

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Институт океанологии им. П.П. Ширшова

На правах рукописи
УДК 551.465

КОКРЯТСКАЯ Наталья Михайловна

**СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОСАДКАХ
БЕЛОГО МОРЯ И УСТЬЯ СЕВЕРНОЙ ДВИНЫ**

Специальность 25.00.28. - океанология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва
2004

Работа выполнена в лаборатории экоаналитических исследований Института экологических проблем Севера Уральского отделения РАН

Научный руководитель - доктор химических наук, профессор
Волков И.И.

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук
Е.А. Романкевич (ИО РАН)
кандидат геолого-минералогических наук
Ю.Н. Гурский (МГУ)

Ведущая организация:

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

Защита состоится «_____» _____ 2004 г. в _____ часов на заседании специализированного совета К002.239.01 по присуждению ученой степени кандидата наук в Институте океанологии им. П.П. Ширшова РАН по адресу: 117851, Москва, Нахимовский проспект, 36.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института океанологии РАН.

Автореферат разослан «_____» _____ 2004г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат географических наук

С.Г. Панфилова

Актуальность исследований

В настоящее время постоянно возрастает антропогенная нагрузка на территории Севера России, поэтому все большую актуальность приобретают исследования геохимии серы в компонентах водных экосистем Арктических морей, где в условиях низкой самоочищающей способности поведение серы не только является отражением диагенетического преобразования донных осадков, но также влияет на процессы, определяющие экологическое состояние водоемов.

Сера, являясь весьма реакционноспособным элементом, в зависимости от условий среды может образовывать соединения с различным уровнем восстановленности и, поэтому может считаться своеобразным индикатором окислительно-восстановительных процессов, протекающих в донных осадках. Ключевым процессом раннего диагенеза морских осадков является бактериальное восстановление сульфатов. Именно этот процесс обеспечивает основную анаэробную минерализацию органического вещества в осадках морей и океанов, приводит к формированию нового аутигенного комплекса железа, с которым сера тесно связана в процессах диагенеза, а также, являясь основным процессом диагенетической метаморфизации основного солевого состава иловых вод, способствует обогащению их биогенными элементами.

Как известно, сероводород, образующийся в результате сульфатредукции, трансформируется в ряд различных по устойчивости соединений восстановленной серы, в виде которых она захоранивается в донных осадках и выводится из глобального кругооборота. Основными формами, составляющими общую восстановленную серу осадков, являются сульфидная (кислоторастворимые сульфиды), элементная, пиритная и органическая (Остроумов, 1953). Микробиологические, геохимические и изотопные аспекты процесса сульфатредукции, его распространение и масштабы в морских осадках достаточно широко изучены (Волков, 1984). Однако крайне немногочисленны данные по распределению соединений восстановленной серы в осадках арктических морей и, в частности, Белого моря, где геохимические исследования касались главным образом распределения основных химических элементов и в некоторой мере форм железа и марганца, а работы по геохимии серы ограничены единичными станциями в Кандалакшском заливе.

Геохимия серы в донных отложениях пресных водоемов изучена недостаточно. Предполагается, что в реках в связи с их проточностью, насыщенностью вод кислородом вплоть до придонных слоев и низким содержанием сульфатов, роль бактериальной сульфатредукции незаметна. Для осадков пресных озер и водохранилищ имеется сравнительно большое количество данных по распространенности и численности сульфатредуцирующих бактерий, скорости процессов сульфатредукции, но лишь отдельные сведения о полном составе и

концентрациях соединений серы (Глобальный...цикл, 1983; Лазо, 1980). Однако известно, что на участках водоемов, подверженных сильному антропогенному загрязнению, интенсивность бактериального восстановления сульфатов может возрасти вплоть до появления в водной среде свободного сероводорода (Матвеев и др., 1990; Пименов и др., 1994; Романенко и др., 1990). Таким образом, изучение поведения серы в водной среде не только морских, но и пресных водоемов представляет интерес не только для геохимии, но и с точки зрения экологии.

Цель и задачи исследований

Целью настоящей работы является изучение поведения серы в окислительно-восстановительных биогеохимических процессах, протекающих в воде и донных осадках Белого моря и устья Северной Двины.

Для достижения этой цели в процессе исследования решались следующие задачи:

- Установить количественное содержание и изучить закономерности распределения соединений восстановленной серы в водах Белого моря и в поверхностных водах устья Северной Двины;
- Изучить пространственное и вертикальное распределение соединений восстановленной серы – производных бактериального сероводорода в донных отложениях устья Северной Двины, выявить факторы, влияющие на накопление восстановленной серы в речных осадках.
- Установить уровень содержания и закономерности распределения форм восстановленной серы и превращений реакционноспособного железа в осадках Белого моря, их трансформацию и перераспределение в ходе окислительно-восстановительных процессов раннего диагенеза осадков.

Научная новизна и практическое значение

Получены первые данные о распределении восстановленных соединений серы (сульфидов, элементной серы и тиосульфата) в водах Белого моря и устья Северной Двины, позволяющие предположить, что анаэробные процессы минерализации органического вещества начинаются уже в аэробных условиях кислородных вод. Условия благоприятные для жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий создаются в микронизах и на поверхности частиц свежего органического детрита. Установлено присутствие в водах устья Северной Двины низкомолекулярных метилсернистых соединений (метилмеркаптана, диметилсульфида и диметилдисульфида) в количествах значительно превышающих уровень их содержания в незагрязненных природных водах. Показано, что основным источником этих соединений в устье реки являются стоки производства сульфатной целлюлозы.

Проведено изучение закономерностей распределения соединений восстановленной серы – производных бактериального сероводорода, в донных осадках устья Северной Двины. Установлен относительно низкий уровень их накопления в речных осадках, обусловленный низким содержанием сульфатов в речных водах, а также преобладанием в торфянистых водах Северной Двины сильно метаморфизованного органического вещества лигнино-гумусовой природы малодоступного для микроорганизмов, участвующих в редокс-процессах. Показана значимость локального техногенного фактора, а именно влияние богатых органикой серосодержащих сточных вод сульфат-целлюлозных предприятий в формировании уровня концентраций восстановленной серы в поверхностном слое донных осадков устья реки.

