

УДК 551.465

ПРОДУКЦИЯ СЕРОВОДОРОДА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ГОРИЗОНТАХ ОСАДКОВ АТЛАНТИЧЕСКОГО ОКЕАНА (ПО РАДИОИЗОТОПНЫМ ДАННЫМ)

© 2015 г. А. Ю. Леин, М. В. Иванов

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

e-mail: lein@ocean.ru

Поступила в редакцию 11.06.2015 г.

В статье приведены результаты радиоизотопных исследований (по ^{35}S) скорости процесса сульфатредукции в голоценовых осадках (0–20 см) шельфа и континентального склона восточного побережья Атлантического океана (от 81° с.ш. до 25° ю.ш.), в том числе в осадках, наиболее опасных в экологическом плане зон апвеллинга. Экспериментальные данные по скорости сульфатредукции легли в основу расчета продукции сероводорода. На полярном и приэкваториальном (район влияния р. Конго) шельфах скорости сульфатредукции сопоставимы: 11.9 и 14.96 мг S/m² сут. Следует признать, что на величину продукции микробного диагенетического сероводорода, в первую очередь, оказывает влияние содержание и состав органического вещества осадков и только во вторую очередь – температурный режим водоема.

DOI: 10.7868/S003015741506009X

В 1983 г. в издательстве “Наука” была издана коллективная монография “Глобальный биогеохимический цикл серы и влияние на него деятельности человека” под редакцией М.В. Иванова (СССР) и Дж.Р. Френя (Австралия) [3], а в издательстве “Wiley and sons” – ее английская версия [21]. В монографии впервые были приведены величины ежегодного накопления восстановленной серы микробного происхождения в осадках трех геоморфологических зон Тихого океана (табл. 1). Величины потока H_2S и его производных были оценены по результатам материально-изотопного баланса серы и распространены затем на весь Мировой океан.

Экстраполяция данных по Тихому океану на весь океан была вынужденной, поскольку определения скорости микробных процессов образования H_2S и его производных в осадках Атлантики к моменту написания монографии “Глобальный цикл серы...” еще отсутствовали.

За прошедшие годы с момента публикации цитируемой монографии были получены пока немногочисленные количественные оценки скорости процесса сульфатредукции в поверхностных

горизонтах осадков ряда районов восточного побережья Атлантического океана на разных широтах: от 81° с.ш. до 25° ю.ш. (табл. 2).

Целью статьи является обобщение радиоизотопных данных по скорости сульфатредукции в голоценовых осадках (0–20 см) Атлантического океана.

Метод радиоактивных изотопов применительно к осадкам разработан в 1956 г. [4], и до последних лет многократно модернизировался [2, 13, 15; 16, 19, 22]. Тем не менее, полученные этим методом результаты репрезентативны, сопоставимы и представляют большой интерес для балансовых расчетов потока H_2S в морских экосистемах.

В статью включены материалы по семи районам, расположенным вдоль восточного ($6^\circ 5' - 15^\circ$ в.д.) побережья Атлантического океана, с использованием данных по 38 станциям и 100 пробам (табл. 2). Используются также результаты радиоизотопного определения скорости сульфатредукции в мелководных поверхностных осадках (0–1 см) залива Батабано в Карибском море (западное побережье Атлантики), где проанализировано семь станций (9 проб) [7, 8], с тем чтобы охарактеризовать про-

Таблица 1. Среднее значение скорости сульфатредукции в верхнем горизонте осадков Тихого океана [17]

Геоморфологическая зона	Глубина, м	Скорость сульфатредукции, мкг S/кг сут
Шельф	100–200	37.2
Верхний склон	200–1000	40.8
Основание склона	1000–2000	11.4

Таблица 2. Скорости микробной сульфатредукции (СР) и продукция H_2S в голоценовых поверхностных осадках (0–20 см) Атлантического океана [5, 7–9, 18, 20, 23]

