

УДК 551.465.7

КИСЛОРОД И СУЛЬФИДЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ПРИБРЕЖНЫХ РАЙОНОВ СЕВАСТОПОЛЬСКОГО РЕГИОНА КРЫМА

© 2018 г. Н. А. Орехова^{1, *}, С. К. Коновалов¹

¹Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия

*e-mail: natalia.orekhova@mhi-ras.ru

Поступила в редакцию 20.12.2016 г.

После доработки 02.02.2017 г.

Выполнен анализ пространственной изменчивости распределения и потоков кислорода и сульфидов донных отложений б. Омега и Севастопольской бухты. Установлено, что распределение кислорода и сульфидов в поровых водах донных отложений в наибольшей степени зависело от сезонных изменений содержания кислорода в придонных водах, гранулометрического состава и содержания органического вещества в донных отложениях, а в Севастопольской бухте, кроме того, от содержания железа. Поток кислорода на поверхности донных отложений Севастопольской бухты в зимне-весенний период почти в 20 раз превышал таковой для бухты Омега. Для донных отложений Севастопольской бухты было характерно поднятие границы анаэробных условий ближе к их поверхности, с последующим развитием анаэробных условий в придонном слое вод.

DOI: 10.1134/S0030157418050106

Кислород является важным компонентом морских экосистем, который в значительной степени определяет биогеохимические и геохимические характеристики морской среды. Содержание и распределение кислорода на поверхности донных отложений определяет величину вертикального градиента его концентрации, а значит и поток кислорода в донные отложения. Величина этого потока, при прочих равных условиях, определяет глубину проникновения кислорода в донные отложения, окислительно-восстановительные условия на поверхности и в толще донных отложений, скорость развития дефицита кислорода на поверхности донных отложений и в придонном слое вод, условия и возможность существования бентосных биологических сообществ [37].

Активное освоение береговой зоны Крыма привело к ухудшению качества прибрежных вод [17]. В результате смыва удобрений с водосборной площади береговых сельскохозяйственных районов, увеличения объемов сбросов слабо очищенных и неочищенных стоков промышленного и коммунального происхождения в прибрежную морскую среду попадает дополнительное количество биогенных элементов и органического вещества. Это ведет к эвтрофированию прибрежных акваторий, увеличению поступления и аккумуляции органического вещества в придонном слое воды и донных отложениях [1, 8], что способствует активному расходованию кислорода и снижению его концентрации [22].

Помимо содержания органического вещества, на поток кислорода на границе с донными отложениями и глубину его проникновения в донные отложения влияет динамика вод [31] и гранулометрический состав [33]. Динамика вод определяет поступление и концентрацию кислорода в придонных водах, а значит – вертикальный градиент и поток кислорода на поверхности донных отложений. Гранулометрический состав существенным образом влияет на проницаемость донных отложений. В отличие от открытых районов океана, в прибрежных акваториях, изменение концентрации кислорода в придонном слое вод может происходить достаточно быстро и приводить к развитию анаэробных условий и резким негативным изменениям видового разнообразия биоты [37]. При этом именно поток кислорода из воды в донные отложения или поток восстановленных соединений из донных отложений в придонный слой вод оказывает существенное влияние на динамику содержания кислорода в придонных водах и на поверхности донных отложений в условиях ограниченных обменных процессов между придонным и вышележащими слоями вод.

При исчерпании кислорода на окисление органического вещества и других восстановленных соединений происходит смещение процессов, протекающих за счет анаэробного окисления органического вещества ближе к поверхности отложений, а затем и в придонный слой вод. Это приводит к тому, что в верхнем слое отложений

преобладающими становятся восстановленные формы азота, металлов и серы, формируются бескислородные зоны с восстановленными условиями, появляются сульфиды. Увеличение содержания восстановленных соединений, в частности концентрации сульфидов, в поверхностном слое отложений приводит к увеличению их потока в придонный слой воды. В этом случае анаэробные условия формируются не только в донных отложениях, но и в водной толще [1, 33].

Данные геохимического анализа, гранулометрического состава, содержания металлов, органического и неорганического углерода дают основу для понимания протекающих биогеохимических процессов [2, 18, 25, 28]. Поровые воды являются неотъемлемой частью донных отложений [28]. Изучение их характеристик позволяет оценить окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства донных отложений, содержание подвижных форм металлов, возможность их связывания и перехода в твердую форму отложений, либо в водную толщу [2, 28].

Одной из основных проблем при изучении поровых вод является то, что обычно применяемые методы отбора и пробоподготовки приводят к существенному изменению их качественного и количественного состава. Донные отложения представляют собой сложную гетерогенную систему, состоящую из жидкой фазы (поровых вод) и твердой фазы (минеральные и органические компоненты). Наиболее распространенный способ отделения жидкой фазы от твердой – центрифугирование [14, 26], выдавливание [3], откачивание [6]. Однако при подобных предварительных операциях пробоподготовки происходит изменение естественных условий поровых вод и межслойное перемешивание, смена окислительно-восстановительных условий и форм некоторых их составляющих (Fe(II)–Fe(III), Mn(II)–Mn(IV) и пр.). Кроме того, вертикальное разрешение при такой методике, как правило, не меньше 5 мм, что существенно ограничивает точность последующих расчетов.

Изучать поровые воды в условиях максимально приближенных к естественным позволяет отбор колонок донных отложений с последующим полярографическим профилированием [18, 21, 30]. Исследование проводится без предварительных операций пробоподготовки с вертикальным разрешением до 1 мм при использовании стеклянного микроэлектрода. При этом проба после анализа остается неразрушенной, что обеспечивает возможность последующего послойного определения геохимических характеристик донных отложений.

Целью данной работы было изучение распределения и потоков кислорода и растворенных сульфидов на поверхности и верхнем слое дон-

ных отложений прибрежных районов севастопольского региона Крыма в зависимости от геохимических характеристик отложений (гранулометрического состава, содержания органического углерода и содержания железа) и сезонных изменений содержания кислорода в придонном слое вод.

РАЙОНЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны донные отложения бухт севастопольского побережья Крыма (рис. 1) с различными условиями формирования донных отложений и источниками органического вещества. Донные отложения Севастопольской бухты отбирались в период 2006–2010 гг. по сетке станций, представленной на рис. 1. Районы были выбраны таким образом, что в каждой точке отбора донные отложения имели различную структуру в зависимости от условий формирования (влияние дополнительных антропогенных источников органического вещества и биогенных элементов, гидродинамических факторов и пр.).

Севастопольская бухта (рис. 1) представляет собой полузамкнутую акваторию с существенно ограниченным водообменом между бухтой и прилегающими районами моря, за исключением редких сильных сгонно-нагонных штормовых течений северо-западного направления в зимний период. В вершине бухта принимает воды реки Черной. Речной сток обеспечивает поступление биогенных и загрязняющих веществ (объем которых сопоставим с их поступлением при сбросах хозяйственно-бытовых сточных вод [16]), значительных количеств органических и минеральных веществ. Поступление пресных вод реки Черной в верховье бухты, сточных и дождевых вод, а также интенсивный прогрев в летний период приводят к формированию устойчивого сезонного термоклина, который ограничивает вертикальный обмен и оказывает существенное влияние на формирование дефицита кислорода в придонном слое вод [34].