Проведено изучение процессов раннего диагенеза донных осадков Белого моря. В результате проведенных исследований установлено, что в восстановительных процессах раннего диагенеза происходит перераспределение в осадках серы, железа и марганца, а также изменение форм реакционноспособного железа и форм восстановленной серы в ходе бактериальной сульфатредукции. Выявленные особенности формирования состава этих соединений предполагают незавершенность диагенетических процессов в исследованной толще осадков, вялое течение которых обусловлено присутствием в осадках большой доли аллохтонного трудноминерализуемого органического вещества, приносимого в море речным стоком с заболоченной дренируемой территории.

Данные, полученные в результате проведенных исследований, могут быть использованы для оценки экологического состояния экосистемы устья Северной Двины и Белого моря в настоящее время и как сравнительный материал при изменении антропогенной нагрузки на эти водоемы в будущем.

Защищаемые положения

Комплекс геохимических исследований позволил сформулировать следующие защищаемые положения:

- Анаэробные процессы минерализации органического вещества в водах Белого моря и устья Северной Двины протекают уже в аэробных условиях этих экосистем и обусловлены созданием условий, благоприятных для жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий, в микрониах и на поверхности свежего органического детрита.
- Присутствие в водах устьевой области Северной Двины низкомолекулярных метилсернистых соединений обусловлено их поступлением со сточными водами производства сульфатной целлюлозы.
- Специфика протекания процесса бактериальной сульфатредукции и низкий уровень накопления соединений восстановленной серы в осадках устья Северной Двины связаны с низким содержанием сульфатов, значительным

вкладом органического вещества лигнино-гумусовой природы и влиянием сброса стоков сульфат-целлюлозного производства.

- Особенности формирования состава восстановленной серы и форм реакционноспособного железа в толще глубоководных осадков Белого моря обусловлены незавершенностью диагенетических процессов и связаны с присутствием в составе органического вещества осадков большой доли аллохтонных трудноминерализуемых веществ, приносимых в море речным стоком с заболоченной территории водосбора.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались на международной конференции «Геодинамика и геоэкология» (г. Архангельск, ИЭПС УрО РАН, 1999); международной конференции «Поморье в Баренц-регионе на рубеже веков: экология, экономика, культура» (г. Архангельск, ИЭПС УрО РАН, 2000); международной конференции «Экология северных территорий России: проблемы, прогноз, ситуации, пути развития, решения» (г. Архангельск, ИЭПС УрО РАН, 2002); международном совещании «Взаимодействие суша-океан в Российской Арктике» (ЛОИРА) (г. Москва, 2002); XV международной школе по морской геологии «Геология морей и океанов» (г. Москва, 2003).

По теме диссертации опубликовано 15 научных работ.

Структура и объем диссертации

Структура диссертации отражает цели и задачи исследования. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы. Основной текст изложен на 160 страницах, включая 24 таблицы и 27 рисунков. Список литературы содержит 149 работ.

Благодарности

Автор благодарен своему научному руководителю И.И. Волкову, чье внимательное отношение и поддержка в большой степени способствовали написанию этой диссертации. Автор выражает признательность и благодарность за постоянную помощь и поддержку в работе заведующей лабораторией экоаналитических исследований ИЭПС УрО РАН А.Ф.Троянской, а также всем друзьям и коллегам, кто помогал на различных этапах выполнения работы. Автор благодарен В.А.Гриненко (ГЕОХИ) за выполненные определения изотопного состава серы. Особая благодарность выражается сотруднику Института океанологии им. П.П. Ширшова Т.П.Демидовой за ценные советы при постановке методик и обработке проб, за помощь и поддержку в исследованиях.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели и задачи исследований, сформулированы положения, выносимые на защиту; показана научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1. Литературный обзор

В главе представлен обзор литературы, в котором освещено состояние и изученность проблемы геохимии серы. Показана значимость процесса бактериального восстановления сульфатов в анаэробной минерализации органического вещества, формировании аутигенных минералов и диагенетической метаморфизации солевого состава иловых вод. Рассмотрены вопросы образования соединений восстановленной серы – производных бактериального сероводорода, факторы, влияющие на их трансформацию и накопление в современных донных осадках и водной среде морских и пресноводных водоемов. На основании анализа литературных данных показана роль бактериальной сульфатредукции в водоемах, подверженных антропогенному загрязнению, оценена экологическая значимость этого процесса. Кроме того, в главе представлена краткая характеристика изучаемых экосистем – Белого моря и устьевой области реки Северной Двины, характер и интенсивность антропогенной нагрузки на изучаемые экосистемы.

Глава 2. Материалы и методы исследований

Для исследований использованы вода и донные осадки, отобранные на различных участках акватории Белого моря во время экспедиционных работ на НИС «Акванавт – 2» (1997 г.), 49-го и 55-го рейсов НИС «Профессор Штокман» (2001 и 2003 гг.), а также в устье Северной Двины; включая ее дельтовые протоки, в период с 1994 по 2001 годы. Приведены карты-схемы расположения станций отбора проб воды и донных отложений, дано краткое литологическое описание отобранных осадков, приведены методики исследований.

Глава 3. Распределение соединений серы в водной среде

Получены данные по распределению соединений неорганической восстановленной серы в водах Белого моря, а также по их распространению в поверхностных водах устьевого участка Северной Двины. Показано, что в них повсеместно присутствуют в микроколичествах сульфиды (свободный сероводород, сульфидная сера растворенных полисульфидов и кислоторастворимых сульфидов), элементная сера (взвешенная и растворенная S^0 и элементная сера полисульфидов) и тиосульфат (в сумме с сульфитом).

Для вод Белого моря характерны сравнительно ровные концентрации неорганических соединений восстановленной серы, как по акватории моря, так и по его глубине – их сумма (ΣS) колеблется в интервале от 0,14 до 0,56 мкМ, оставаясь в среднем на уровне 0,38 мкМ. В сопоставлении с кислородными водами Балтийского и Черного морей, где содержание ΣS в среднем на порядок выше, воды Белого моря обеднены восстановленной неорганической серой.

Среди форм восстановленной серы в беломорских водах преобладают тиосульфаты, среднее содержание которых составляет 0,17 мкМ или почти 45% от суммы форм; элементная сера – вторая по вкладу в ΣS (0,12 мкМ или ~ 31%), а сульфидная присутствует обычно в подчиненных количествах (рис. 1а).

