

УДК 551.465

РАННИЙ ДИАГЕНЕЗ В СОВРЕМЕННЫХ ДОННЫХ ОСАДКАХ ДВИНСКОГО ЗАЛИВА БЕЛОГО МОРЯ

© 2016 г. Н. В. Политова, А. А. Клювиткин, А. Н. Новигатский, Н. В. Ульянова,
А. Л. Чульцова, М. Д. Кравчишина, Г. А. Павлова, А. Ю. Леин

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

e-mail: politova@ocean.ru

Поступила в редакцию 21.05.2015 г.

После доработки 15.02.2016 г.

В экспедициях ИО РАН в Двинском заливе Белого моря проводились исследования как водной толщи, так и донных осадков, включая иловые воды. Изучены процессы трансформации органического вещества взвеси на биогеохимическом барьере вода–дно и в подстилающих его голоценовых осадках. Установлены низкие скорости процессов раннего диагенеза осадков из-за низкой величины первичной продукции в условиях высоких потоков терригенного органического вещества. Низкие температуры среды обитания микроорганизмов играют при этом второстепенную роль.

DOI: 10.7868/S0030157416050105

ВВЕДЕНИЕ

Двинский залив имеет важное стратегическое и экономическое значение для нашей страны. Но до сих пор строение дна, обмен химическими элементами между дном и водной толщей, скорости процессов, протекающих в осадках, и многие другие вопросы особенностей осадконакопления остаются не до конца решенными.

В данной статье излагаются результаты изучения процессов трансформации органического вещества (ОВ) взвеси на биогеохимическом барьере вода–дно и в подстилающих его голоценовых осадках.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Основной материал для исследования отбирали в августе 2006 г. в экспедиции ИО РАН на НИС “Профессор Штокман” (80-й рейс) и в августе 2014 г. в экспедиции на НИС “Эколог” ИВПС КарНЦ РАН (рис. 1, табл. 1), но также авторы используют данные 49-го рейса НИС “Профессор Штокман” (2001 г.) и рейса НИС “Эколог” в 2010 г.

Для отбора проб осадков и наддонной воды (~30 см от дна) использовали герметичную грунтовую трубку (трубка Неймисто) производства АО ИО РАН длиной 1 м с внутренним диаметром прозрачного вкладыша из оргстекла – 53 мм.

Таблица 1. Краткая характеристика водной толщи Двинского залива в конце июля–августе 2014 г.

| № станции | Глубина, м | T, °C | | Соленость, епс | | O ₂ , мг/л | | Alk, мг-экв/л | | Si, мкг/л | | P (PO ₄ ⁻), мкг/л | | N (NH ₄), мкг/л | |
|---|------------|-------|-------|----------------|-------|-----------------------|------|---------------|------|-----------|--------|--|-------|-----------------------------|------|
| | | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Разрез ЮВ-СЗ от устья Северной Двины к центральной части залива | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1408 | 53 | 16.10 | 4.01 | 25.90 | 28.00 | 6.06 | 7.90 | 1.88 | 2.03 | 43.26 | 389.33 | 12.36 | 26.96 | 0.24 | 0.00 |
| 1422 | 105 | 14.03 | -0.64 | 25.10 | 28.90 | 6.65 | 7.12 | 1.90 | 2.09 | 19.66 | 418.98 | 1.68 | 25.27 | 0.11 | 0.10 |
| 1404 | 153 | 11.52 | -0.24 | 26.28 | 28.10 | 6.59 | 7.10 | 1.98 | 2.11 | 18.35 | 439.07 | 5.62 | 29.20 | 0.11 | 0.12 |
| Широтный разрез З-В в центральной части залива | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1413 | 83 | 13.40 | -0.49 | 25.50 | 28.60 | 6.25 | 7.47 | 1.92 | 2.09 | 9.18 | 466.67 | 0.04 | 0.72 | 0.08 | 0.10 |
| 1423 | 110 | 15.46 | -0.67 | 22.00 | 24.10 | 6.22 | 7.37 | 1.93 | 2.09 | 0.00 | 367.32 | 0.00 | 13.12 | 0.10 | 0.12 |

Примечание. 1 – поверхностный слой водной толщи, 2 – придонные слои воды.

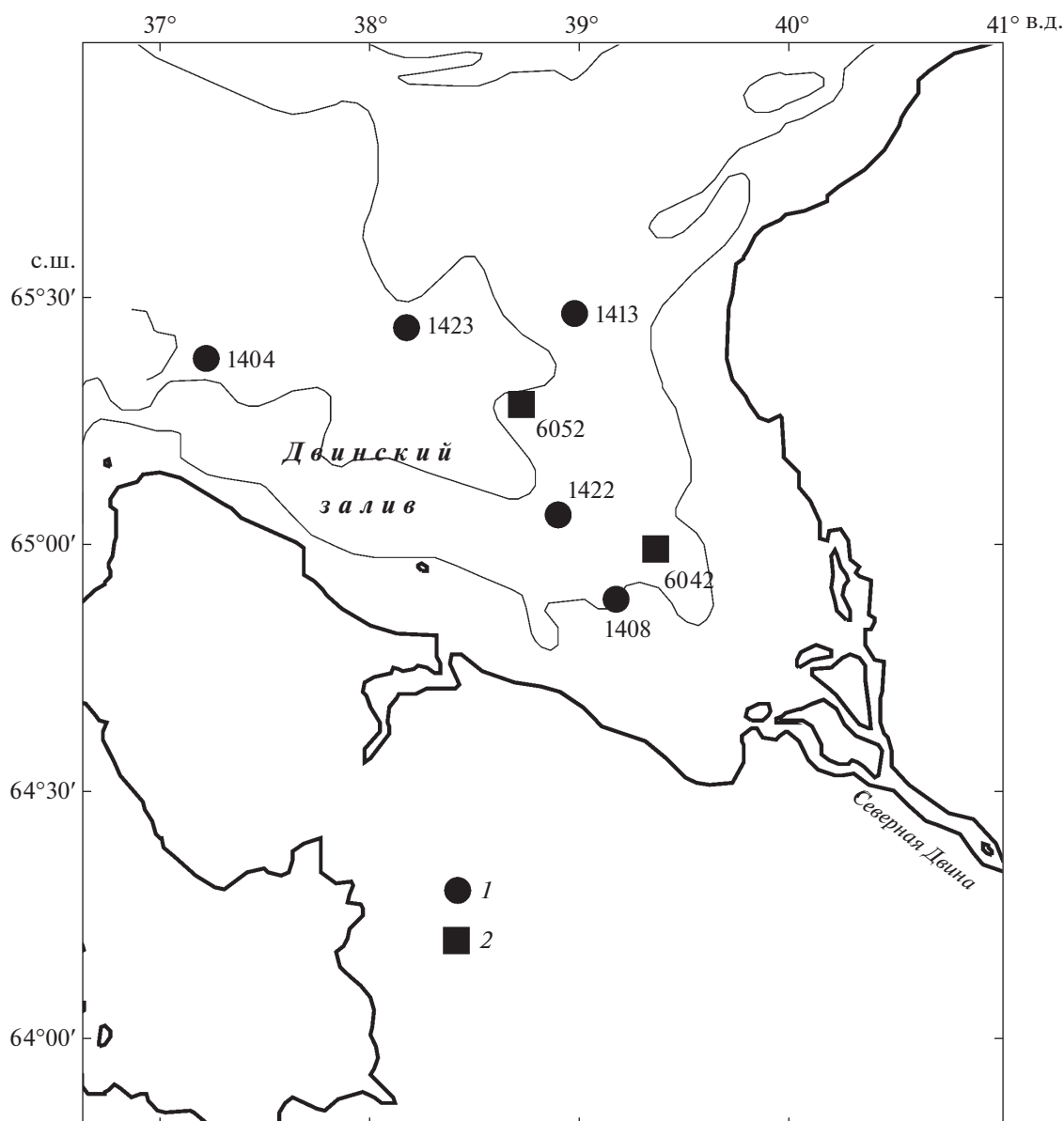


Рис. 1. Карта Двинского залива Белого моря.