Климатическая зона	Район	Координаты		Глубина, м	Количество станций	Число проб	Скорость СР, мкг S/кг сут	$S_{орг}$, %	Продукция H_2S , мг S/м ² сут
		широта	долгота						
Восточное побережье									
Полярная	Шельф у арх. Шпицберген	78°39'–80°18' с.ш.	9°18'–12°02' в.д.	123–200	3	9	4–210	0.35–2.0	11.9
	Фьорды у арх. Шпицберген, склон	78°10'–78°14' с.ш.	13°56'–14°20' в.д.	281–395	2	7	52–310	0.87–1.8	34.0
	Район грязевого вулкана Хаакон-Мосби, гемипелагические осадки континентального склона	72° с.ш.	14°43' в.д.	1240–1250	2	7	1.6–155	0.45–1.2	0.51
Аридная приэкваториальная	Зона влияния Бенгельского апвеллинга, широтные профили: полигон I–II: шельф, склон	6° ю.ш.	13°–15° в.д.	42–98 565–1010	8	18	208–986	2.0–10.0 3.3–6.5	90
		23° ю.ш.			4	12	135–1715 24–75		125
Гумидная приэкваториальная	Район влияния стока р. Конго: полигон I–II: склон, ложе полигон III: шельф склон	6° ю.ш.	6°–6°5'12" в.д.	4192–5030 60–180 530–1450	4	15	0.1–6.0 14.7–82.4 15.3–33.4		3.5
		6° ю.ш.			4	11			14.96 9.06
Западное побережье									
Экваториальная	Залив Багабано (Карибское море)	22°15' с.ш.	82°30' з.д.	7–61	7	9	3600–64063	1.54–9.00	23 131

цессы, протекающие на мелководье (3–9 м) в экваториальной области для сравнения с мелководными отложениями приполярных районов.

Район островного шельфа к западу и северу от островов архипелага Шпицберген. Для современных поверхностных отложений полярных бассейнов общим являются низкие среднегодовые температуры придонных слоев воды (–1.4...–1.8°С). Исследованный район дна относится к зоне современного аккумулятивного выравнивания (станции 70, 74) с глубинами около 200 м. В фиорде Айсфьорден мелкохолмистая поверхность дна является отражением реликтового ледниково-аккумулятивного рельефа (станции 82, 81), с глубинами 300–400 м. На выходе из фиорда осадки отобраны на глубине 123 м (ст. 78).

Мощность осадочных отложений составляет во внутренней зоне фиорда около 10 м, во внешней – около 20 м [12]. Средняя скорость седиментации – ~1 мм/год. Западно-Шпицбергенское “теплое” течение достигает 80° с.ш. и подходит к северным границам архипелага.

Содержание $C_{орг}$ варьирует от 0.35 до 2.00% [5]. Наиболее низкие концентрации $C_{орг}$ характеризуют осадки самой северной станции (ст. 70). Отношение $C_{орг}/N_{вал}$ колеблется от 6.3 до 8, что свидетельствует о преимущественно морском происхождении ОВ осадков.

Под тонким окисленным поверхностным слоем 1–2 мм (станции 74, 78, 81) или 1–5 см (станции 70, 82) развиваются активные анаэробные процессы. Цвет осадков изменяется от оливково-серых и оливково-зеленых до почти черных на ст. 78. Осадки этой станции содержали свободный H_2S , сумма восстановленных соединений серы в них составляла 0.615% сухого веса [5].

В иловых водах всех изученных колонок осадков наблюдалось потребление сульфат-иона, рост величины общей щелочности, образование изотопно-легких сульфидных минералов и изотопное утяжеление серы остаточного сульфата иловых вод, т.е. в иловых водах были обнаружены все признаки активных анаэробных процессов, протекающих при участии микроорганизмов, несмотря на низкие температурные условия.

В поверхностных горизонтах осадков станций 74, 81 и 82 были выявлены наиболее активные процессы сульфатредукции (табл. 2).

Залив Батабано (Карибское море) относится к бассейну Карибского моря и занимает площадь 20850 км² при средних глубинах 5–7 м (максимальная глубина 10 м) [8]. Залив Батабано – это типичный мелководный, так называемый мангровый бассейн. Общая площадь таких бассейнов в океане довольно высокая.

Залив Батабано расположен в юго-западной части кубинского шельфа, находящегося под

влиянием терригенного сноса с острова и олиготрофных вод открытого океана, водообмен с которым ограничен. С южной стороны залив окаймлен коралловыми рифами, мелкими островами с густыми зарослями литоральных мангров *Rhizophora testudinum*.

Биогеохимические процессы изучались в пяти различных участках залива. Пробы воды отбирали аквалангисты на расстоянии 0.5–1.0 м от дна.

Соленость воды составляла 36–38‰, температура колебалась в пределах 26–28°С, концентрация O_2 не падала ниже 4.1 мл/л.

Общая численность микроорганизмов изменялась в пределах $(0.8–1.3) \times 10^6$ кл./мл [7].

Аэробные микроорганизмы в донных осадках залива Батабано минерализуют 0.63–2.63% ОВ. Наибольшее количество ОВ (64.6–99.1% $C_{орг}$), используемого на терминальных участках анаэробной деструкции, расходуется на восстановление сульфатов.