Бухта относится к числу морских акваторий, которые подвержены постоянному антропогенному воздействию. В течение нескольких десятилетий в акватории бухты активно развивается морская производственная и транспортная инфраструктура. Аварийные канализационные и ливневые стоки, остатки топлива и горюче-смазочных материалов являются дополнительными источниками поступления различных загрязняющих веществ, биогенных элементов, и как следствие, органического вещества в воды бухты. Перечисленные источники способствуют накоплению в донных отложениях органического углерода [17, 19, 20] и ряда металлов, в первую очередь железа [15, 27]. Кроме того, на характеристики

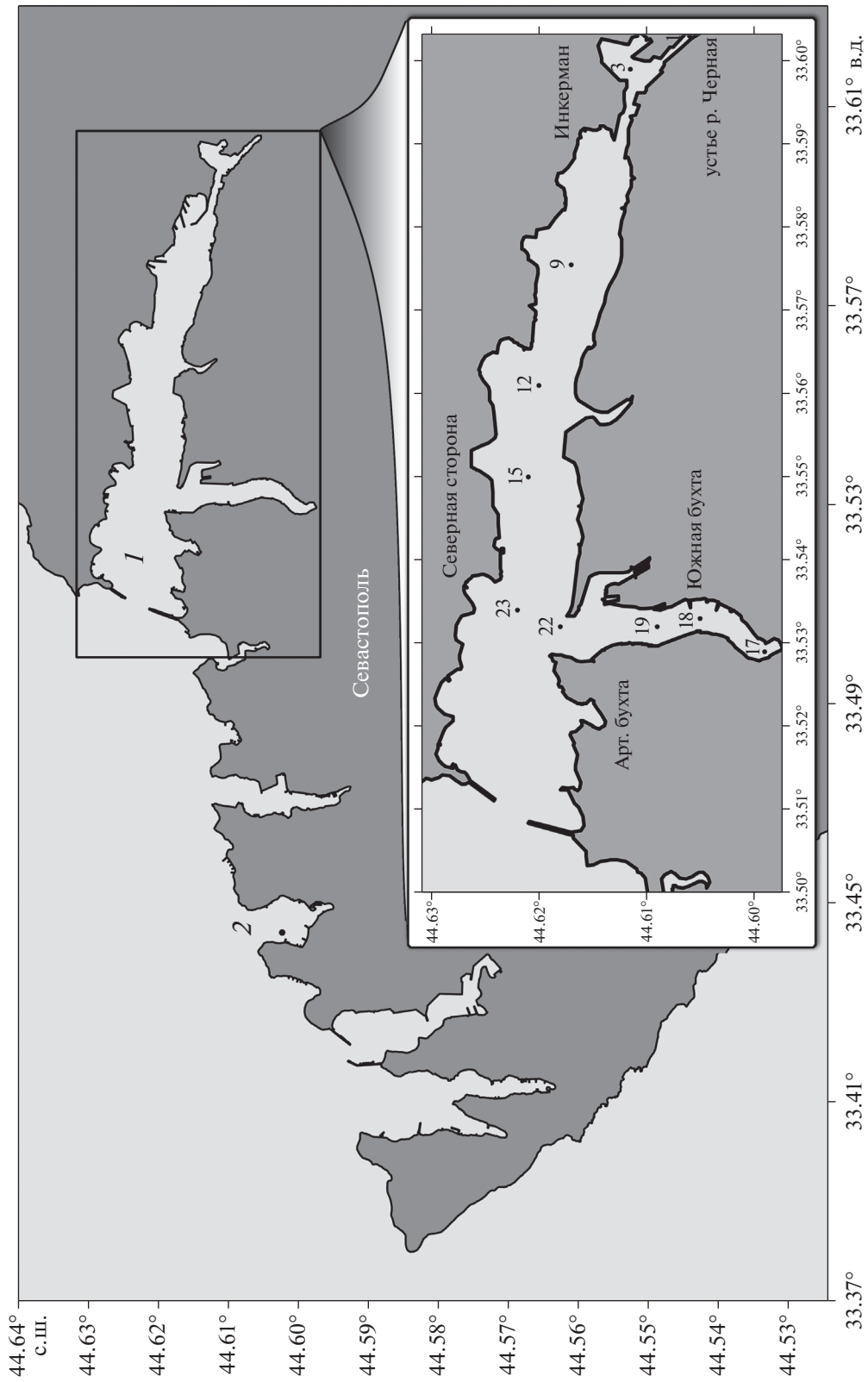


Рис. 1. Карта-схема расположения бухт Севастополя: 1 – Севастопольская бухта, 2 – 6. Омега и точек отбора проб донных отложений.

донных отложений значительное влияние оказывают динамика вод и дноуглубительные работы, приводящие к взмучиванию донных отложений и их переотложению.

Бухта Омега (рис. 1) является полузамкнутой бухтой [10], водообмен с открытым морем ограничен, но в меньшей степени, по сравнению с Севастопольской бухтой. По этой причине воды бухты хорошо аэрированы в холодный период года за счет интенсивного водообмена с прилегающей акваторией моря и вертикального конвективного перемешивания в бухте. В теплый период года для бухты характерна вертикальная стратификация вод вследствие наличия сезонного термоклина, определяющего двухслойную структуру вод и слабое вентилирование придонного слоя при относительно высокой температуре, способствующей интенсивному расходованию кислорода в различных биолого-химических процессах [7, 24]. Это район рекреационного назначения — здесь расположены места отдыха, парки и развлекательные центры. Источником загрязнения бухты вследствие водообмена с сопредельной акваторией могут являться прилегающие полузамкнутые бухты с многочисленными постоянно действующими, локальными, аварийными, несанкционированными выпусками сточных вод [11, 13]. Наиболее значимыми факторами, влияющими на изменение гидрохимической структуры вод б. Омега, являются ливневый сток, рекреационная нагрузка, динамическое перемешивание и сезонность.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Определение геохимических характеристик выполнялось в соответствии с руководствами [4, 5, 9, 12, 36]. Содержание органического углерода в донных отложениях анализировалось спектрофотометрически при длине волны 590 нм методом Тюрина в модификации Орлова после окисления органического вещества осадка сульфохромовой смесью [9, 36]. Определение гранулометрического состава выполнялось ситовым методом разделения грунта на фракции сухим рассеиванием. Предварительно высушенные пробы массой 100 г последовательно просеивались через колонку из семи сит. Размер сетки сит изменялся от 5 до 0.05 мм. Каждая фракция взвешивалась и оценивалась ее доля (морфологически значимой считается фракция, если ее содержание составляет более 30%) [4]. Для определения влажности аликвоту осадка высушивали при температуре 105°C в сушильном шкафу до постоянного веса (около 24 ч). Влажность рассчитывалась по изменению массы осадка до и после высушивания в соответствии с методикой [5]. Определение валового содержания металлов в донных

отложениях было выполнено с помощью рентгено-флуоресцентного анализа [12].