1 – экспедиция на НИС “Эколог”, 2014 г.; 2 – экспедиция на НИС “Профессор Штокман”, 2006 г.

Опробование осадков проводили с дискретностью 2 см для более точной привязки в них процессов раннедиагенетической трансформации органического вещества и ряда других параметров (влажность, солевой состав иловых вод, концентрация биогенных элементов, значения $\delta^{13}\text{C}$ и др.).

Химический состав морской и иловой воды определяли методами классической химии [17]. Методы определения общей численности микроорганизмов (ОЧМ) и скорости биогеохимических процессов с использованием радиоизотопов изложены в работе [3] и во многих наших публикациях [11, 13].

Содержание органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$) во взвеси и осадках измеряли на экспресс-анализаторе АН-7560 (ИО РАН, аналитик Л.В. Демина) путем регистрации CO_2 при сжигании проб ($T^\circ \sim 900^\circ\text{C}$) в токе воздуха, очищенного от CO_2 .

Изотопный состав углерода определяли по известным методикам на приборе Delta Plus (Германия) с точностью $\pm 0.1\%$, стандарт PDB [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Двинский залив – самый крупный (93×130 км) залив Белого моря с глубиной до 150 м. Его вод-

Таблица 2. Количество взвеси, содержание $C_{орг}$ во взвеси, C/N отношение и содержание н-алканов во взвеси и в поверхностном (0–3 см) слое осадков в Двинском заливе [11]

| № станции глубина, м | Водный горизонт, м осадок, 0–3 см | Концентрация взвеси, мг/л | Концентра- ция ВОУ, мг/л | C/N | Концентрация н-алканов, нг/л | н-алканы, % мас. от суммы алканов | | |
|-------------------------|---|---------------------------------|--------------------------------|------|------------------------------------|--------------------------------------|----------|----------|
| | | | | | | $\Sigma(C_{12}-C_{17})$ | C_{12} | C_{13} |
| 4927 56 | 0 | 0.63 | 0.198 | 5.5 | 172 | 13.4 | 0.14 | 0.19 |
| | 50 | 0.96 | 0.048 | 7.4 | 129 | 11.7 | 0 | 0.13 |
| | осадок | – | – | 10.8 | 2.77* | 16.2 | 0.65 | 1.18 |
| 4928 94 | 0 | 0.71 | 0.182 | 5.8 | 319 | 11.8 | 0 | 0.1 |
| | 90 | 0.26 | 0.330 | – | 193 | 11.8 | 0.11 | 0.07 |
| | осадок | – | – | 8.2 | 4.98* | 35.5 | 1.62 | 2.88 |

* В осадках содержание н-алканов дано в мкг/г; прочерк (здесь и далее) – нет определений.

ные массы формируются за счет мощного стока р. Северной Двины, беломорских и баренцево-морских вод. Для Двинского залива характерна сложная система течений, заметные межгодовые, межсезонные и даже суточные вариации химического состава водной толщи и состава взвеси [9]. Водный слой, обогащенный речной взвесью, растекается вдоль Зимнего берега, захватывает центральную часть залива и, в меньшей степени, область вдоль Летнего берега. Содержание кислорода в придонном слое немного увеличивается по сравнению с поверхностным на глубинах от первых метров до 150 м (табл. 1).

Главным агентом биогеохимических процессов, участвующих в раннем диагенезе осадков, является органическое вещество – взвешенное (ВОВ) и растворенное (РОВ). От состава и количества ОВ во взвеси и донных отложениях зависит скорость их раннедиагенетических преобразований. Отношение растворенного органического углерода (РОУ) и взвешенного органического углерода (ВОУ) в водах залива меняется в широких пределах – от 6 до 90 [2]. Это свидетельствует об изменчивости состава ОВ на всем протяжении разреза река–море [5].

Краткая характеристика водной толщи Двинского залива в августе 2014 г. Водная толща Двинского залива исследовалась на трех станциях от устья р. Северной Двины к центральной части залива (профиль ЮВ–СЗ) и на двух станциях в центральной части залива (широтный профиль З–В).

Температура поверхностного слоя воды изменялась от 11.5°C на глубоководной станции (ст. 1404, глубина 153 м) до 16°C на самой мелководной (ст. 1408, глубина 53 м) (табл. 1). Температура воды у дна на всех станциях (кроме мелководной 1408) была отрицательной и колебалась от –0.24 до –0.67°C. Соленость поверхностных вод изменялась от 22.0 до 26.3 епс, а придонных вод – от 24.1 до 28.9 епс (табл. 1). Величина общей щелочности (*Alk*) в поверхностном слое варьировала от 1.88 до 1.98 мг-экв/л. Наиболее заметный рост концентрации биогенных элементов сверху вниз

по разрезу водной толщи наблюдался для фосфатов ($P-PO_4$) и особенно для кремния (табл. 1). Аммиачный азот ($N-NH_4$) на мелководье в придонном слое не зафиксирован, а на других станциях его концентрация не превышала 0.12 мкг/г.

В стратифицированных водах залива уровень концентрации гидрохимических компонентов в придонном слое существенно меняется по сравнению с поверхностным (табл. 1). Средняя мощность фотического слоя в Двинском заливе составляла 7–10 м. Наибольший вклад в поток вещества из водной толщи на дно принадлежит Si (его содержания в придонном слое – до 466.7 мкг/л). Концентрации аммонийного азота в поверхностном и придонном слоях водной толщи практически одинаковы (табл. 1).

Основной формой $C_{орг}$ в водной толще Двинского залива является растворенная, концентрация которой в 10 раз и более превышает концентрацию взвешенного $C_{орг}$ [1].

Отношение C/N, измеренное во взвеси поверхностного слоя водной толщи Двинского залива в августе 2001 г., колебалось от 5.5 до 5.8 на глубинах 56–94 (табл. 2). На мелководье (12 м) отношение C/N может достигать 16.0 (ст. 4923, устье р. Северной Двины), что говорит о преимущественно терригенном происхождении ОВ. В придонных водах отношение C/N равнялось 7.4, а в осадках оно колебалось от 8.2 до 10.8 [11].

Другими словами, в поверхностном горизонте водной толщи в обозначенное время преобладало автохтонное фитопланктоногенное ОВ, которое постепенно “выедалось” в водной толще, а дна достигало наиболее устойчивое терригенное ОВ.