Зона Бенгельского апвеллинга. Вызываемые апвеллингом заморные явления связаны с интенсивным газообразованием в осадках. Появление H_2S в атмосфере над побережьем происходит в результате разложения огромного количества органического вещества, поскольку зона Бенгельского апвеллинга является также одним из главных районов биогенной лавинной седиментации в аридной климатической зоне [6]. Таким образом, с явлением апвеллинга связана очень высокая биопродуктивность вод, примыкающих к юго-западному побережью Африки. Эти воды участвуют в формировании двух крупных по размеру полей осадков на шельфе и склоне, с содержанием $C_{орг}$ до 10%.

В 20-м рейсе НИС “Витязь” район Бенгельского апвеллинга изучался на 3-х субширотных разрезах по 17° ю.ш., 23° ю.ш. и 25° ю.ш. [1].

Субширотный разрез по 17° ю.ш. начинается в средней части шельфа (ст. 3239, глубина 66 м) вблизи устья р. Кунене и оканчивается ст. 3205 над континентальным подножьем (глубина 4136 м), протягиваясь на расстояние ~230–250 км.

Разрез по 23° ю.ш. (станции 3212–3221) начинается в заливе Уолфиш-Бей вблизи г. Уолфиш Бей и также протягивается в пелагиаль на ~240 км. Разрез по 25° ю.ш. (станции 3223–3231) пересекает шельф и континентальный склон.

В зоне Бенгельского апвеллинга особенности осадконакопления определяются аридным климатом суши, при котором дезинтеграция пород происходит, в первую очередь, механическим путем и в океан материал переносится в составе эоловой взвеси через атмосферу из-за незначительного речного стока, а высокая биопродуктивность вод, как уже говорилось, приводит к накоплению в осадках большого количества $C_{орг}$.

Таблица 3. Средневзвешенные (интегральные) значения скорости сульфатредукции в верхних горизонтах осадков Атлантического океана

Район	Глубина, м	Скорость сульфатредукции, мкг S/кг сут	Продукция H ₂ S,	
			мг S/м ² сут	г S/м ² год
Полярный шельф	123–200	4–210	11.9	4.3
Приэкваториальный шельф:	42–98	208–986	90.0	32.4
в зоне апвеллинга		135–1715	125.0	45.0
в зоне влияния р. Конго	60–180	14.7–82.4	15.0	5.4
Продукция H ₂ S в осадках шельфа:			60.5	21.78
Верхний склон на 78° с.ш.	281–395	52–310	34.0	12.2
Глуководный склон на 72° с.ш.	1240–1250	1.6–155	0.51	0.80
Приэкваториальный склон:	4192–5030	0.1–6.0	3.50	–
в зоне апвеллинга	565–1010	24–75	45.00	1.26
в зоне влияния р. Конго	530–1450	15.3–33.4	9.06	3.26
Продукция H ₂ S в осадках склона:			18.4	6.62

Осадки шельфа представлены темными оливково-зелеными кремнисто-диатомовыми илами с запахом H₂S. С удалением в пелагиаль эти илы сменяются терригенными и карбонатными илами.

Минерализация планктоногенного органического вещества в зоне апвеллинга происходит уже в водной толще, а донных осадков достигают, главным образом, трудно утилизируемые компоненты органического вещества. В районе выноса р. Конго глубокий каньон позволяет крайне неоднородному по химическому составу органическому веществу взвеси проникать далеко в океан.

Район влияния стока р. Конго. В районах стоков крупных рек, к которым относится и р. Конго, формируются необычные гидродинамические и гидрохимические структуры вод и особый лавинный тип осадконакопления, связанный, в том числе, и с повышенной биопродуктивностью.

В сентябре–октябре 1990 г. (20-й рейс НИС “Витязь”) были проведены биогеохимические исследования цикла серы в осадках на разрезе шельф–пелагиаль (6° ю.ш.) от устьевой зоны р. Конго до Ангольской котловины. Район относится к гумидной зоне, с терригенным лавинным типом седиментации.

По водному стоку (1300 км³/год) и по площади водосборного бассейна (3.5 × 10⁶ км) р. Конго уступает только р. Амазонке [11]. На долю р. Конго приходится ~20% суммарного стока растворенных и жидких веществ с территории Африки.

Работы проводили на трех полигонах. Ближайший к берегу полигон III расположен в ~50 км от устья р. Конго и охватывает часть шельфа (станции 3180–3192) и верхнюю часть континентального склона (станции 3183, 3184, 3187 и 3194).