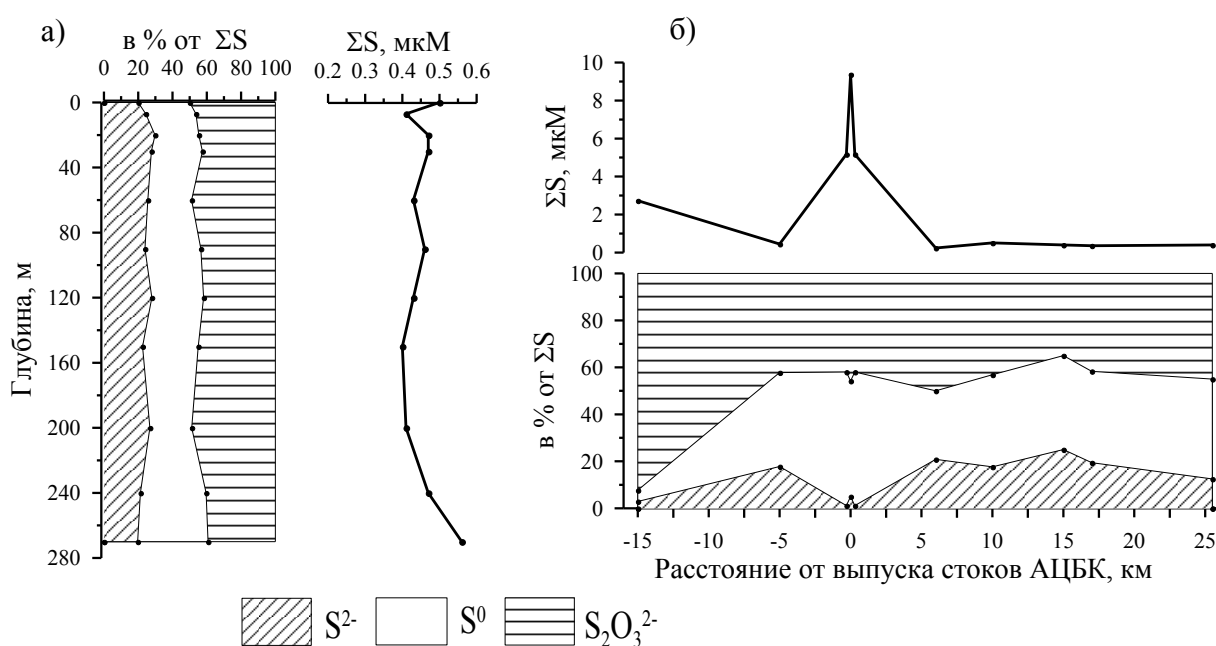


Рис. 1. Соотношение между формами и суммарное содержание неорганической восстановленной серы в водной среде: а) Белого моря (ст.4720); б) устья Северной Двины (за 0 принят выпуск биологически очищенных сточных вод Архангельского ЦБК)

В поверхностных водах Северной Двины концентрации неорганической восстановленной серы на участках, не испытывающих непосредственного техногенного влияния сопоставимы с ее (ΣS) содержанием в Белом море и не превышают в среднем 1 мкМ. Среди форм неорганической восстановленной серы в водах реки, как и в Белом море, преобладали тиосульфат и элементная сера (рис. 1б). Отмечено локальное повышение содержания ΣS около выпуска очищенных сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий (Архангельского и Соломбальского ЦБК), в стоках которых присутствует практически весь спектр соединений неорганической серы со степенью окисления от -6 до $+2$, образовавшихся в процессе производства целлюлозы сульфатным способом. Быстрое падение концентраций восстановленной

серы до фоновых значений при удалении от места выпуска стоков происходит в результате разбавления сточных вод массой речной воды, а также быстрых процессов химического и бактериального окисления соединений восстановленной серы в русловом стоке реки.

Роль разбавления сточных вод русловым потоком реки можно проследить на примере сульфатов. Так, несмотря на то, что концентрация сульфатов в водах рассеивающего выпуска Архангельского ЦБК более чем на порядок превышает их количество в речной воде, влияние этих вод на содержание сульфатов в водах основного русла реки (при больших расходах воды) практически незаметно. Напротив, воды протоки Кузнечихи, при значительно меньших объемах воды (6% от суммарного стока реки), практически до ее устья наследуют концентрации сульфатов сточных вод Соломбальского ЦБК, хотя содержание в них восстановленных соединений серы за счет процессов химического и микробиологического окисления достаточно быстро уменьшается.

Полученные данные позволяют предположить, что в кислородных водах (не содержащих свободного сероводорода) минерализация органического вещества в ходе его седиментации происходит в результате не только аэробных, но и анаэробных процессов. Условия для жизнедеятельности анаэробных восстанавливающих сульфат бактерий создаются на поверхности и в микронизах частиц органического детрита - наиболее свежего, доступного для микроорганизмов органического вещества. Таким образом, уже в ходе седиментации в кислородных водах создаются предпосылки для последующих анаэробных процессов в донных отложениях.

Кроме неорганических соединений в поверхностных водах устья Северной Двины проведены исследования по изучению распределения восстановленной серы, входящей в состав органических соединений. Показано, что в поверхностных водах устья реки присутствуют низкомолекулярные метилсернистые соединения, основными представителями которых являются метилмеркаптан (ММ) и диметилсульфид (ДМС), содержание которых составляло в среднем 0,07 мг/л и 0,01 мг/л соответственно, достигая в максимальных случаях 0,5 мг/л и более. Эпизодически в анализируемых водах обнаруживался диметилдисульфид (ДМДС). Выявленные количества этих соединений значительно превышали уровень, характерный для природных антропогенно ненагруженных вод, где их присутствие связано с жизнедеятельностью гидробионтов, главным образом зеленых водорослей, а содержание составляет десятки, очень редко сотни нг/л. В водах Северной Двины метилсернистые соединения обнаружены, главным образом, на участках, испытывающих непосредственное влияние сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий; здесь же были зафиксированы и наиболее высокие их содержания.

Поскольку значительные количества метилмеркаптана, диметилсульфида, диметилдисульфида образуются в процессе производства сульфатной целлюлозы, то, скорее всего, именно стоки ЦБК являются основным поставщиком восстановленной органической серы в воды устья Северной Двины.