Полярографическое профилирование донных отложений выполнялось с использованием стеклянного Au/Hg микроэлектрода по методике, описанной в [30]. Метод позволяет количественно определять в поровых водах электрохимически активные соединения, в первую очередь кислород, сульфиды и другие восстановленные формы серы, восстановленные формы железа и марганца. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлорсеребряный, вспомогательного — платиновый электроды. Вспомогательный электрод и электрод сравнения помещались в слой воды непосредственно над поверхностью осадка. Механический манипулятор позволял перемещать рабочий микроэлектрод по вертикали с шагом от 0.1 мм. Полярографическое профилирование колонок отложений выполнялось с вертикальным разрешением от 0.5 до 2 мм [18, 19, 21, 30]. Полярограммы снимались в режиме циклической развертки, в диапазоне потенциалов $-0.10 \dots -1.85$ В с предварительным периодом подготовки и стабилизации электрода при -0.10 В в течение 5 с. Скорость развертки 2000 мВ/с обеспечила высокую чувствительность и минимальный уровень электрических шумов.

Расчет потоков кислорода и сульфидов на границе и в верхней части донных отложений выполнялся по данным полярографического и геохимического анализов, используя уравнение для первого закона Фика с учетом градиента концентраций и молекулярной диффузии растворенных соединений в поровых водах [32, 35]:

$$J = -\varphi D_s dC/dZ,$$

где J — поток, моль/(год м²); φ — пористость; dC/dZ — градиент концентрации, моль/м⁴; D_s — коэффициент молекулярной диффузии с учетом вязкости, м²/год.

Коэффициенты молекулярной диффузии сульфидов и кислорода в поровых водах взяты из работы [29]. При расчете коэффициентов диффузии учитывалась температура придонного слоя воды, измеренная непосредственно в момент отбора проб. Расчетные значения коэффициентов диффузии для сульфидов изменялись от 4.056×10^{-2} м²/год при температуре 9°C до 5.629×10^{-2} м²/год при температуре 27°C, для кислорода — 7.222×10^{-2} м²/год при температуре 20°C.

Учитывая высокую скорость седиментационных процессов в прибрежной зоне, короткое время для протекания диагенетических процессов уплотнения донных отложений и высокую интенсивность внутригодовой динамики донных отложений, а также высокую скорость окислительно-восстановительных биогеохимических про-

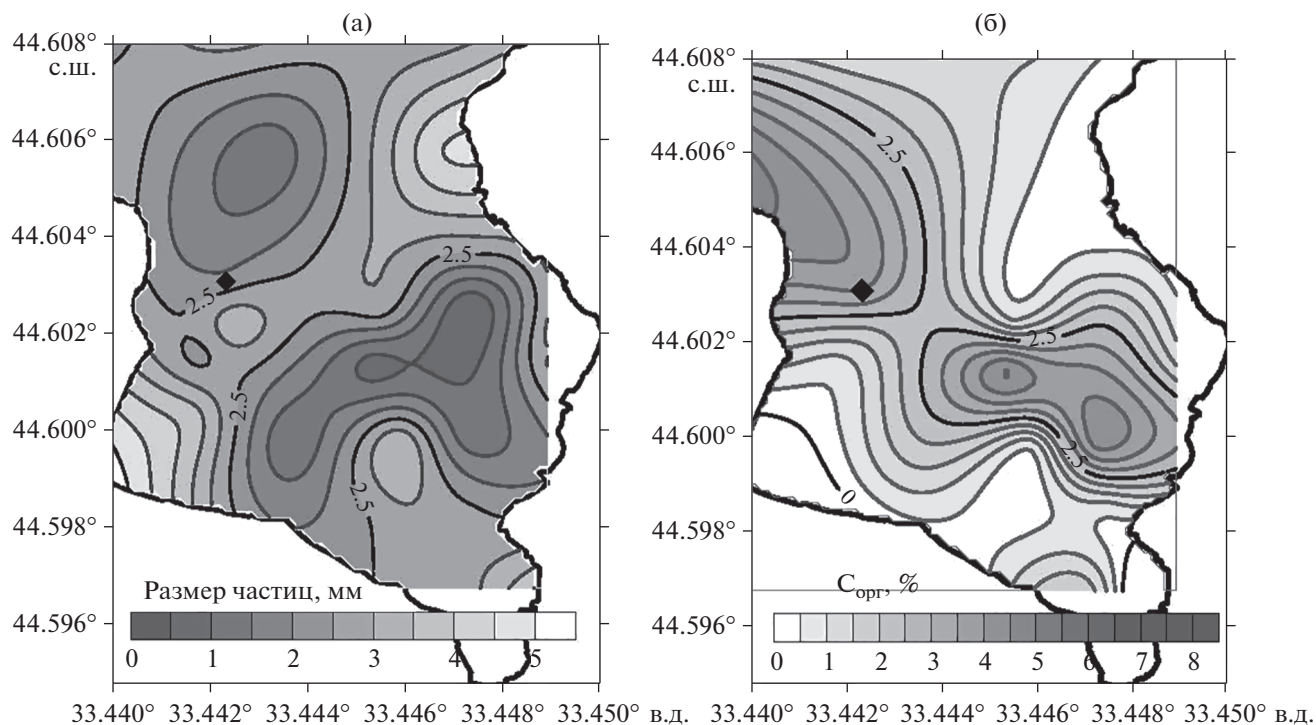


Рис. 2. Пространственное изменение гранулометрического состава (а) и содержания органического углерода (б) в поверхностном слое донных отложений бухты Омега. (Точкой обозначено место отбора колонки донных отложений).

цессов, влияние адвективных потоков в данной работе не учитывалось.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Бухта Омега. Донные отложения б. Омега преимущественно представлены песком (более 60%) (рис. 2а). Это определяет большую величину пористости по сравнению с мелкозернистыми алевритопелитовыми отложениями, а значит и большую при прочих равных условиях величину потока, что способствует переносу кислорода в более глубокие слои отложений. По нашим данным, полученным в 2005 г., содержание органического углерода в донных отложениях бухты изменялось от 0.26 до 4.52%, при среднем значении 1.67% (рис. 2б). Достаточно высокое содержание органического углерода, по сравнению со средним содержанием органического углерода в новочерноморских отложениях (0.71%) и донных отложениях черноморского шельфа [14], характеризует высокий уровень антропогенной нагрузки и предполагает высокую скорость потребления кислорода в донных отложениях.

Песчаная фракция обуславливала при прочих равных условиях большие величины потоков из-за большей величины пористости отложений и, соответственно, большую глубину проникновения кислорода (до 50 мм), протекание основных процессов окисления органического вещества

преимущественно за счет кислорода (рис. 3). Отсутствие значимых концентраций восстановленных форм металлов и серы (Fe(II), Mn(II) и сульфиды) свидетельствует о том, что процессы окисления органического вещества с их участием не являются определяющими. Можно предположить, что после исчерпания кислорода основным окислителем органического вещества являлись нитраты и нитриты, однако эти вещества не могут быть определены с помощью используемого в данной работе полярографического метода анализа.