В пределах этого участка в субширотном направлении проходит верховье подводного каньона р. Конго с перепадами глубин от 60 до 1500 м.

Второй и третий полигоны расположены у подножья континентального склона (полигон II) и в Ангольской котловине (полигон I) на глубинах 4120–4260 и 4940–5060 м соответственно и на расстоянии ~500 – ~900 км от берега. Полигоны I и II находятся в зоне гигантского конуса выноса р. Конго.

В сентябре–октябре 1990 г. первичная продукция в области шельфа составляла 340 мг С/сут, а континентального подножья – 130 мг С/м² сут, т.е. воды были мезотрофными.

Геолого-геохимическая ситуация в изученном районе свидетельствует о заметном влиянии континентальных пресных вод, высокоом терригенном сносе и транспортировке этого материала в виде взвеси по глубоководному каньону до пелагиали.

Из данных табл. 3 следует, что независимо от географической широты опробования на шельфе величина продукции сероводорода (60.5 мг S/м² сут) в поверхностном горизонте осадков (0–20 см) превышает величину продукции H₂S на склоне (34.8 мг S/м² сут) почти в два раза. При этом могут быть близкими величины продукции сероводорода в осадках полярного шельфа (11.9 мг S/м² сут) и в осадках приэкваториального шельфа (15 мг S/м² сут), т.е. температура на дне, изменяющаяся от –1.2° до положительных значений, не оказывает определяющего действия на скорость микробного процесса сульфатредукции.

В то же время, в зоне влияния Бенгельского апвеллинга величины продукции сероводорода максимальны и в шельфовых и в гемипелагиче-

Таблица 4. Годовая продукция H_2S в голоценовых осадках на площади шельфа и континентального склона Атлантического океана

Площадь дна Атлантического океана, 10^6 км ²	Площадь шельфа (9% от площади океана), 10^6 км ²	Площадь континентального склона (14.9% от площади океана), 10^6 км ²	Продукция H_2S , гS м ⁻² год ⁻¹		Продукция H_2S с учетом площади, 10^6 год ⁻¹	
			шельф	склон	шельф	склон
91.6	8.24	13.65	22	7	181	95.6

ских склоновых осадках, и на 1–2 порядка превышают величину продукции сероводорода в осадках на склоне в районе влияния р. Конго, т.е. в тех же приэкваториальных широтах. Этот факт свидетельствует о разном составе и количестве органического вещества, являющегося субстратом для микробного процесса. В зоне Бенгельского апвеллинга выше содержание биогенных элементов и выше величина первичной продукции, т.е. лабильной составляющей органического вещества [10].

Разложение легкодоступного органического вещества в окисленных и восстановленных осадках может происходить с одинаковыми скоростями [14].

Отложения большинства изученных районов испытывают дефицит кислорода на границе “водная толща–дно” или вблизи этой границы. В них происходят активные биогеохимические процессы, включая процессы цикла серы. Изученные районы известны как источники поступления сероводорода в атмосферу. Количественные оценки скорости образования сероводорода и его производных в осадках помогают ответить на вопросы, касающиеся масштабов этих процессов.