Глава 4. Распределение соединений серы в донных осадках устья Северной Двины

В поверхностном слое прибрежных донных отложений (0-10 см) устья Северной Двины в течение десяти лет (пятикратный отбор) проводилось изучение распределения соединений восстановленной серы (сульфидной, элементной, пиритной и органической). Поверхностный слой русловых отложений реки характеризуется большой изменчивостью, связанной с сезонностью, погодными и межгодовыми колебаниями гидродинамического режима вод. Осадки, отобранные для анализа, в основном представляли собой серовато-коричневые илы с примесью алеврита и песка. Содержание органического углерода ($C_{орг}$) в зависимости от гранулометрического состава осадков колебалось в интервале от 0,03 до 23,6% при среднем значении 2,48 % (здесь и далее концентрации даны в расчете на сухой осадок). В общем, валовом содержании железа (среднее количество которого составляет 2,41%) была высока доля подвижной реакционноспособной части – более 50 % (22,4 – 100%) от $Fe_{вал}$, что в абсолютном выражении составляет 1,06 (0,11 – 6,88) в % на сухой осадок.

В результате проведенных исследований установлено повсеместное присутствие соединений восстановленной серы в поверхностном слое речных осадков. Общее количество восстановленной серы ($\sum S_{H_2S}$) оставалось относительно невысоким в течение всего периода наблюдений и преимущественно изменялось в интервале от 0,1 до 0,4 %. Количество $\sum S_{H_2S}$ определялось, главным образом, содержанием органической серы ($S_{орг}$), вклад которой в общее содержание соединений восстановленной серы составлял в среднем 50%, а коэффициент корреляции между $\sum S_{H_2S}$ и $S_{орг}$ равен 0,82 при $n = 106$. На долю пиритной серы приходилось в среднем около 30%, сульфидная (сера кислоторастворимых сульфидов) и элементная сера присутствовали примерно в равном количестве $\sim 10\%$ от $\sum S_{H_2S}$. Наблюдается относительное увеличение содержания $S_{пир}$ в осадках станции наиболее приближенной к мористому краю дельты (рис. 2).

Анализ данных, полученных за десятилетний период наблюдений, по распределению соединений серы в поверхностном слое речных осадков позволил выявить у левого берега реки зону относительно повышенных концентраций, как отдельных форм восстановленной серы, так ее общего содержания (рис. 2). Эта зона,

устойчивая в пространстве и времени, расположена в непосредственной близости от выпуска биологически очищенных сточных вод Архангельского ЦБК (АЦБК) и простирается не только вниз, но и под влиянием приливных явлений вверх по течению реки. Формирование подобной зоны может происходить под влиянием

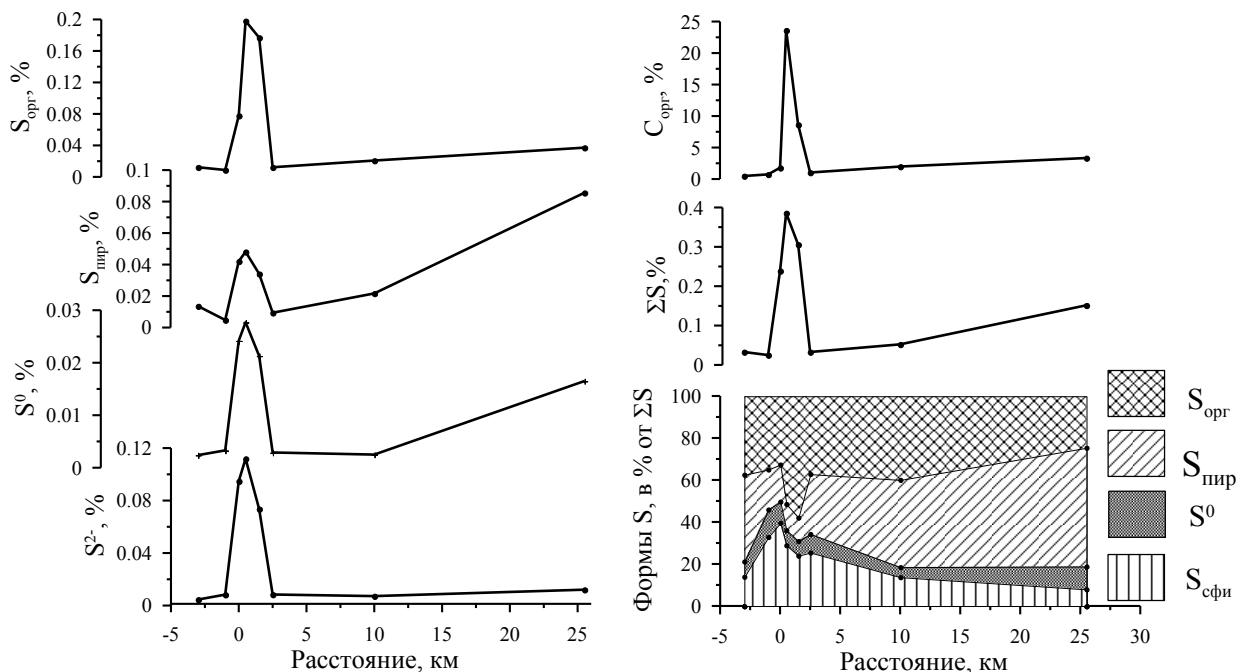


Рис. 2. Содержание и состав форм восстановленной серы и органического углерода в донных отложениях левого берега устья Северной Двины (за 0 принят выпуск биологически очищенных сточных вод Архангельского ЦБК)

нескольких факторов. Во-первых, возможна интенсификация самого процесса бактериальной сульфатредукции вследствие поступления в составе стоков лабильных органических соединений, более доступных для сульфатредуцирующих бактерий, чем природная речная органика. Также более интенсивному течению процесса может способствовать и повышение содержания сульфатов в речных водах, вследствие их поступления со сточными водами. Во-вторых, на уровень содержания $\sum S_{H_2S}$ «могут накладываться» соединения восстановленной серы серосодержащих сточных вод производства сульфатной целлюлозы: сульфидная сера, в том числе и в виде свободного сероводорода, и элементная сера (в основном сорбированная взвешенными веществами в процессе очистки стоков). Кроме того, в составе взвешенных веществ в водную среду поступает органическая сера, как составная часть аминокислот микроорганизмов «активного ила», применяющегося для очистки стоков.