В период работ на НИС “Эколог” в 2014 г. на всей акватории отмечалась стратификация вод залива по температуре, солености и другим параметрам. В верхнем деятельном (фотическом) слое мощностью до 15–20 м средняя концентрация взвеси составила 0.63 мг/л, а в придонном слое –

Таблица 3. Количество взвеси, содержание взвешенного органического углерода (ВОУ) и значения $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{орг}}$ взвеси в Двинском заливе в августе 2014 г.

| № станции глубина, м | Горизонт, м | Взвесь, мг/л | ВОУ, мкг/л | ВОУ, % от взвеси | $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{орг}}$ | Хлорофилл, мкг/л | Феопитин, % |
|-------------------------|-------------|--------------|------------|---------------------|---|---------------------|----------------|
| <u>1404</u> 153 | 0.0 | 0.71 | 114.2 | 16.1 | -23.15 | 1.895 | 32.3 |
| | 10.0 | 0.66 | 56.3 | 8.5 | -24.35 | 1.542 | 39.8 |
| | 30.0 | 0.41 | 23.8 | 5.8 | -27.77 | 0.306 | 59.6 |
| | 50.0 | 0.32 | 2.0 | 0.6 | -25.45 | 0.081 | 76.3 |
| | 70.0 | 0.24 | 27.0 | 11.2 | -24.36 | 0.048 | 66.2 |
| | 150.0 | 0.42 | 23.2 | 5.5 | -24.72 | 0.051 | 65.0 |
| | ТН-вода | 68.17 | 1472.0 | 2.2 | -22.43 | 2.594 | 66.0 |
| <u>1408</u> 53 | 0.0 | 0.82 | 111.5 | 13.6 | -24.10 | 0.919 | 51.6 |
| | 7.0 | 0.57 | 33.6 | 5.9 | -24.25 | 1.037 | 42.7 |
| | 20.0 | 0.35 | 2.7 | 0.8 | -25.78 | 0.142 | 72.6 |
| | 40.0 | 0.26 | 8.8 | 3.4 | -25.87 | 0.060 | 81.7 |
| | 49.0 | 0.41 | 34.0 | 8.3 | -24.93 | 0.067 | 73.1 |
| | ТН-вода | 249.50 | 7032.0 | 2.8 | -23.72 | 5.870 | 60.7 |
| <u>1413</u> 83 | 0.0 | 0.54 | 46.5 | 8.6 | -26.73 | 0.384 | 52.3 |
| | 10.0 | 0.64 | 79.6 | 12.4 | -24.38 | 0.880 | 41.8 |
| | 22.0 | 0.29 | 2.8 | 1.0 | -27.94 | 0.221 | 56.5 |
| | 55.0 | 0.50 | 37.8 | 7.6 | -26.10 | 0.049 | 76.6 |
| | 80.0 | 0.42 | 14.3 | 3.4 | -25.84 | 0.079 | 63.3 |
| | ТН-вода | 194.50 | 4032.0 | 2.1 | -23.99 | 2.566 | 73.2 |
| <u>1422</u> 105 | 0.0 | 0.53 | 99.0 | 18.7 | -25.67 | 0.652 | 49.7 |
| | 7.0 | 0.81 | 142.6 | 17.6 | -24.88 | 1.443 | 36.5 |
| | 15.0 | 0.30 | 31.2 | 10.4 | -26.61 | 0.228 | 55.3 |
| | 25.0 | 0.42 | 21.3 | 5.1 | -26.28 | 0.076 | 70.8 |
| | 45.0 | 0.32 | 54.4 | 17.0 | -26.37 | 0.067 | 68.2 |
| | 99.0 | 0.35 | 55.8 | 15.9 | -26.63 | 0.071 | 49.2 |
| | ТН-вода | 230.40 | 5176.0 | 2.2 | -24.16 | 5.351 | 55.8 |
| <u>1423</u> 110 | 0.0 | 0.55 | 93.2 | 16.8 | -23.26 | 0.687 | 33.2 |
| | 6.0 | 0.39 | 79.5 | 20.4 | -23.11 | 0.583 | 32.7 |
| | 15.0 | 0.55 | 90.7 | 16.5 | -22.79 | 0.737 | 43.4 |
| | 30.0 | 0.26 | 42.7 | 16.4 | -27.44 | 0.091 | 68.6 |
| | 60.0 | 0.39 | 27.0 | 6.9 | -27.35 | 0.559 | 37.3 |
| | 107.0 | 0.32 | 43.3 | 13.5 | -24.85 | 0.104 | 52.6 |
| | ТН-вода | 174.67 | 3296.0 | 1.9 | - | 3.278 | 71.1 |

0.38 мг/л (табл. 3). Близкие величины концентрации взвеси были получены в 2001 г. [9].

В наддонном слое воды, отобранном с помощью трубки Неймисто (0–30 см от дна), концентрация взвеси многократно возросла (табл. 3).

Наибольшие концентрации хлорофилла “а” (хл. “а”) на большинстве станций (до 0.92 мкг/л вблизи кута залива) были приурочены к верхней границе сезонного термоклина (табл. 3). При этом доля феопитина “а” (феоф. “а”) в верхнем слое воды обычно не превышала 50%, что косвенно ука-

зывает на хорошее физиологическое состояние фитопланктона. В промежуточном и придонном слоях водной толщи (под пикноклином) концентрация хл. “а” уменьшалась в 7 раз и более. В гидродинамически активной области моря, где происходит активное приливное перемешивание водной толщи (ст. 1404), концентрация хл. “а” в фотическом слое возросла до 1.90 мкг/л (табл. 3).

Концентрация хл. “а” в узком наддонном слое воды (0–30 см от поверхности осадка), отобранном с помощью трубки Неймисто, варьировала от

Таблица 4. Микробиологические и биогеохимические показатели поверхностного горизонта водной толщи Двинского залива [15]

| Глубина, м | T, °C | ПП, мгС м ⁻² сут ⁻¹ | ОЧМ, 10 ³ кл. мл ⁻¹ | ПБ, мкгС л ⁻¹ сут ⁻¹ | СН ₄ , нМ | МО, 10 ⁻³ нМ л ⁻¹ сут ⁻¹ |
|------------|--------|--|--|---|-------------------------|--|
| 8–55 | 4.5–15 | $\frac{45-270}{105}$ | $\frac{150-950}{390}$ | $\frac{0.5-28}{7.8}$ | $\frac{1.8-19}{8.1}$ | $\frac{3.6-240}{65}$ |

ПП – первичная продукция; ОЧМ – общая численность микроорганизмов; ПБ – продукция бактериопланктона; СН₄ – концентрация метана; МО – скорость окисления метана. В числителе – пределы значений, в знаменателе – среднее.

2.6 до 5.9 мкг/л, достигая максимальных значений в области дна, где накапливаются наиболее тонкодисперсные илы (станции 1408, 1422). Здесь концентрация хлорофилла “а” в 2–5 раз выше, чем в верхнем деятельном слое. Доля феоф “а” в этом слое составила 50–70%.

Краткая характеристика водной толщи Двинского залива в августе 2006 г. В конце августа 2006 г. в пределах маргинального фильтра р. Северной Двины величины концентрации взвеси варьировали от 0.58 до 10.05 мг/л. Максимальная концентрация взвеси обнаружена при солености воды 12.65 епс, т.е. в пределах коагуляционно-сорбционной ступени маргинального фильтра [10].

Кислород присутствует в водной толще от поверхностного слоя до дна. Вместе с тем, в отдельных микроэконишах (в агрегатах взвеси) создаются анаэробные условия, и образуются метан [11, 12], тиосульфаты и элементная сера [8], а также фрамбониды пирита в створках отмерших диабомей.

