леин А.Ю., Маккавеев П.Н., Савичев А.С. и др.* Процессы трансформации взвеси в осадок в Карском море // *Океанология*. 2013. Т. 53. № 5. С. 643–679.
 18. *Лисицын А.П., Шевченко В.П., Виноградов М.Е. и др.* Потоки осадочного вещества в Карском море и в эстуариях Оби и Енисея // *Океанология*. 1994. Т. 34. № 5. С. 748–758.
 19. *Маккавеев П.Н., Стунжас П.А., Мельникова З.Г. и др.* Гидрохимическая характеристика вод западной части Карского моря по результатам 54-го рейса НИС “Академик Мстислав Келдыш” // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 5. С. 730–739.
 20. *Мошаров С.А.* Распределение первичной продукции и хлорофилла “а” в Карском море // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 6. С. 933–941.
 21. *Розанов А.Г.* К вопросу определения величины окислительно-восстановительного потенциала в морских осадках // *Химический анализ морских осадков / Отв. ред. Остроумов Э.А.* М.: Наука, 1975. С. 5–16.
 22. *Розанов А.Г., Волков И.И.* Геохимия Кандалакшского залива Белого моря: марганцевый феномен // *Геохимия*. 2009. № 10. С. 1067–1085.
 23. *Розанов А.Г., Чечко В.А., Кокрятская Н.М.* Редокс профиль донных осадков приустьевоего района реки Обь // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 5. С. 850–861.
 24. *Саввичев А.С., Захарова Е.Е., Вислополова Е.Ф. и др.* Микробные процессы циклов углерода и серы в Карском море // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 6. С. 942–958.
 25. *Сажин А.Ф., Романова Н.Д., Мошаров С.А.* Бактериальная и первичная продукция в водах Карского моря: условия формирования и взаимосвязь // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 5. С. 801–808.
 26. *Страхов Н.М., Штеренберг А.Е., Калинин В.В., Тихомирова Е.С.* Геохимия осадочного марганцеворудного процесса. М.: Наука, 1968. С. 49–65.
 27. *Суханова И.Н., Флинт М.В., Сергеева В.М., Кременецкий В.В.* Фитопланктон юго-западной части Карского моря // *Океанология*. 2011. Т. 51. № 6. С. 1039–1053.
 28. *Флинт М.В.* 54-й экспедиционный рейс научно-исследовательского судна “Академик Мстислав Келдыш” в Карское море // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 5. С. 677–682.
 29. *Köhler H., Meon B., Gordeev V.V. et al.* Dissolved organic matter (DOM) in estuaries of Ob and Yenisei // *Siberian river run-off into the Kara Sea: characterization, quantification, variability and environmental significance*. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2003. P. 281–308.
 30. *Pakhomova S.V., Hall P., Kononets M. et al.* Fluxes of iron and manganese across the sediment-water interface under various redox conditions // *Marine Chemistry*. 2007. V. 107. P. 319–331.
 31. *Rullköttr J.* Organic matter: the driving force for early diagenesis // *Marine Geochemistry*. Eds. Schulz H., Zabel M. Berlin, Heidelberg. Springer-Verlag, 2000. P. 129–172.
 32. *Vershinin A.V., Rozanov A.G.* The platinum electrode as an indicator of redox environment in marine sediments // *Marine Chemistry*. 1983. V. 14. P. 1–15.

Geochemistry of the Sediments West Off the Yamal Peninsula

A. G. Rozanov

Redoxchemistry of the sediments west off the Yamal Peninsula (Kara Sea) has been considered on the base of manganese, iron, phosphorus and silica determination both in sediments and in pore water. Specifics of sedimentation, presented on the transection through the shelf area, determines the differences in concentrations and redox stratification of the chemical components.