Кроме того, в поверхностном слое донных осадков Северной Двины были обнаружены метилмеркаптан, диметисульфид и диметилдисульфид, причем аналитически значимые количества (более 2, 5 и 1 нг/г соответственно)

фиксируются на станциях, расположенных преимущественно в зоне непосредственного влияния сточных вод Архангельского ЦБК. Присутствие этих соединений в донных осадках является, скорее всего, следствием их поступления в реку со сточными водами. Образовавшись в процессе сульфатной варки, применяющейся на АЦБК для получения целлюлозы, метилсернистые соединения в ходе биологической очистки удаляются не полностью и со сточными водами попадают в природную среду. Хотя эти соединения химически неустойчивы, однако при условии постоянного поступления они могут сорбироваться донными отложениями. Так в месте глубинного выпуска очищенных стоков, несмотря на сильное течение и песчаный характер грунта, были обнаружены наиболее высокие (по сравнению с другими станциями) количества этих соединений: ММ – 35 мкг/г; ДМС – 53 мкг/г; ДМДС – 9 мкг/г сухого осадка.

В результате изучения распределения соединений восстановленной серы в вертикальном разрезе донных осадков левого берега устья Северной Двины установлено, что количество ΣS_{H_2S} оставалось относительно невысоким (0,1 – 0,3 %) и довольно стабильным в пределах исследованной глубины колонок (0,3- 0,9 м).

Содержание суммы форм восстановленной серы мало меняется по вертикали осадков. Формируясь в основном в поверхностном слое, оно наследуется подстилающими осадками (рис.3).

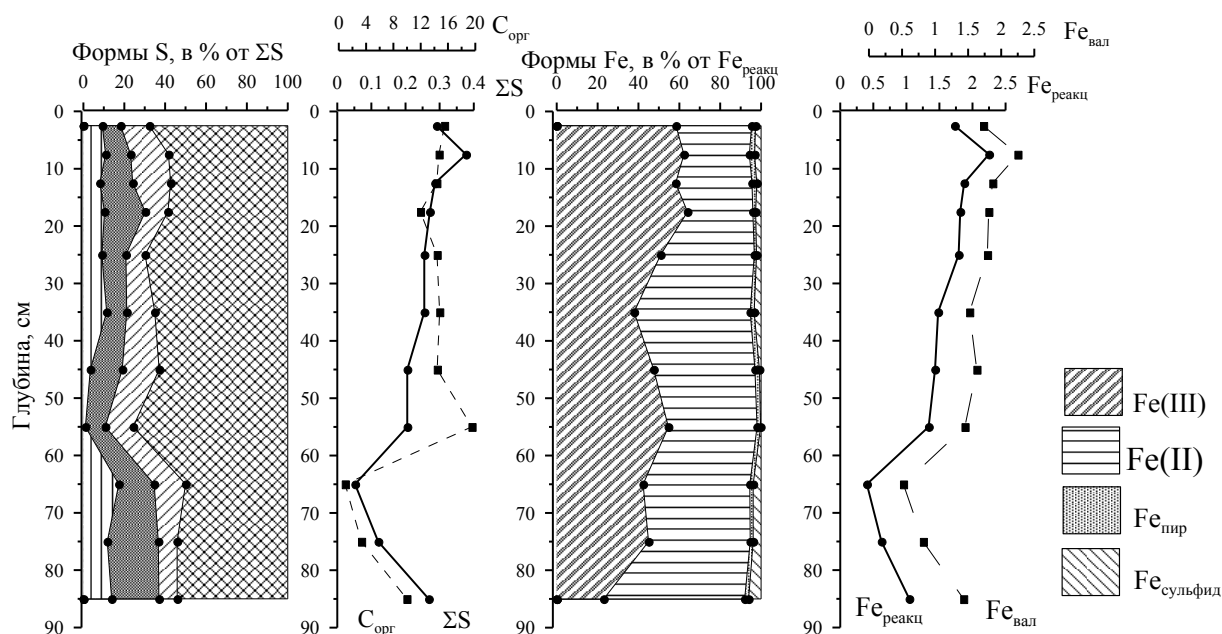


Рис. 3. Распределение ΣS_{H_2S} , железа, $C_{орг}$ и изменение состава ΣS_{H_2S} и $Fe_{реакц}$ в вертикальном разрезе осадков Северной Двины (обозначения для форм серы на рис. 2)

В отличие от морских осадков гумидной зоны соотношение между отдельными формами в составе ΣS_{H_2S} сдвинуты в сторону органической серы (в среднем около

46% от ΣS_{H_2S}), остальные формы присутствуют практически в равном соотношении (рис. 3). Значимость $S_{орг}$ в формировании величины ΣS_{H_2S} подчеркивает и высокий коэффициент корреляции между ними, равный 0,87 ($n=51$). Поскольку образование органических производных серы происходит при взаимодействии продуктов распада органического вещества с сульфидами и элементарной серой, между содержанием $C_{орг}$ и $S_{орг}$ проявилась хорошая взаимосвязь с коэффициентом корреляции r равным 0,80 при $n=51$ (рис.4а).

Установлена согласованность в изменении содержания ΣS_{H_2S} и $C_{орг}$ при углублении в толщу осадков (рис. 4б) с коэффициентом корреляции, равным 0,76 ($n=51$). Причем, его значение остается значимым и для осадков с высоким содержанием органического вещества (от 3 до 20%): $r = 0,66$ при $n = 23$. Это другое принципиальное отличие речных отложений от морских, в которых, за редким исключением, при концентрациях $C_{орг} > 3\%$ корреляция между ΣS_{H_2S} и $C_{орг}$ нарушается или исчезает полностью. Сохранение корреляции в речных отложениях объясняется тем, что основная форма восстановленной серы в них – органическая, а не пиритная, характерная для морских осадков. А, поскольку, как сказано выше взаимосвязь $S_{орг}$ и ΣS_{H_2S} оставалась хорошей ($r = 0,87$) для всего интервала концентраций $C_{орг}$ (0,67–20,21%), то сохранялась и корреляция между ΣS_{H_2S} и $C_{орг}$ при концентрациях последнего более 3%, хотя и с меньшим уровнем значимости ($r = 0,66$).