В поверхностном горизонте водной толщи общая численность микроорганизмов варьирует от 150000 до 950000 клеток в 1 мл, в среднем – 390000 кл/мл [15, 16] (табл. 4).

Изотопный состав органического углерода взвеси в поверхностном водном слое может быть использован для определения генезиса С_{орг} (табл. 3). Первые определения значений δ¹³С–С_{орг} во взвеси Двинского залива были сделаны в августе 2006 г. [11, 16]. Изотопно-легкий С_{орг} (до –30.0‰) поступает с суши, главным образом, с речным стоком. Река Северная Двина выносит в море 109.15 км³/год воды гидрокарбонатного состава с преобладанием суммы Са+Мг над суммой Na + К. Изотопно-тяжелый С_{орг} (–18...–22‰) входит в состав биомассы фотосинтезирующих микроорганизмов и бактериопланктона.

В конце августа 2006 г. в поверхностном слое водной толщи Бассейна и Двинского залива преобладало терригенное изотопно-легкое ОВ (от –28.1 до –29.8‰) (табл. 5). В июле 2010 г. в поверхностном слое водной толщи Двинского залива значения δ¹³С–С_{орг} варьировали в пределах от –23.5 до –25.0‰ для станций с глубинами 53–94 м, и только на мелководье (глубина станций 12–26 м)

в составе органического углерода взвеси преобладало терригенное ОВ со значениями δ¹³С–С_{орг} от –25.7 до –27.4‰ (табл. 5). В начале августа 2014 г. значения δ¹³С–С_{орг} взвеси поверхностного слоя воды Двинского залива также лежали в пределах от –23.15 до –26.73‰ (табл. 5). Эти величины свидетельствуют о смешанном составе ОВ, куда входит в разных пропорциях фитопланктоногенное и терригенное ОВ. Представляется, что в июле–начале августа 2010 и 2014 гг. изотопно-легкое терригенное ОВ не доходило до глубоководных районов Двинского залива в отличие от августа 2006 г., когда во взвеси поверхностного

Таблица 5. Изотопный состав ОВ взвеси в поверхностном слое водной толщи Двинского залива в июле–августе 2006, 2010 и 2014 гг.

| № станции | Глубина, м | δ ¹³ С _{орг} |
|-----------|------------|----------------------------------|
| 2006 г. | | |
| 6042 | 61 | –29.31 (–29.0) |
| 6046 | 36 | –29.80 |
| 6048 | 80 | –29.20 (–28.0) |
| 6056 | 133 | –28.60 (–29.0) |
| 6053 | 66 | –28.10 |
| 2010 г. | | |
| 8 | 12 | –27.40 |
| 9 | 26 | –25.70 |
| 10 | 53 | –23.60 |
| 7 | 62 | –24.20 |
| 11 | 68 | –25.00 |
| 12 | 68 | –24.00 |
| 6 | 94 | –23.50 |
| 65 | 111 | –24.80 |
| 2014 г. | | |
| 1404 | 153 | –23.15 |
| 1408 | 53 | –24.10 |
| 1413 | 83 | –26.73 |
| 1422 | 105 | –25.67 |
| 1423 | 110 | –23.26 |

слоя водной толщи залива и даже Бассейна преобладало терригенное изотопно-легкое ОВ.

Характеристика современных осадков Двинского залива. В августе 2014 г. основное геологическое опробование велось на террасированном подводном склоне глубоководной части Двинского залива [7]. В разрезе колонок, отобранных трубкой Неймисто, выделяется морская пачка верхнеголоценовых осадков, сложенных обводненными текучепластичными алевроито-пелитовыми илами серого и оливково-серого цвета, часто с песчаной примесью, с линзами более плотного осадка, с ходами илоедов, остатками растительности и с гидротроилитом. Ниже, через постепенный переход, обнаружены существенно пелитовые осадки морской пачки голоценового возраста, со своеобразной “мраморовидной” текстурой, образовавшейся за счет неравномерного распределения темноцветного дисперсного ОВ и FeS_{n-1} .

На грубообломочном материале ледового разноса (>1 мм на сите) обнаружены каемки, корки обрастания Fe–Mn гидроокисных минералов.

Иловые воды осадков Двинского залива. Анализ химического состава иловых вод дает ценную информацию о масштабах и направленности биогеохимических процессов в осадках. По материалам, собранным на НИС “Эколог” в июле–августе 2014 г., исследован химический состав придонной воды и иловых вод в осадках 5 станций по горизонтам, выделенным с дискретностью 2 см (рис. 2).

Придонные воды в районе Двинского залива заметно отличаются от “баренцевоморских” придонных вод Бассейна с меньшим содержанием SO_4^{2-} иона (24.6–25.7 мМ) при близких значениях *Alk* (~2.03 мг-экв/л). В распределении сульфат-иона в наддонной (из трубки Неймисто) и придонной (батометрической) пробах воды наблюдается незначительный рост концентрации SO_4^{2-} иона от мелководной ст. 1408 (24.6 мМ) к глубоководной ст. 1404 (25.1 мМ) (рис. 2). В иловой воде из наилка концентрация SO_4^{2-} иона колеблется от 23.8 до 25.5 мМ, повторяя в целом тенденцию широтного распределения SO_4^{2-} в наддонной воде. В верхнем горизонте осадков мелководной станции 1408 концентрация SO_4^{2-} иона в иловой воде уменьшается, а на других станциях практически не отличается от концентрации SO_4^{2-} в иловой воде из наилка, составляя в среднем 24.68 мМ для горизонта 2–4 см.

В иловых водах в колонках осадков Двинского залива длиной около 40 см слабое уменьшение концентрации SO_4^{2-} иона сверху вниз происходит достаточно закономерно. Это согласуется с тем,

что уже с горизонтов 6–8 см (ст. 1408) и 12–14 см (ст. 1413) соответственно в осадках присутствует гидротроилит, количество которого возрастает сверху вниз по колонке (рис. 2).

В этом же направлении происходит слабый рост величины общей щелочности *Alk* (5.5–7.5 мг-экв/л) и биогенных элементов (Si, P, N) на фоне падения содержания $\text{C}_{\text{орг}}$ и увеличения концентрации метана. Уже в поверхностном слое 0–1 см осадков концентрация CH_4 на порядок больше, чем в придонной воде (рис. 2), что свидетельствует о присутствии (и образовании) метана в анаэробных микронихах в окисленных горизонтах осадков.

В составе катионов в иловых водах преобладают кальций и магний. Содержание Ca^{2+} в наддонной воде на всех станциях меньше, чем в наилке, и колеблется от 8.42 до 9.27 мМ. В наилке концентрация кальция составляет 9.68–10.52 мМ. Ниже слоя наилка в разрезе уплотненных осадков концентрация Ca^{2+} изменяется в пределах от 8 до 12 мМ, со слабо выраженной закономерностью увеличения концентрации до 13.22 мМ в горизонте 20–40 см на мелководной станции 1408 (глубина 53 м).

Максимум содержания Mg^{2+} , так же как и Ca^{2+} , приходится на наилку по сравнению с наддонной водой и подстилающими менее влажными осадками. В иловой воде из наилка содержится от 46.7 мМ до значений ниже предела обнаружения, а в наддонной воде – от 44.7 до 46.8 мМ магния. В слое осадков 0–40 см содержание магния колеблется от 40.0 до 54.0 мМ. Наибольший разброс величин содержания Mg^{2+} характерен для мелководных осадков ст. 1408 (39.44–51.98 мМ). На глубоководной ст. 1404 (глубина 153 м) содержание катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в иловой воде разных горизонтов морской пачки верхнеголоценовых осадков 0–32 см более однородное.