Сравнивая вертикальные профили содержания кислорода в поровых водах донных отложений бухты Омега в весенний и осенний период наблюдений (рис. 3а), следует отметить две важные особенности. Во-первых, содержание кислорода в верхнем 20 мм слое в весенний период существенно (в два раза) превышало содержание кислорода в этом слое в осенний период. Во-вторых, глубина проникновения кислорода увеличилась с 32 мм в весенний период до ~55 мм к осеннему периоду. Такой характер изменений объясняется, в первую очередь, высоким содержанием кислорода в придонном слое в зимне-весенний период и высокой пористостью песчаных отложений бухты Омега. Высокое содержание кислорода в придонном слое вод в марте обусловлено интенсивной вентиляцией вод в зимне-весенний период, когда сезонный термоклин отсутствует и процессы вертикальной конвекции и адвектив-

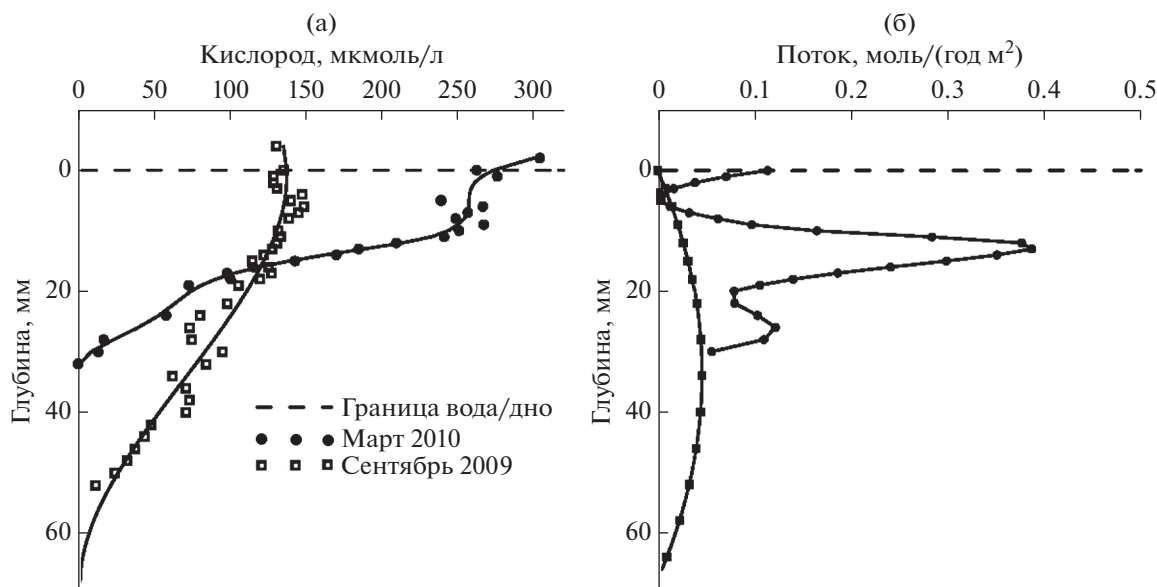


Рис. 3. Вертикальные профили концентраций (а) и потоков (б) кислорода на границе с донными отложениями и в их толще в б. Омега в сентябре 2009 г. и марте 2010 г. (Если значение потока положительно, то поток направлен вниз в толщу отложений. При отрицательном значении донные отложения являются источником для придонного слоя вод).

ного переноса обеспечивают вентиляцию всей толщи вод от поверхности до дна. Кроме того, снижение температуры воды приводит к значительному увеличению растворимости кислорода в морской воде от теплого к холодному периоду года. В тоже время снижение температуры приводит к существенному уменьшению скорости биогеохимического и биологического потребления кислорода в процессах окисления органического вещества и дыхания. Все это приводит к значительному увеличению концентрации кислорода в придонном слое вод, увеличению вертикального градиента и потока кислорода из придонного слоя вод в верхний слой донных отложений.

В марте 2010 г. (рис. 3б) величина потока кислорода на границе с донными отложениями составила 0.11 моль/(год м²). Эта величина потока обеспечивает почти 9-кратное обновление запаса кислорода в 50 мм слое донных отложений с концентрацией кислорода 250 мкмоль/л. Однако эта величина потока уменьшается до нулевых значений на глубине 5 мм (рис. 3б). С одной стороны, это указывает на то, что в слое 0–5 мм происходило активное потребление кислорода на окисление органического вещества. С другой стороны, именно этот поток обеспечивал увеличение содержания кислорода от 150 мкмоль/л в осенний период до 250 мкмоль/л в весенний период (рис. 3а).

Интересно, что высокое и почти одинаковое содержание кислорода наблюдалось во всем 10 мм слое донных отложений в весенний период. Это указывает на высокую проницаемость песчаных

отложений (рис. 2а) и возможный вклад адвективного вертикального и горизонтального переноса.

Глубже этого слоя величина вертикального градиента концентрации и потока кислорода увеличивается и достигает максимального значения 0.39 моль/(год м²) на глубине 13 мм. По аналогии с вышеприведенными оценками, эта величина потока может обеспечить 30-кратное обновление запаса кислорода в течение года на этой глубине донных отложений. Далее (ниже 20 мм) происходило активное потребление кислорода (рис. 3б) и кислород исчезал на глубине 32 мм (рис. 3а). В июле 2010 г. (данные не показаны на рисунке) кислород еще более активно потреблялся из придонного слоя воды и расходовался на окисление органического вещества в донных отложениях, величина потока была равной 0.138 моль/(год м²). Рассчитанное время исчерпания кислорода в придонном слое вод (около 1 м над поверхностью осадка) составило ~2 года.

В отличие от весеннего периода, величина потока кислорода на границе с донными отложениями в сентябре 2009 г. в пределах точности расчетов была равна нулю (рис. 3а), т.е. поток отсутствовал. Это определялось, прежде всего, низкой величиной концентрации кислорода в придонных водах. Последнее может быть следствием более низкой растворимости кислорода в морской воде в теплое время года и/или результатом более активного потребления кислорода в процессах окисления органического углерода. Хотя высокая температура воды в сентябре 2009 г. предполагает более низкое содержание кислорода, низкая сте-

пень насыщения кислородом придонных вод (60%) свидетельствует о том, что в сентябре 2009 г. в придонном слое воды потребление кислорода происходило интенсивнее, по сравнению с поверхностью отложений, что может быть обусловлено поступлением “свежего” органического вещества в придонный слой вод в теплый период года.

Распределение кислорода в осенний период в верхнем 10-мм слое донных отложений, как и в весенний период, характеризовалось наибольшими величинами концентрации. Локальный максимум на глубине 10 мм предполагает высокую проницаемость песчаных донных отложений и возможность горизонтальных адвективных потоков. Глубже этого слоя поток кислорода направлен в толщу донных отложений, а величина диффузионного потока кислорода до глубины 50 мм изменялась слабо.