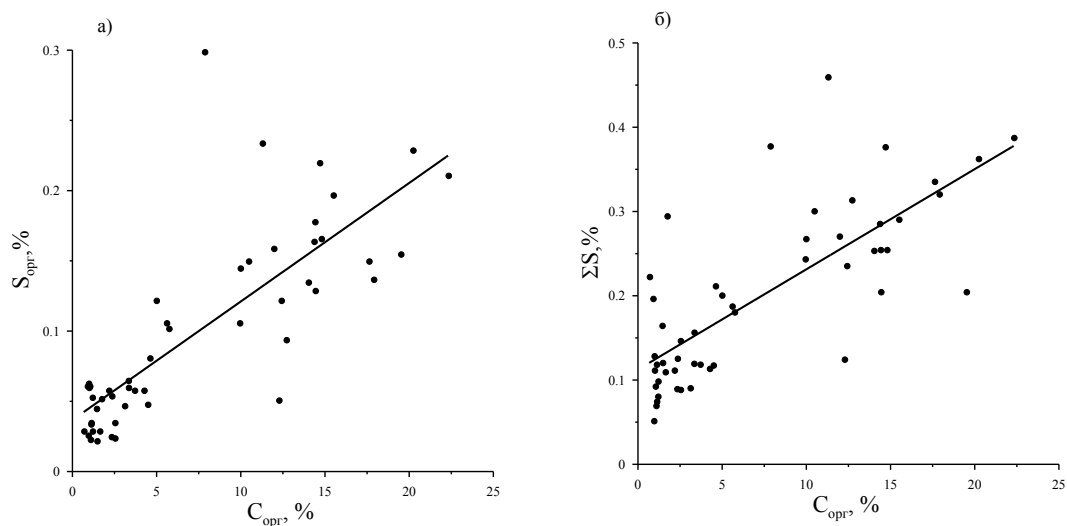


Рис.4. Взаимосвязь между содержанием $S_{орг}$, ΣS_{H_2S} и $C_{орг}$ в колонках донных отложений Северной Двины: а) $S_{орг} - C_{орг}$: $r = 0,80$, $n = 51$; б) $\Sigma S_{H_2S} - C_{орг}$: $r = 0,76$, $n = 51$

Анализ распределения форм реакционноспособного железа показал, что, как и в поверхностном слое, основу его составляют практически в равных соотношениях не связанное с серой двух- и трехвалентное железо, соотношение между которыми по мере углубления в осадок изменяется незакономерно. Роль сульфидных форм железа (моносουλфид и пирит) незначительна – не более 16% (в среднем около 7%). Этот

факт также принципиально отличает осадки пресных водоемов от морских, обогащенных органическим веществом, в которых преобладающим (50 % и более) в составе $Fe_{реакц}$ является сульфидное, главным образом пиритное железо.

Полученные невысокие значения содержания восстановленной серы в донных осадках устья Северной Двины свидетельствуют о низкой интенсивности в них процесса бактериальной редукции сульфатов. При высоких концентрациях органического вещества в речных осадках лишь незначительное его количество расходуется на восстановление сульфатов – величина отношения S/C в большинстве исследованных осадков близка к 0,03. Причиной этого, скорее всего, является не только низкая концентрация сульфатов в речных водах, но и другая, отличная от морской, природа основной массы органического вещества в воде и осадках пресных водоемов. В отличие от планктоногенного автохтонного ОВ в морской воде и осадках, в водах Северной Двины, дренирующей сильно заболоченную территорию, органическое вещество представлено, главным образом, аллохтонным трудноминерализуемым лигнинно-гумусовым комплексом, составляющим более 80% общего содержания органики. Это органическое вещество практически не участвует в процессах сульфатредукции, что и определяет невысокий уровень накопления восстановленной серы в исследованных осадках.

Установлены общие черты в накоплении и распределении по вертикали осадков соединений восстановленной серы для Северной Двины и другого пресноводного водоема - Рыбинского водохранилища. Это выражается, прежде всего, в преобладании органической серы над другими формами; близком уровне содержания в осадках сульфидных форм, а также в сходном характере распределения отдельных форм серы в составе ΣS_{H_2S} . Кроме того, в обоих случаях установлено сохранение взаимосвязи между ΣS_{H_2S} и $C_{орг}$ во всем диапазоне концентраций последнего (от 0,7 до 20 %). Проявившиеся различия связаны, вероятно, с особенностями антропогенного воздействия на эти водоемы. Для обоих водоемов характерен низкий уровень накопления сернистых соединений при одновременно высоком содержании в осадках органического вещества, что, вероятно, можно объяснить высокой степенью минерализации органики речных вод и, как следствие, недоступностью ее для сульфатредуцирующих бактерий.

Глава 5. Соединения серы в донных осадках Белого моря

В осадках Белого моря распределение соединений серы, форм реакционноспособного железа, валовые концентрации Al, Fe, Mn, P, $C_{орг}$, $CaCO_3$ и микроэлементов изучены на примере колонок 15 станций с глубинами 35-340 м. Для осадков трех станций получены данные по изотопному составу серы. Изученные

колонки представлены голоценовыми отложениями. Только на ст.4712 (Онежский залив) ниже 250 см материал колонок отнесен к ледниково-морским верхнеплейстоценовым отложениям. Отобранные осадки, представляли собой буровато-серые глинистые илы с различной примесью алеврита, содержали черные примазки гидротроилита по всей длине колонок и имели отчетливо выраженный окисленный слой ржаво-бурого цвета разной мощности (максимально до 5-8 см). Содержание органического вещества, выраженное через C_{org} , составляло в среднем 1,25% (0,21-2,37%) и заметно уменьшалось при погружении в толщу отложений – так на нижних горизонтах колонок (около 3м) его количество составляло 50-70% от исходного.

В результате проведенных исследований установлено присутствие во всей толще исследованных отложений соединений восстановленной серы – производных бактериального сероводорода. Кроме восстановленной в осадках присутствует и сульфатная сера, неизрасходованная в процессе сульфатредукции, валовое количество которой составляло в среднем 0,193% (0,021 – 0,423%) в расчете на сухое вещество и в значительной степени зависело от содержания в осадках влаги: $r = 0,80$ ($n=98$). При погружении в толщу отложений количество сульфатной серы уменьшалось и внизу колонок не превышало 30-40% по сравнению с содержанием на поверхности. По данным для иловых вод (Гурский, 2003) также отмечено уменьшение концентрации сульфатов по вертикали осадков, особенно для глубоководных частей моря. Изотопный состав серы сульфатов иловой воды по нашим данным на поверхности дна близок к «нормальному» морскому $\delta^{34}S +20\%$. В результате сульфатредукции в толще отложений количество сульфатов уменьшается, а изотопный состав серы утяжеляется до + 47,5 ‰.