Таким образом, не только по биогеохимическим параметрам, но и по содержанию катионов “наилку” может рассматриваться как самостоятельный горизонт, разделяющий водную толщу и сравнительно уплотненный осадок.

Результаты анализа химического состава иловых вод, присутствие в осадках гидротроилита (и пирита), а также метана дают основание полагать, что в современных осадках Двинского залива, наряду с аэробными (окислительными) химическими процессами [14], протекают анаэробные процессы деструкции ОВ, к самым значительным из которых относятся микробная сульфатредукция и метаногенез. Такие процессы имеют место уже в верхних 10 см осадка. Они сопровождаются характерными для анаэробного диагенеза уменьшением концентрации SO_4^{2-} иона сверху вниз по колонкам осадков, увеличением концентрации *Alk*, CH_4 и биогенных элементов в этом же на-

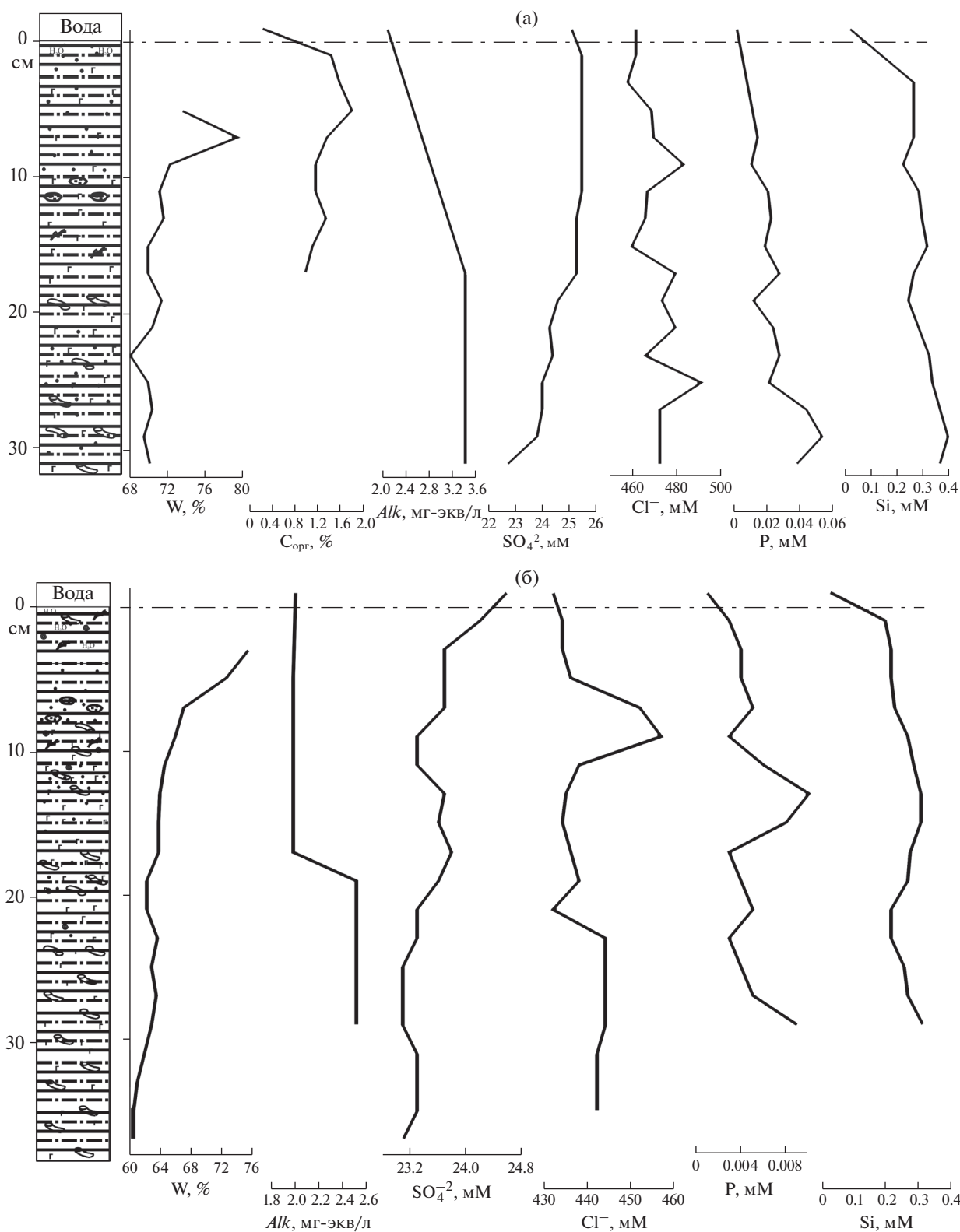


Рис. 2. Изменения химических параметров в наддонной воде и иловых водах донных осадков (положение станций показаны на рис. 1):

(а) – ст. 1404, (б) – ст. 1408, (в) – ст. 1413, (г) – ст. 1422, (д) – ст. 1423, (е) – ст. 6042, (ж) – ст. 6052.

Слева от графиков представлено литологическое строение изученных колонок донных отложений: 1 – алевритовый пелит; 2 – песчаная примесь; 3 – обводненный осадок (наиллок); 4 – линзы более плотного осадка; 5 – ходы илоедов; 6 – остатки растительности; 7 – гидротроилит.