В целом сезонные изменения распределения и потоков кислорода в донных отложениях бухты Омега характеризуются значительно более высокими величинами концентрации в весенний период (270 мкмоль/л в марте и 135 мкмоль/л в сентябре), по сравнению с осенним периодом, и степени насыщения вод (99% в марте и 59% в сентябре) кислородом на границе с донными отложениями, значительно более высокими величинами потока кислорода в толщу донных отложений (общий поток в марте в 4 раза, а максимальный в 9 раз превышал аналогичные значения в сентябре), но при этом глубина проникновения кислорода была вдвое меньше в марте 2010 г., по сравнению с сентябрем 2009 г. Более высокие величины концентрации кислорода в придонных водах определяют более высокие вертикальные градиенты, а значит и величины потоков кислорода в донные отложения. Высокие значения потока приводят к увеличению глубины проникновения кислорода от весны к осени. Очевидно, что поток кислорода в этот период года превышает его потребление на окисление органического углерода. Однако снижение величины потока кислорода в осенний период и высокое содержание органического углерода, а значит и потребления кислорода в районе исследования (рис. 2), приводит к уменьшению глубины проникновения кислорода от осеннего к весеннему периоду.

Севастопольская бухта. Для донных отложений Севастопольской бухты характерно высокое содержание органического углерода и их мелкодисперсный характер (рис. 4). В результате этого кислород проникает вглубь отложений не более чем на 2–3 мм. При этом максимальная концентрация кислорода на поверхности отложений наблюдалась на станции 23 (147 мкмоль/л), для которой было характерно наименьшее для анализируемых проб содержание органического

углерода (3.4%). На станциях с максимальным содержанием органического углерода (более 5%) содержание кислорода было минимальным (26 мкмоль/л, станция 17), либо кислород отсутствовал (станции 3, 12, 15).

Результатом поступления органического вещества антропогенного происхождения с городскими и ливневыми стоками является активное потребление кислорода в придонном слое вод и развитие анаэробных условий в верхнем слое донных отложений (станции 1, 3, 9, 12, 17–19). По мере удаления от источников биогенных элементов и органического вещества наблюдается увеличение глубины проникновения кислорода и появление форм восстановленной серы в более глубоких слоях донных отложений.

В отличие от донных отложений бухты Омега (рис. 3а), для Севастопольской бухты сезонные изменения в распределении кислорода существенны лишь для придонного слоя вод. Несмотря на то, что концентрация кислорода в придонной воде в марте 2010 г. вдвое превышала таковую для июля 2010 г., глубина проникновения кислорода в донные отложения не превышала 3 мм (рис. 5). Это является результатом действия, по крайней мере, двух факторов: высокого содержания органического углерода, которое приводит к высокой скорости потребления кислорода, и тонкодисперсного характера отложений, ограничивающего диффузионный поток кислорода от поверхности вглубь отложений.

Отсутствие кислорода, начиная с глубин не более 3 мм, создает условия для участия в окислительно-восстановительных процессах азота, железа, марганца и серы и возникновения соответствующих сигналов на полярограммах. Активное антропогенное воздействие привело к тому, что железо, в отличие от бухты Омега, является макрокомпонентом донных отложений Севастопольской бухты и его содержание изменяется от 3.4 до 4.6%. При таком количестве реакционно-способного железа можно ожидать образования значительных количеств Fe(II), которое связывает растворенные сульфиды с образованием FeS, затем и FeS₂. Действительно, содержание растворенных сульфидов уменьшается, а интенсивность сигнала FeS увеличивается с глубиной в нижней части колонки донных отложений (рис. 5). Содержание и распределение марганца аналогично содержанию и распределению железа, поэтому на рисунке профиль марганца не приводится.

Анализ колонок грунта, отобранных в период 2006–2008 гг. в различных районах Севастопольской бухты, показал, что для большинства станций было характерно наличие зоны, где и кислород, и растворенные сульфиды отсутствовали. Результаты геохимического анализа показали, что толщина этой зоны изменялась от станции к

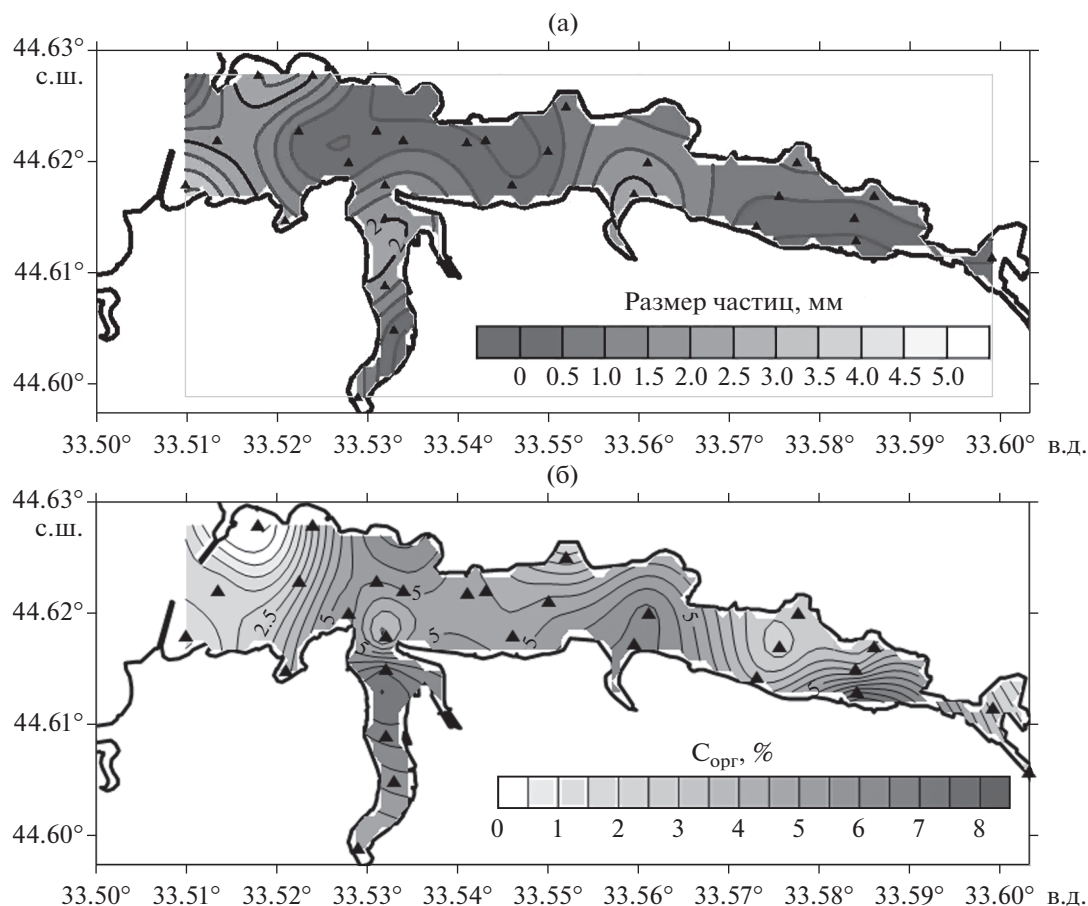


Рис. 4. Пространственное изменение гранулометрического состава (а) и содержания органического углерода (б) в поверхностном слое донных отложений Севастопольской бухты.