Восстановленная сера представлена в осадках серой кислоторастворимых сульфидов (сульфидной), количество которой составляет в среднем 0,053 % (н.о. – 0,357%), элементной – 0,031 % (0,001 – 0,229%), пиритной – 0,070% (0,004-0,668%) и органической – 0,031% (сл. -0,238%). Последняя, в свою очередь, слагается из серы, связанной с гуминовыми – 0,024% (сл. - 0,238%) и битумными – 0,007% (н.о.-0,111%) соединениями.

Сульфидная сера (S^{2-}) практически полностью отсутствует в верхних окисленных горизонтах колонок и появляется в осадках по мере развития в них восстановительных условий. Наиболее значительно влияние сульфидной серы на величину ΣS_{H_2S} (коэффициент корреляции между ними равен 0,96 при $n=45$) в подстилающих поверхность горизонтах (до глубины 50см). При дальнейшем углублении в осадок поведение сульфидной серы для каждой станции индивидуально – она может быть или основной формой восстановленной серы в пределах всей длины

колонки, как, например, на ст. 4720 (55% от ΣS_{H_2S}), или лидирует лишь в пределах отдельных горизонтов осадков.

Элементная сера обнаруживается по всей исследованной толще беломорских осадков, начиная с поверхности, где в пределах первых 50 см она оказывает заметное влияние на величину общего содержания в осадках восстановленной серы – коэффициент корреляции между S^0 и ΣS_{H_2S} равен 0,61 (n=11) в поверхностных 5-6см колонок и 0,93 (n=45) в нижележащих слоях до глубины 0,5м. По мере дальнейшего углубления значение элементной серы в формировании уровня ΣS_{H_2S} становится несущественным.

Установлена достаточно хорошая взаимосвязь между содержанием элементной и сульфидной серы (рис. 5) с коэффициентом корреляции $r = 0,66$ (n=98), наличие которой, скорее всего, является следствием присутствия в осадках помимо гидротроилита другого кислоторастворимого сульфида железа – мельниковита (грейгита), имеющего в своем составе некоторый избыток серы (по отношению к стехиометрии FeS), выделяющийся при кислотном разложении в виде элементной серы. Таким образом, полученные данные по содержанию в осадках элементной серы являются суммой действительно элементной серы и серы, находящейся в составе грейгита.

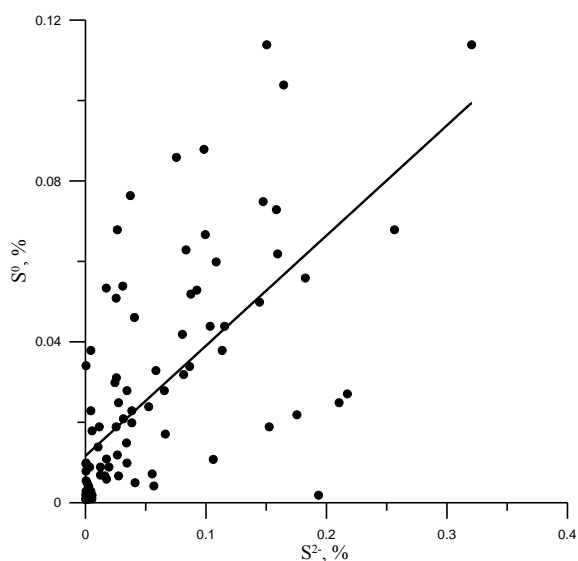


Рис. 5. Соотношение между содержанием элементной и сульфидной серой в осадках Белого моря: $r=0,66$ при $n=98$

Уровень концентраций пиритной серы формируется практически уже в первых сантиметрах осадков, где на ее долю приходится около 30 % от ΣS_{H_2S} . По мере углубления в толщу отложений величина $S_{\text{пирит}}$ или не испытывает заметных изменений, как на ст. 4720, или возрастает и по достижению некоторой глубины (различной для каждой станции, но не менее 50 см во всех случаях) $S_{\text{пирит}}$ начинает доминировать над другими формами восстановленной серы, определяя величину ΣS_{H_2S} .

Органическая сера играет ведущую роль в формировании величины ΣS_{H_2S} только в поверхностном слое осадков (0-6 см), где она составляет в среднем 60% от ΣS_{H_2S} , а коэффициент корреляции между ними равен 0,93 (n=31). Затем в пределах первых 10-15 см количество ее уменьшается и в дальнейшем меняется незначительно,

однако при этом ее относительное содержание в составе ΣS_{H_2S} уменьшается до 16 % за счет увеличения содержания в осадках других форм, главным образом, сульфидной и пиритной серы. В составе органической серы преобладает сера гуминовых соединений (в среднем 79 % от $S_{орг}$). Сера битумов присутствует преимущественно в поверхностных горизонтах осадков, здесь ее вклад в общее содержание органической серы поднимался в среднем до 40 % (в максимальных случаях до 87 %), в то время как в толще осадков она появляется эпизодически и существенного влияния на величину $S_{орг}$ не оказывает.

По мере углубления в осадок количество восстановленной серы (ΣS_{H_2S}) увеличивается и на нижних горизонтах колонок в 1,5-2,5 раза превышает ее содержание на поверхности. Одновременно меняется и соотношение между слагающими ΣS_{H_2S} формами. Так, если на поверхности ее величина определялась, главным образом, содержанием органической серы (рис.6), то в толще отложений ведущая роль принадлежит сульфидной и/или пиритной формам восстановленной серы. Элементарная сера чаще всего не оказывает заметного влияния на общее содержание восстановленной серы в осадках.