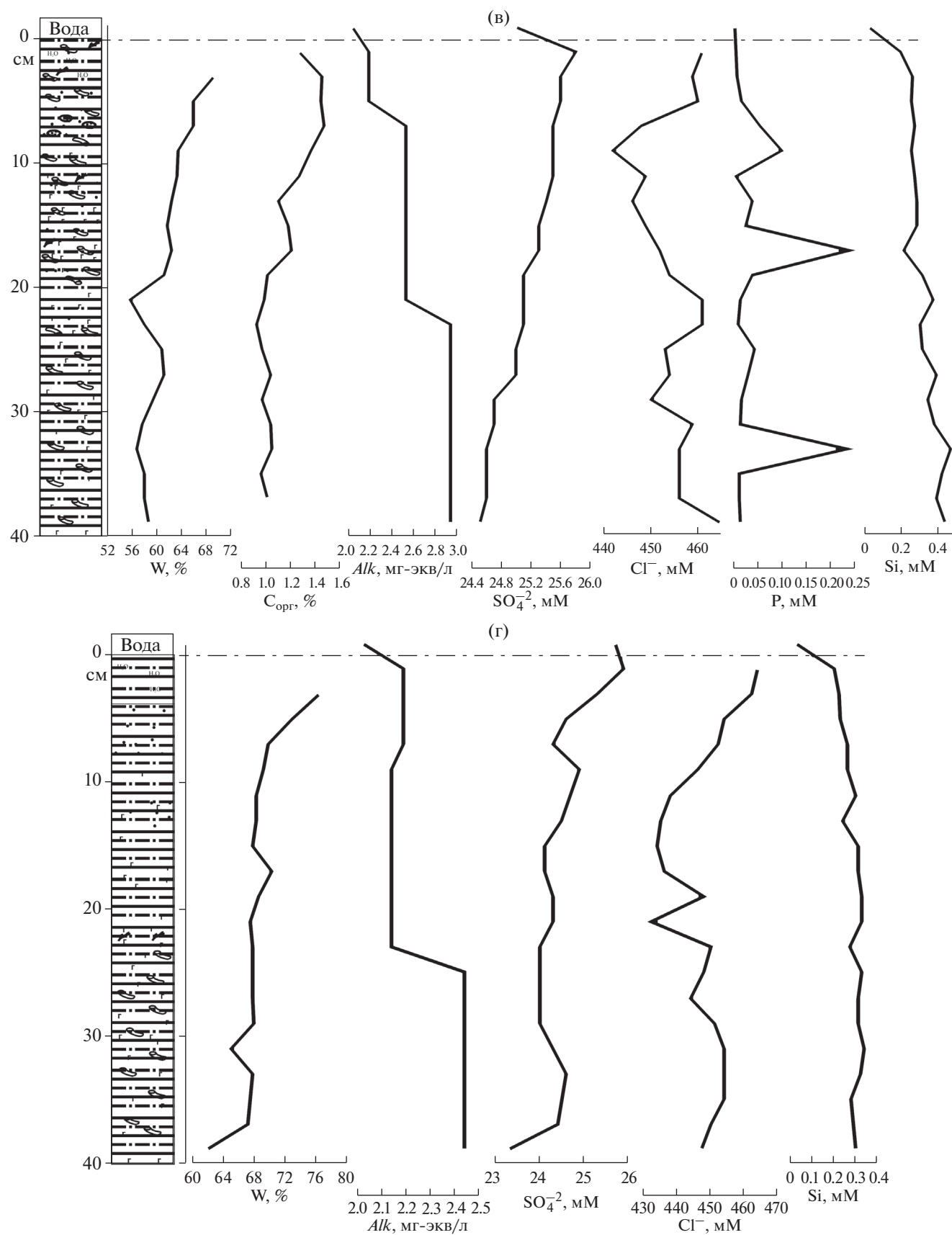


Рис. 2. (Продолжение).

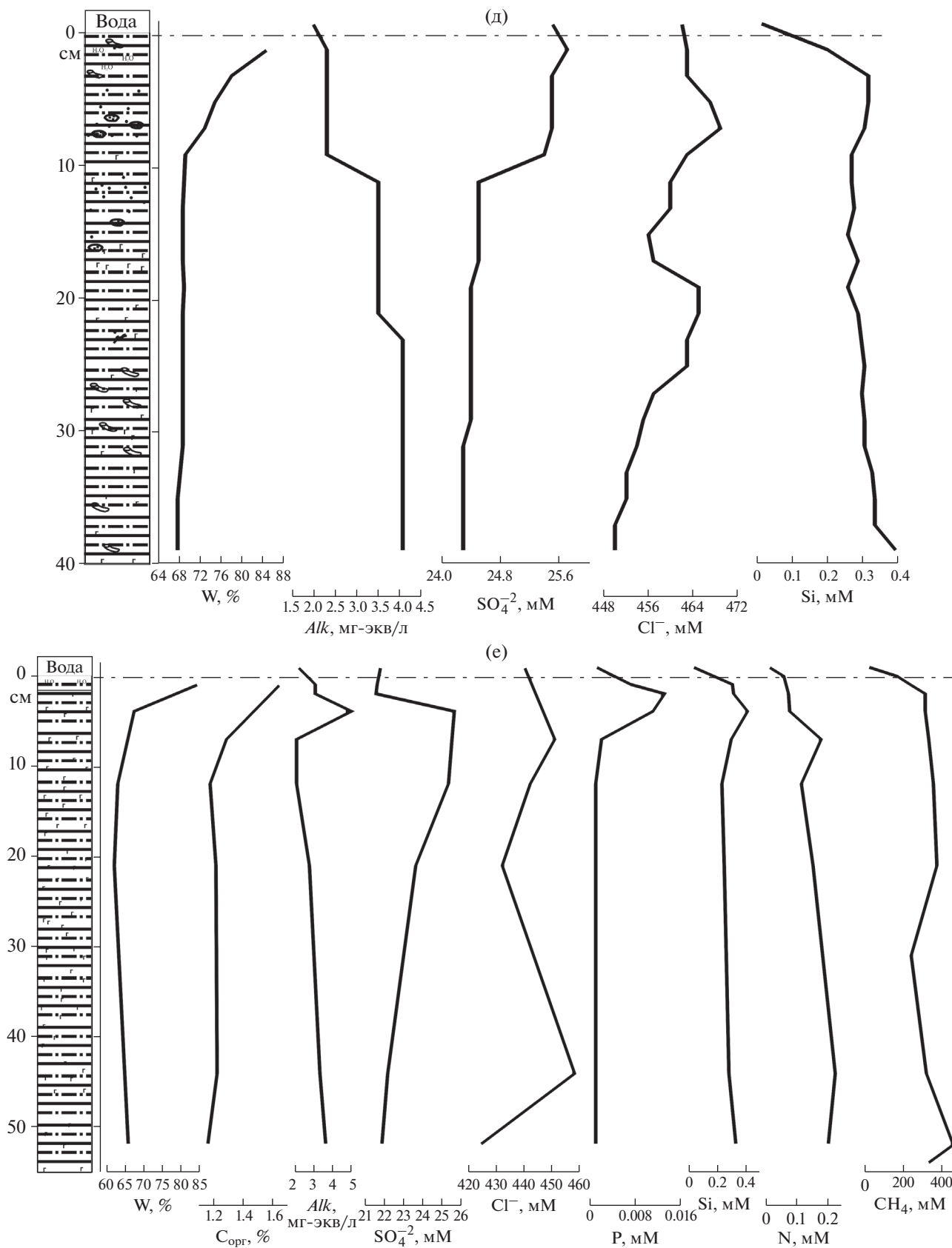


Рис. 2. (Продолжение).