станции в зависимости от содержания соединений железа и марганца в отложениях. При малом содержании $Mn(IV)$ и $Fe(III)$ граница между исчезновением кислорода и появлением сульфидов уменьшается. Таким образом, помимо расхода на окисление органического вещества, кислород в донных отложениях Севастопольской бухты расходуется на окисление восстановленных соединений марганца и железа, с образованием, в частности $Mn(IV)$ и $Fe(III)$, в тоже время, растворенные сульфиды могут расходоваться на восстановление этих соединений.

Величина потока кислорода на границе с донными отложениями в холодный период года (октябрь, декабрь, январь, март) изменялась незначительно и в среднем составляла 2 моль/(год m^2), что почти в 20 раз превышало аналогичную величину потока кислорода на поверхности донных отложений бухты Омега. При этом глубина проникновения кислорода в донные отложения бухты Омега превышала 50 мм (рис. 3а) и не превышала 3 мм для Севастопольской бухты (рис. 5), что объясняется высокой скоростью потребления

кислорода из-за высокого содержания органического вещества, и низкой проницаемостью донных отложений Севастопольской бухты вследствие высокого содержания тонкодисперсной фракции (рис. 4). В теплый период года (июнь, июль, сентябрь) кислород в донных отложениях Севастопольской бухты преимущественно отсутствовал, а его содержание в придонном слое воды могло снижаться до 30 $\mu\text{mol/l}$ (рис. 5), что в 10 раз меньше характерных величин для холодного периода года. Очевидно, что десятикратное уменьшение градиента, а значит и потока кислорода, и ускорение процессов сульфатредукции в теплый период года приводили к отсутствию кислорода даже на поверхности донных отложений.

Содержание растворенных сульфидов растет, начиная с глубины 40–60 мм, и достигает максимума на глубине 160 мм (рис. 5), снижаясь в более глубоких слоях донных отложений из-за связывания сульфидов в форме сульфидов железа. Для слоя 50–100 мм было определено, что донные отложения преимущественно являлись источником сульфидов для вышележащих слоев (рис. 6).

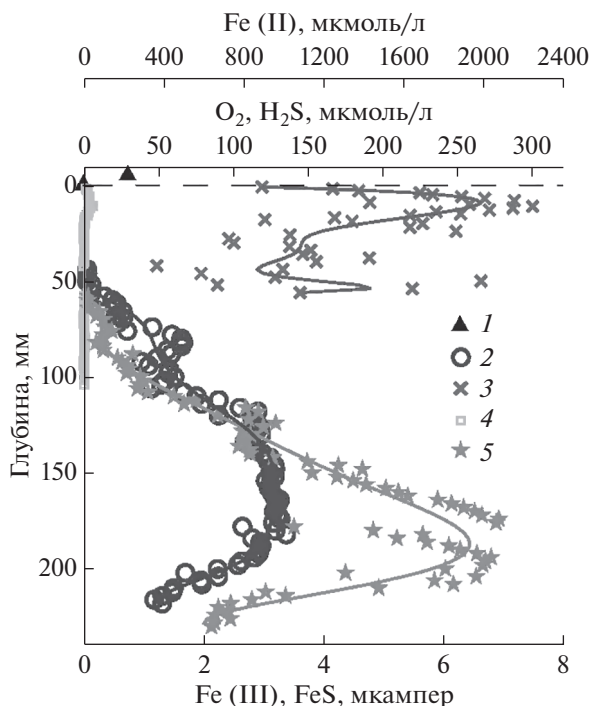


Рис. 5. Вертикальный профиль кислорода, растворенных сульфидов, марганца (II), железа (II, III) и моносulfида железа в поровых водах донных отложений Севастопольской бухты на станции 6 в июле 2008 г. (1 – кислород; 2 – сульфиды; 3 – железо (II); 4 – железо (III); 5 – моносulfид железа).

Учитывая отсутствие кислорода в вышележащих слоях донных отложений, можно предположить, что только благодаря высокому содержа-

нию железа и, возможно, нитратов, значительная часть потока растворенных сульфидов расходует-ся в верхнем слое и не достигает поверхности донных отложений. Очевидно, что при дальнейшем поступлении и накоплении органического углерода граница сульфидных условий будет подниматься ближе к поверхности донных отложений.

Корреляционный анализ зависимости величины потока сульфидов от содержания органического углерода (рис. 7), как и следовало ожидать, показал, что при увеличении содержания органического углерода в донных отложениях происходит увеличение величины потока сульфидов, направленного вверх, т.е. к поверхности отложений. Причем величина этого потока изменяется с увеличением содержания органического углерода нелинейно, что может указывать на исчерпание запаса окислителей и железа, обеспечивающих связывание растворенных сульфидов.

С учетом величины потока и запаса кислорода было рассчитано время, за которое кислород будет исчерпан из придонного слоя вод при условии отсутствия его источников. Эта величина составила ~1 мес. Таким образом, за это время будет полностью израсходован кислород на окислительные процессы, что приведет к анаксии и переходу восстановленных форм соединений в придонный слой воды.

Подобная ситуация наблюдалась в сентябре 2009 г. на станции 8 (рис. 1), когда был обнаружен сероводород на глубине 19.5 м с концентрацией 37 мкмоль/л. Ранее в придонных водах данного района отмечались только повышенные концен-

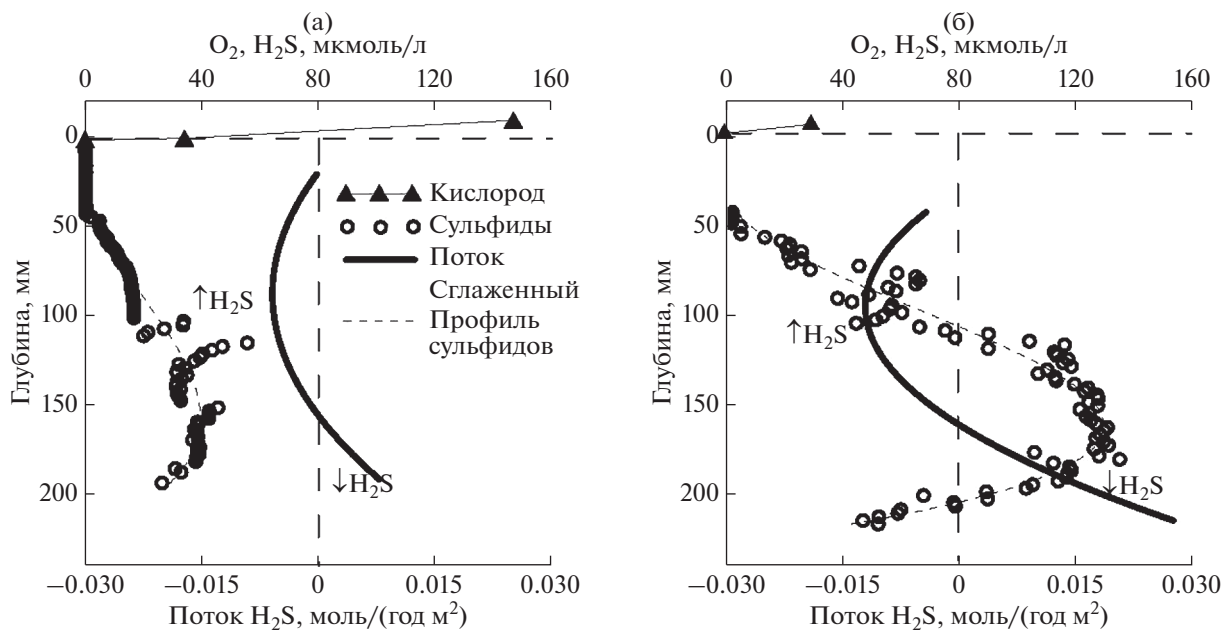


Рис. 6. Профили содержания и потоков растворенных сульфидов в донных отложениях Севастопольской бухты на станциях 23 (а) и 6 (б).