В голоценовых отложениях дна на большей части акватории Атлантического океана могут происходить анаэробные процессы микробной сульфатредукции (табл. 4) со средней продукцией сероводорода 35–60 мг S/м² сут или 22 г S/м² год на шельфе и 7 г S/м² год на континентальном склоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 14-50-00095).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биогеохимия пограничных зон Атлантического океана / Ред. Романкевич Е.А. М.: Наука, 1994. 400 с.
2. Гальченко В.Ф. Метанотрофные бактерии. М.: ГЕОС, 2001. 500 с.
3. Глобальный биогеохимический цикл серы и влияние на него человеческой деятельности / Ред. Иванов М.В., Френей Дж. Р. М.: Наука, 1983. 416 с.
4. Иванов М.В. Применение изотопов для определения скорости сульфатредукции в озере Беловой // Микробиология. 1956. Т. 2. № 2. С. 305–309.
5. Леин А.Ю., Пименов Н.В., Саввичев А.С. и др. Геохимические особенности диагенеза голоценовых отложений в районе архипелага Шпицберген // Океанология. 2000. Т. 40. № 2. С. 247–256.
6. Лисицын А.П. Лавинная, седиментация и перерывы в осадконакоплении в морях и океанах М.: Наука, 1988. 310 с.
7. Мицкевич И.Н., Намсараев Б.Б., Бейота М. и др. Деструкционная активность гетеротрофных микроорганизмов в воде тропического мелководного залива Батабано, Куба // Микробиология. 1990. Т. 59. Вып. 4. С. 666–673.
8. Намсараев Б.Б., Лухуио М., Бейота М. и др. Участие микроорганизмов в деструкции органического вещества в донных осадках залива Батабано (Куба) // Микробиология. 1990. Т. 59. № 5. С. 903–911.
9. Пименов Н.В., Давыдова Н.В., Русанов И.И. и др. Микробиологические процессы круговорота углерода и серы в донных осадках района выноса р. Конго // Микробиология. 1994. Т. 63. Вып. 2. С. 353–369.
10. Романкевич Е.А. Биогеохимические зоны лавинной седиментации в районе влияния стока реки Конго // Биогеохимия пограничных зон Атлантического океана. М.: Наука, 1994. С. 214–229.
11. Biogeochemistry of major world rivers. Chichester: Wiley a. Sons, 1991. 356 p.
12. Elverhoi A. Glacigenic and associated marine sediments in the Weddle Sea, fjords of Spitsbergen and the Barents Sea: a review // Marine Geology. 1984. V. 57. P. 53–88.
13. Finke N., Jorgensen B.B. Response of fermentation and sulfate reduction to experimental temperature changes in temperate and Arctic marine sediments // The ISME Journal. 2008. № 2. P. 815–829.
14. Henrichs S.M., Reeburgh W.S. Anaerobic mineralization of marine sediment organic matter: rates and the role of anaerobic processes in the oceanic carbon economy // Geomicrobiology J. 1987. № 5. P. 191–237.
15. Jorgensen B.B., Dunker S., Grunke, Roy H. Filamentous sulfur bacteria, *Beggiatoa* spp., in arctic marine sediments (Swalbard, 79° N) // FEMS Microbiology Ecology. 2010. V. 73. P. 500–513.
16. Jorgensen B.B., Glud R.N., Holly O. Oxygen distribution and bioisssigation in arctic fiord sediment (Swalbard, Barents Sea) // Marine Ecology Progress series. 2005. V. 292. P. 85–95.
17. Lein A. Yu. The isotopic mass balance of sulphur in oceanic sediments (The Pacific ocean as an example) // Marine Chemistry. 1985. № 16. P. 249–257.
18. Lein A. Yu., Vogt P., Crane K. et al. Chemical and isotopic evidence for the nature of the fluid in CH_4 -contain-

- ing sediments of the Håkon Mosby mud Volcano // *Geo. Marine Letters*. 1999. V. 19. P. 76–83.
19. *Nickel M., Vandieken V., Bruchert V., Jorgensen B.B.* Microbial Mn (IV) and Fe (III) reduction in Northern Barents Sea sediments under different conditions of ice cover and organic carbon deposition // *Deep-Sea Res.* 2008. V. 22. № 55. P. 2390–2398.
20. *Pimenov N.V., Savvichev A., Rusanov I. et al.* Microbial processes of carbon cycle as the base of the food chain of Håkon Mosby mud volcano benthic community // *Geo-Marine Lett.* 1999. V. 19. P. 89–96.
21. *The global biogeochemical Sulphur Cycle / Eds Ivanov M.V., Freney J.R.* SCOPE. № 19. Chichester.: J. Wiley a. Sons, 1983. 470 p.
22. *Roy H., Weber H.S. Tarpgaard I.H., Ferdelman T.G.* Determination of dissimilatory sulfate reduction rates in marine sediment via radioactive ^{35}S tracer // *Limnol. Oceanogr. Methods*. 2014. V. 12. Is. 4. Abstract. P. 196–211.
23. *Sagemann J., Jorgensen B.B., Greeff O.* Temperature dependence and rates of sulfate reduction in cold sediments of Svalbard // *Geomicrobiol. J.* 1998. V. 15. P. 85–100.

The Hydrogen Sulfide Production at the Atlantic Ocean (According to Radio Isotope Data)

A. Yu. Lein, M. V. Ivanov

In article results of the radio isotope researches (with ^{35}S) of the sulfate reduction process intensity in the modern sediments (0–20 cm) at the shelf and continental slope of east coast of the Atlantic Ocean (from 81°N to 25°S), including the most ecological dangerous upwelling zones sediments were described. Experimental data of the sulfate reduction intensity were formed on the basis calculation of the hydrogen sulfide production. On polar and on the area of the Congo River influence shelves the intensity of a sulfate reduction 11.9 and 14.96 mg S/m² day were comparable. It is necessary to recognize that the contents and structure of organic matter of the sediments on the size of microbial diagenetic hydrogen sulfide production had impact at first of all, and only in the second turn – temperature condition of a reservoir.