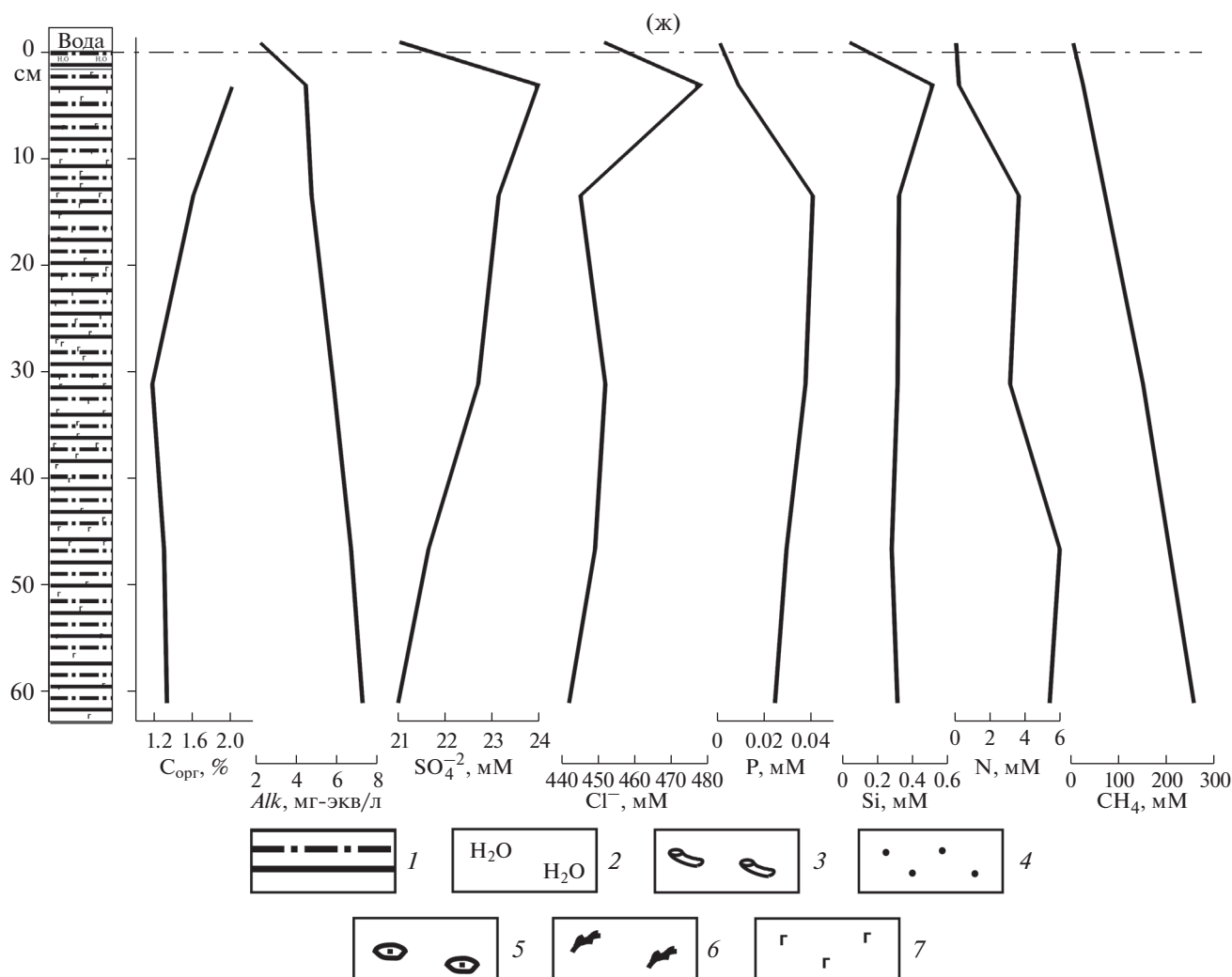


Рис. 2. (Окончание).

правлении. Судя по составу иловых вод масштаб диагенетических изменений в осадках Двинского залива заметно уступает диагенетическим изменениям современных осадков в морских водоемах гумидных зон.

Скорость процесса микробной сульфатредукции (СР). Радиоизотопное определение скорости этого процесса показало, что в верхних 5–10 см мелководных осадков Двинского залива скорость процесса СР колеблется в пределах 5.0–78.0 мкг S/дм³ сут (ст. 4686), увеличиваясь до 342.5 мкг S/дм³ сут в отложениях центральной области Двинского залива (ст. 6042) и до 800 мкг S/дм³ сут в осадках на границе залива и Бассейна (ст. 4702).

На микробный процесс сульфатредукции уже в верхних 40–50 см осадков расходуется от 4 до 600 мкг С/дм³ сут или в среднем для типичной колонки осадков центрального района Двинского

залива (ст. 6042) расход С_{орг} в слое 0–55 см составляет около 100 мкг С/дм³ сут. Эта величина корректируется данными по СО₂-ассимиляции, среднее значение которой составляет ~90 мкг С/дм³ сут (табл. 6).

Скорость процесса метаногенеза в верхних слоях окисленных осадков, протекающего в отдельных точках, максимальна (до 900 нл СН₄/дм³ сут) на мелководье (ст. 4686), а в центральном районе залива колеблется от 48 до 144 нл СН₄/дм³ сут при концентрации СН₄, изменяющейся сверху вниз по колонке от 7.9 до 13.2 мкл СН₄/дм³ (ст. 6042). Процесс окисления метана, несмотря на окислительные условия среды, происходит с незначительной скоростью (2–15 нл СН₄/дм³ сут) в центральном районе и на порядок меньше соответствующих величин в мелководной зоне залива (табл. 6).

Таблица 6. Скорости биогеохимических процессов в осадках Двинского залива (НИС “Профессор Штокман”)

| Станция глубина, м | Горизонт, см | Концентрация CH_4 , мкл дм^{-3} | Метаногенез, нл CH_4 дм^{-3} сут^{-1} | Метаноокисление, нл CH_4 дм^{-3} сут^{-1} | Сульфатредукция (СР), мкгS дм^{-3} сут^{-1} | CO_2 -ассимиляция, мкгC дм^{-3} сут^{-1} | Расход $\text{C}_{\text{орг}}$ на СР, мкгC дм^{-3} |
|---------------------------|-----------------|--|---|---|--|--|--|
| 49-й рейс, август 2001 г. | | | | | | | |
| <u>4686</u> 8.2 | 0–1 | – | 900 | 0.75 | 30.0 | – | 22.5 |
| | 5–6 | – | 40 | 0.75 | 5.0 | – | 3.8 |
| | 8–10 | – | 130 | 0.60 | 78.0 | – | 58.6 |
| <u>4702</u> 107.0 | 0–1 | – | 250 | 4.3 | 250.0 | – | 188.0 |
| | 1–5 | – | 550 | 3.8 | 800.0 | – | 601.5 |
| | 10–15 | – | 500 | – | 180.0 | – | 135.3 |
| | 30–40 | – | 750 | – | 800.0 | – | 601.5 |
| | 40–50 | – | 250 | 4.0 | 200.0 | – | 150.4 |
| 80-й рейс, август 2006 г. | | | | | | | |
| <u>6042</u> 61 | 0–1 | 7.9 | 71 | 6.30 | 169.7 | 170.0 | 127.6 |
| | 2–5 | 9.7 | 48 | 5.02 | 342.5 | 88.7 | 257.5 |
| | 10–15 | 10.7 | 144 | 4.85 | 49.9 | 27.4 | 37.5 |
| | 15–27 | 11.3 | 126 | 2.29 | 72.0 | 68.1 | 54.1 |
| | 48–55 | 13.2 | 61 | 14.83 | 104.6 | 83.6 | 78.6 |

Приведенные немногочисленные пока радиоизотопные данные по скорости биогеохимических процессов в современных осадках Двинского залива свидетельствуют о том, что даже на самых ранних этапах осадконакопления происходит не только чисто физико-химическое преобразование седиментационного материала, достигшего дна, но параллельно действуют активные биогеохимические (микробиологические) процессы, главными из которых являются сульфатредукция и метаногенез.