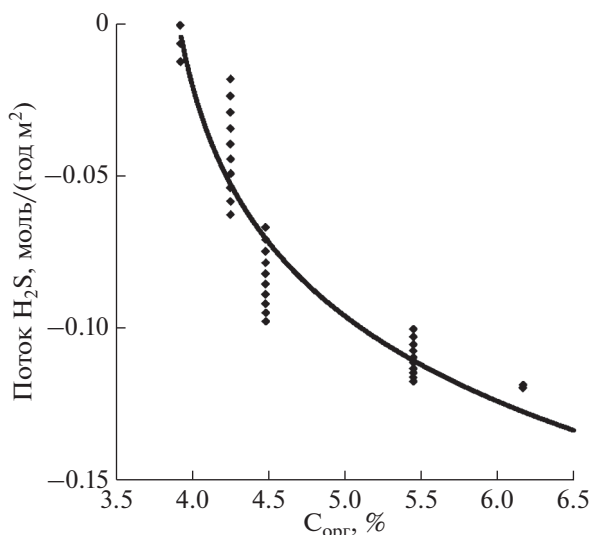


Рис. 7. График зависимости величины потока растворенных сульфидов от содержания органического углерода.

трации биогенных элементов и пониженные концентрации кислорода. Таким образом, впервые в придонных водах Севастопольской бухты был обнаружен сероводород [23].

ВЫВОДЫ

В прибрежных районах крымского побережья распределение кислорода и сульфидов в поровых водах донных отложений в наибольшей степени зависело от сезонных изменений содержания кислорода в придонных водах, гранулометрического состава и содержания органического вещества в донных отложениях, а в Севастопольской бухте, кроме того, от содержания железа.

Преимущественно песчаный характер отложений бухты Омега и меньшее, по сравнению с Севастопольской бухтой, содержание органического углерода (менее 3%) способствовали тому, что кислород проникал в толщу отложений до 50 мм. Можно предположить, что в более глубоких слоях донных отложений преобладали процессы с участием окисленных соединений азота, поскольку сульфиды, хоть и были зафиксированы в отложениях бухты, однако их концентрация оставалась незначительной в течение года, а сколько-нибудь значительные концентрации железа не наблюдались.

Увеличение потока кислорода на границе донных отложений с водой в зимне-весенний период определяло двукратное увеличение содержания кислорода в верхнем 20-мм слое отложений бухты Омега и многократное увеличение градиента и потока кислорода в более глубокие слои отложений. При этом максимальная глубина проникно-

вения кислорода достигалась лишь к осеннему сезону.

Высокое содержание органического (более 4%) вещества способствовало активному потреблению кислорода в донных отложениях Севастопольской бухты, а их мелкодисперсный характер существенно ограничивал диффузионный поток кислорода. По этой причине глубина проникновения кислорода не превышала 2–3 мм, несмотря на то, что поток кислорода на поверхности донных отложений Севастопольской бухты в зимне-весенний период почти в 20 раз превышал таковой для бухты Омега. Для донных отложений Севастопольской бухты было характерно поднятие границы анаэробных условий ближе к их поверхности, с последующим развитием анаэробных условий в придонном слое вод. Распределение сульфидов в донных отложениях Севастопольской бухты в значительной степени контролировалось процессами с участием железа: высокие концентрации железа в донных отложениях приводили к снижению содержания растворенных сульфидов из-за образования сульфидов железа. Тем не менее, увеличение содержания органического углерода в донных отложениях приводит к увеличению величины потока сульфидов, направленного вверх, т.е. к поверхности отложений. Причем величина этого потока увеличивается быстрее, чем содержание органического углерода, что указывает на исчерпание запаса окислителей и железа, обеспечивающих связывание растворенных сульфидов. Как результат, придонные слои вод Севастопольской бухты остаются хорошо аэрированными в зимне-весенний период, однако для летне-осеннего периода характерно развитие зон дефицита кислорода и даже появления зон сероводородного заражения.

Работа выполнена в рамках программы государственного задания по теме 0827-2014-0010 “Комплексные междисциплинарные исследования океанологических процессов, определяющих функционирование и эволюцию экосистем Черного и Азовского морей, на основе современных методов контроля состояния морской среды и гридтехнологий” (шифр “Фундаментальная океанология”) и проектов РФФИ №16-35-60006 мол_дк_а “Многолетние изменения характеристик цикла углерода Севастопольской бухты” и № 16-05-00471 А “Биогеохимические процессы, динамика и геохимические характеристики сероводородного заражения в районах прибрежных струйных газовыделений метана”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлинский Н.А., Гаркавая Г.П., Богатова Ю.И. Проблемы антропогенного эвтрофирования и развития гипоксии в северо-западной части Черного моря // Экология моря. 2003. № 63. С. 17–22.