В то же время полученные данные по скорости процесса сульфатредукции (~150 мкг S/дм³ сут) в осадках Двинского залива заметно ниже, чем в морях (табл. 7) и, тем более, в заливах гумидных зон, что связано, в первую очередь, с высоким содержанием терригенного ОВ во взвеси (табл. 3) и в осадках (табл. 8), утилизация которого микроорганизмами затруднена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главным отличием, играющим ведущую роль в характеристике процессов раннего диагенеза в

Таблица 7. Скорости процесса сульфатредукции в современных осадках Двинского залива Белого моря и других внутриконтинентальных морей (средние величины) [4, с дополнениями]

| Море | Скорость сульфатредукции, мкгS дм^{-3} сут^{-1} |
|--|--|
| Белое | |
| Бассейн, глубоководная часть | 15–135 |
| Двинский залив | 150 |
| Балтийское | |
| мелководные участки | 1380 |
| центральные области | 1100 |
| Черное | |
| шельф | 1600 |
| глубоководные участки | 480 |
| Азовское | |
| зима | 660 |
| лето | 7550 |
| Каспийское (мелководные участки) | 1180 |

Таблица 8. Значения $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{орг}}$ и содержание терригенного $\text{C}_{\text{орг}}$ в колонках осадков Двинского залива Белого моря

| № станции | Горизонт, см | Пределы $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{орг}}$, ‰ | Число проб | Среднее $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{орг}}$, ‰ | Терригенный $\text{C}_{\text{орг}}$ *, % |
|-----------|--------------|---|------------|---|--|
| 6042 | 0–50 | –25.20...–26.54 | 6 | –26.26 | 78 |
| 6050 | 16 | –24.06 | 1 | –24.06 | 51 |
| | 30 | –23.76 | 1 | –23.76 | 47 |
| | 50 | –25.6 | 1 | –25.6 | 70 |

* Расчет по уравнению материально-изотопного баланса: $A \times 100 = Bx + (100 - x)B$, где

x – % терригенного $\text{C}_{\text{орг}}$ в исследуемых пробах; A – значения $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{орг}}$ исследуемых проб; B – среднее значение $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{орг}}$ ОВ, снесенного с суши; B – среднее значение $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{орг}}$ фитопланктона Белого моря.

осадках Двинского залива, является повышенное содержание терригенного ОВ (снесенного с суши с речным стоком, при абразии берегов и дна, в составе эолового потока), по сравнению с низким количеством фитопланктоногенного ОВ, образующегося в течение короткого времени в приполярных и полярных районах.

Подтверждением преобладания в водоеме терригенного ОВ служат результаты анализа иловых вод с очень медленным и незначительным убыванием сульфат-иона и с малым ростом величины общей щелочности сверху вниз по колонкам, а также данные по соотношению C/N и по составу n -алканов, данные по изотопному составу $\text{C}_{\text{орг}}$ во взвеси и в осадках и, наконец, результаты радиоизотопных экспериментов по определению скорости основных биогеохимических (микробных) процессов.

Рассмотренный в статье комплекс данных убеждает в том, что основной субстрат (ОВ осадков) является мало пригодным для жизнедеятельности микроорганизмов. В связи с этим процесс раннего диагенеза занимает больше времени и далек от завершения, о чем лучше всего свидетельствует состав аутигенных сульфидов (FeS_{n-1}), представленных рентгеноаморфным “гидротроилитом”.

Таким образом, замедление скорости процессов диагенеза в осадках Двинского залива, как и в других арктических и субарктических морях, объясняется низкой величиной первичной продукции при очень высоком потоке терригенного ОВ. Низкие температуры среды обитания микроорганизмов играют при этом второстепенную роль.

Обработка проб выполнялась при финансовой поддержке гранта РНФ (№ 14–27–00114). Интерпретация данных частично проведена в рамках Государственного задания ИО РАН на 2015–2017 гг., тема № 0149–2014–0026.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агатова А.И., Лапина Н.М., Торгунова Н.И. Органическое вещество Белого моря // Система Белого моря. Т. 2. Водная толща и взаимодействующие с ней геосферы / Отв. ред. Лисицын. А.П. М.: Научный мир, 2012. С. 492–548.
2. Артемьев В.Е., Лазарева Е.В., Иджиян М.Г. Органическое вещество в эстуарии р. Северной Двины // Литология и полезные ископаемые. 1984. № 5. С. 51–57.
3. Гальченко В.Ф. Сульфатредукция, метанобразование и метаноокисление в различных водоемах оазиса Бангер Хиллс, Антарктида // Микробиология. 1994. Т. 63. Вып. 4. С. 683–698.
4. Глобальный биогеохимический цикл серы и влияние на него деятельность человека / Ред. Скрябин Г.К. и др. М.: Наука, 1983. 420 с.
5. Данюшевская А.И., Петрова В.И., Яшин Д.С. и др. Органическое вещество донных отложений полярных зон Мирового океана. М.: Недра, 1990. 280 с.
6. Иванов М.В., Леин А.Ю., Саввичев А.С. Влияние фитопланктона и микроорганизмов на формирование изотопного состава углерода органического вещества морей российской Арктики // Микробиология. 2010. Т. 79. № 5. С. 579–594.
7. Кловиткин А.А., Политова Н.В., Здоровеннов Р.Э. и др. Комплексные исследования Белого моря в июле–августе 2014 г. в экспедиции научно-исследовательского судна “Эколог” // Океанология. 2015. Т. 55. № 3. С. 492–494.
8. Кократская Н.М., Волков И.И. Соединения серы в донных осадках глубоководной области Белого моря // Система Белого моря. Т. IV. Процессы осадкообразования, геология и история. М.: Научный мир, 2016. В печати.
9. Кравчишина М.Д. Взвешенное вещество Белого моря и его гранулометрический состав. М.: Научный мир, 2009. 231 с.
10. Кравчишина М.Д., Буренков В.И., Копелевич О.В. и др. Новые данные о пространственно-временной изменчивости концентрации хлорофилла “а” в Белом море // Докл. РАН. 2013. Т. 448. № 3. С. 342–348.
11. Леин А.Ю., Беляев Н.А., Кравчишина М.Д. и др. Изотопные маркеры трансформации органического вещества на геохимическом барьере вода–осадок // Докл. РАН. 2011. Т. 436. № 2. С. 228–232.
12. Леин А.Ю., Кравчишина М.Д., Политова Н.В. и др. Трансформация взвешенного органического вещества на границе вода–дно в морях российской

- Арктики (по изотопным и радиоизотопным данным) // Литология и полезные ископаемые. 2012. № 2. С. 115–145.
13. *Lein A.Yu., Makkaveev P.N., Savvichev A.S. и др.* Процессы трансформации взвеси в осадок в Карском море // Океанология. 2013. Т. 53. № 5. С. 643–679.
14. *Розанов А.Г., Волков И.И., Кокрятская Н.М., Юдин М.В.* Марганец и железо в Белом море: осадконакопление и диагенез // Литология и полезные ископаемые. 2006. № 5. С. 539–558.
15. *Саввичев А.С.* Микробные процессы циклов углерода и серы в морях российской Арктики / Автореф. диссерт. на соиск. уч. ст. д.б.н. Москва, 2011. 48 с.
16. *Саввичев А.С., Русанов И.И., Захарова Е.Е. и др.* Микробиологические процессы циклов серы и углерода в Белом море // Микробиология. 2008. Т. 77. № 6. С. 823–838.
17. *Шишкина О.В.* Геохимия морских и океанических иловых вод. М.: Наука, 1972. 228 с.

Early Diagenesis in the Modern Bottom Sediments of Dvina Bay (the White Sea)

N. V. Politova, A. A. Klyuvitkin, A. N. Novigatskii, N. V. Ul'yanova, A. L. Chul'tsova,
M. D. Kravchishina, G. A. Pavlova, A. Yu. Lein

The investigations in the water column and bottom sediments including entrapped water were carried out in the expeditions of the Shirshov Institute of Oceanology in Dvina Bay of the White Sea. We studied the transformation of suspended organic matter on the biogeochemical barrier between water and bottom and in the underlying sediments. Low rates of the early diagenesis of sediments caused by the low values of primary production and high fluxes of terrigenous organic matter were established. The low temperatures of microorganisms habitat play the secondary role.