2. *Волков И.И.* Химические элементы в толще глубоководных осадков Черного моря // Исследования по химии моря (отдельные оттиски). 1973. Т. 63. С.148–171.
3. *Гожик П.Ф., Митропольский А.Ю., Шербаков И.Б. и др.* Геология и металлогения юго-западной части Красного моря. Киев: Наукова думка, 1988. 160 с.
4. ГОСТ 12536-79. Грунты. Методы лабораторного определения грануло-метрического (зернового) и микроагрегатного состава. М: Стандартинформ, 2008. 16 с.
5. ГОСТ Р ИСО 11465–2011. Качество грунта. Определение массовой доли сухого вещества и массового отношения влаги гравиметрическим методом. М.: Стандартинформ, 2012. 5 с.
6. *Гурский Ю.Н.* Геохимия литогидросферы внутренних морей: Автореферат дисс докт. геолого-минералогических наук: 25.00.28. М., 2004. 60 с.
7. *Заика В.Е., Коновалов С.К., Сергеева Н.Г.* Локальные и сезонные явления гипоксии на дне сева­стопольских бухт и их влияние на макробентос // Морской экологический журнал. 2011. Т. X. № 3. С. 15–25.
8. *Зайцев Ю.П.* Введение в экологию Черного моря. Одесса: Эвен, 2006. 224 с.
9. ИСО 14235-1998. Качество грунта. Определение органического углерода сульфохромным окислением. 7 с.
10. *Куфтаркова Е.А., Ковригина Н.П.* Влияние ливневых стоков на экологическое состояние прибрежной зоны моря (на примере бухты Омега) // Другий з'їзд гідроекологічного товариства України. Тез. докл. Киев, 1997. № 2. С.40–41.
11. *Куфтаркова Е.А., Ковригина Н.П., Родионова Н.Ю.* Гидрохимический режим района, прилегающего к бухте Омега, и факторы, его формирующие // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 1999. С. 175–189.
12. Методика выполнения измерений массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа: Свидетельство № 2420/53-2002. М049-П/02. С. - Пб.: ООО "НПО "Спектрон", 2002. 16 с.
13. *Миронов О.Г.* Санитарно-биологические направления исследований акваторий контактной зоны "суша–море" // Экология моря. 2001. Вып. 57. С. 85–90.
14. *Митропольский А.Ю., Безбородов А.А., Овсяный Е.И.* Геохимия Черного моря. Киев: Наукова думка, 1982. 144 с.
15. *Моисеенко О.Г., Орехова Н.А., Полякова А.В. и др.* Индексы и показатели экологического статуса Севастопольской бухты (Черное море) // Вестник МГУ. Сер. 5. География. 2015. №4. С. 41–48.
16. *Овсяный Е.И., Романов А.С., Миньковская Р.Я. и др.* Основные источники загрязнения морской среды сева­стопольского региона // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа: Сб. научн. тр. Севастополь, 2001. Вып. 2. С.138–152.
17. *Овсяный Е.И., Романов А.С., Игнатъева О.Г.* Распределение тяжелых металлов в поверхностном слое донных осадков Севастопольской бухты (Черное море) // Морск. экологич. журн. 2003. Т. II. № 2. С. 85–93.
18. *Орехова Н.А., Коновалов С.К.* Полярография донных осадков Севастопольской бухты // Морск. гидрофиз. журн. 2009. №2. С. 52–66.
19. *Орехова Н.А., Коновалов С.К.* Кислород и сероводород в донных осадках Севастопольской бухты // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон комплексное использование ресурсов шельфа: Сб. научн. тр. Севастополь, 2009. Вып. 18. С. 48–56.
20. *Орехова Н.А.* Гипоксия и аноксия в донных осадках крымского побережья // География и туризм: Научн. сб. Ред. кол.: Олейник Я.Б. (отв. ред.) и др. К.: Альтпресс, 2010. № 4. С. 146–152.
21. *Орехова Н.А., Коновалов С.К.* Использование стеклянного Au-Hg микроэлектрода для профилирования донных отложений // Современные методы и средства океанологических исследований: Материалы XIII Международной научно-технической конференции "МСОИ-2013". М.: АПР, 2013. Т. 1. С. 60–64.
22. *Орехова Н.А., Коновалов С.К., Овсяный Е.И.* Изменение геохимических характеристик в донных осадках крымского побережья // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа: Сб. научн. тр. Севастополь, 2013. Вып. 27. С. 284–288.
23. Отчет о гидрохимической съемке Севастопольской бухты и реки Черная 18.09.2009–22.09.2009. Научно-исследовательское судно рейдовый буксир "Комсомолец" // Морск. гидрофиз. институт НАН Украины. Севастополь, 2009 г. 68 с.
24. *Павлова Е.В., Мурина В.В., Куфтаркова Е.А.* Гидрохимические и биологические исследования в бухте Омега (Черное море, Севастопольский шельф) // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа: Сб. научн. тр. Севастополь, 2001. Вып. 2. С. 159–176.
25. *Розанов А.Г., Волков И.И.* Донные осадки Канда­лакшского залива Белого моря: марганцевый феномен // Геохимия. 2009. №10. С. 1067–1085.
26. *Розанов А.Г., Вершинин А.В., Егоров А.В.* Исследование химического обмена на границе вода–дно в Голубой бухте Черного моря // Водные ресурсы. 2010. Т. 37. № 3. С. 341–350.
27. *Романов А.С., Орехова Н.А., Игнатъева О.Г. и др.* Влияние физико-химических характеристик донных осадков на распределение микроэлементов на примере бухт Севастополя (Черное море) // Экология моря. Сб. науч. тр. ИнБЮМ НАНУ, 2007. Вып. 73. С. 85–90.
28. *Химия океана. Геохимия донных осадков* / Под ред. Волкова И.И. М.: Наука, 1979. Т. 2. 536 с.
29. *Boudreau V.P.* Diagenetic Models and Their Implementation Modelling Transport and Reactions in Aquatic Sediments / Ed. Boudreau V.P. Berlin; Heidelberg; New York; Barcelona; Budapest; Hong Kong;

- London; Milan; Paris; Santa Clara; Singapore; Tokyo: Springer, 1996. 414 p.
30. *Brendel P.J., Luther III, G.W.* Development of a Gold Amalgam voltammetric microelectrode for determination of dissolved Fe, Mn, O₂, and S (-II) in porewaters of marine and freshwaters sediments // *Envir. Sci. Technol.* 1995. № 29. P. 751–761.
 31. *Glud R.N., Wenzhofer F., Tengberg A. et al.* Distribution of oxygen in surface sediments from central Sagami Bay, Japan: In situ measurements by microelectrodes and planar optodes // *Deep-Sea Res.* 2005. № 52. P. 1974–1987.
 32. *Hyacinthe C., Anschutz P., Carbonel P. et al.* Early diagenetic processes in the middle sediments of the Bay of Biscay // *Marine Geology.* 2001. № 177. P. 111–128.
 33. *Meysman F.J.R., Middelburg J.J., Herman P.M.J. et al.* Reactive transport in surface sediments. I. Model complexity and software quality // *Computers & Geosciences.* 2003. № 29. P. 291–300.
 34. *Svishchev S.V., Kondrat'ev S.I., Konovalov S.K.* Regularities of seasonal variations in the content and distribution of oxygen in waters of the Sevastopol Bay // *Physical Oceanography.* 2011. № 21(4). P. 280–293.
 35. *Ullman W.J., Aller R.C.* Diffusion coefficients in near-shore marine sediments // *Limnol. Ocenogr.* 1982. № 27(3). P. 552–556.
 36. UNEP/IOC/IAEA. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. № 63. UNEP, 1995. 74 p.
 37. *Zhang J., Gilbert D., Gooday A.J. et al.* Natural and human-induced hypoxia and consequences for coastal areas: synthesis and future development // *Biogeosciences.* 2010. № 7. P. 1443–1467.

Oxygen and Sulfides in Bottom Sediments of the Coastal Sevastopol Region of Crimea

N. A. Orekhova, S. K. Konovalov

Spatial variations in the distribution and fluxes of dissolved oxygen and sulfide in bottom sediments of the Omega and Sevastopol Bays have been studied. Results of analysis reveal that dissolved oxygen and sulfide distributions in pore waters depend mostly on seasonal variations in oxygen concentrations in bottom waters, grain size and inventory of organic carbon in bottom sediments, as well as the iron content for the Sevastopol Bay. The oxygen flux at the bottom of the Sevastopol Bay is 20-times larger in winter-spring time comparing to the Omega Bay. Yet, anaerobic conditions in the Sevastopol Bay sediments are observed much closer to the bottom and anaerobic conditions have been seasonally developed in bottom waters.