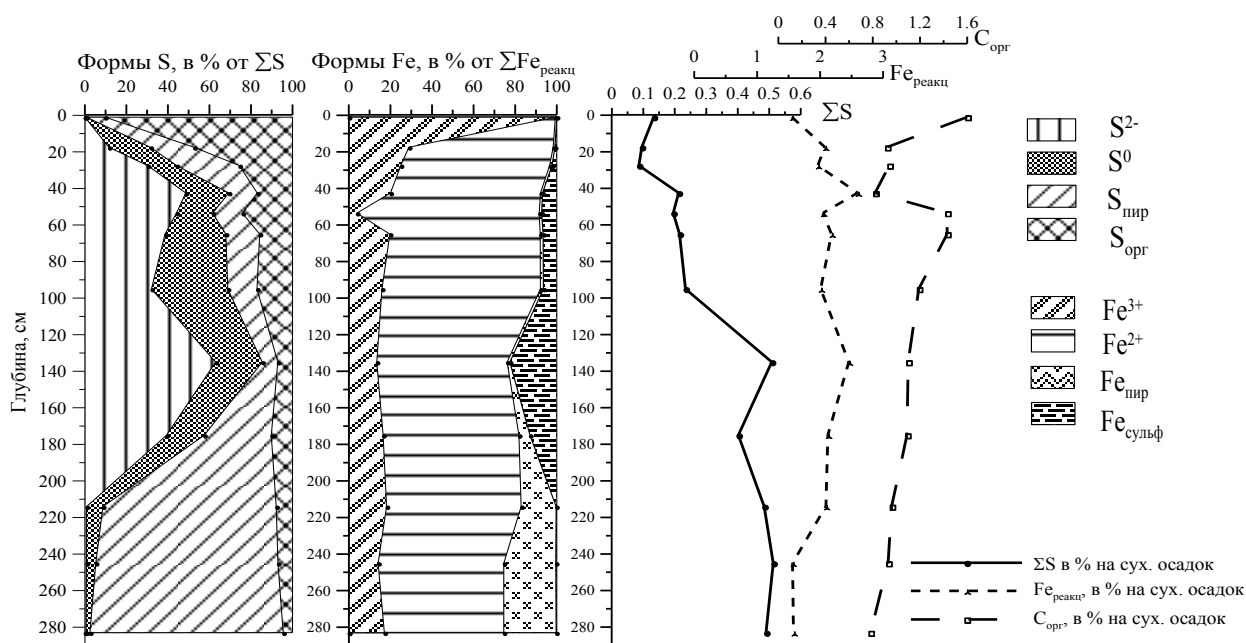


Рис. 6. Распределение ΣS_{H_2S} , $Fe_{реакц}$, $C_{орг}$ и изменение состава восстановленной серы и реакционноспособного железа в донных осадках Белого моря (ст. 4702)

Количество общей восстановленной серы в исследованных осадках ниже горизонтов относительной стабилизации содержания ΣS_{H_2S} составляло в среднем 0,28%, не превышая в максимальных случаях 0,71 %. Относительно низкий уровень накопления соединений восстановленной серы в глубоководных осадках Белого моря,

свидетельствующий о слабом развитии процесса сульфатредукции. Отсутствие взаимосвязи между ΣS_{H_2S} и $C_{орг}$ при достаточно высоком содержании последнего (~1,69 %), скорее всего, является следствием качественного состава органики беломорских осадков, а именно высокой доли в ее составе (до 50-85 %) трудноминерализуемых малодоступных для сульфатредуцирующих бактерий лигнинно-гумусовых соединений, выносимых в море реками с сильно заболоченной водосборной территории.

О низкой интенсивности процесса бактериальной сульфатредукции свидетельствуют и данные по изотопному составу сульфидной и пиритной форм серы. Изотопный состав сульфидной серы ($\delta^{34}S$) в пробах изученных осадков изменялся от -18,0 до -44,4 ‰, пиритной – от -9,5 до -46,0 ‰. В среднем изотопный состав сульфидной и пиритной серы практически совпадает: -34,2 ‰ и -33,7 ‰ соответственно. Высокая величина фактора фракционирования между сульфатом и сероводородом $\Delta^{34}S$, составляющая 50-60 ‰ – явное свидетельство низкой скорости сульфатредукции.

Установлено значительное содержание валового железа – в среднем 5,44 % (3,58 - 7,08 %) в исследованных осадках Белого моря. Реакционноспособное железо составляет в среднем 40 % его валового количества или 1,90 % (0,35 - 5,95 %) в расчете на сухой осадок. Величина соотношения реакционноспособного и валового железа наиболее велика в поверхностных горизонтах – в среднем 52 % от $Fe_{вал}$ (83 % в максимальном случае); в толще отложений колебания его значительно сужаются (13 – 46 %), а средняя величина остается на уровне 30 %. Высокое содержание $Fe_{реакц}$ обеспечивает высокую емкость осадков по отношению к образующемуся при сульфатредукции сероводороду и, кроме того, наряду с низкой интенсивностью этого процесса, не благоприятной для пиритизации осадков, создает предпосылки для накопления в беломорских осадках кислоторастворимых сульфидов железа.

В составе $Fe_{реакц}$ преобладают формы, не связанные с серой. Доля сульфидных форм несколько возрастает в толще отложений (рис.6), однако при этом она лишь в единичных случаях превышала 20% от $Fe_{реакц}$. В верхних окисленных горизонтах колонок $Fe_{реакц}$ представлено главным образом соединениями трехвалентного железа, интервал концентраций которого составляет 1,38 – 4,97 %, а доля в составе $Fe_{реакц}$ приближается практически к 100% (не ниже 90 %). По мере развития восстановительных условий количество Fe^{+3} уменьшается, однако в подстилающих поверхность горизонтах оно вновь увеличивается. Подобный подповерхностный максимум в распределении Fe^{+3} обычно формируется на барьере, где происходит окисление мигрирующего к поверхности из восстановленных осадков двухвалентного железа.

К закономерности, свойственной осадкам всех станций, относится уменьшение содержания Fe^{+3} вниз по колонке с одновременным увеличением количества Fe^{+2} , лидирующая роль которого среди форм реакционноспособного железа сохраняется в пределах исследованной толщи отложений. Уже на первых 50 см восстанавливается 70-80 % реакционноспособного трехвалентного железа (величина отношения Fe^{+2}/Fe^{+3} при этом увеличивается с 0,11 до 3,30). В дальнейшем по мере углубления в толщу отложений уровень содержания Fe^{+3} , хотя и имеет слабо выраженную тенденцию к уменьшению, но и на нижних горизонтах его количество остается все еще достаточно высоким – 13,5 % от $Fe_{реакц.}$

Значительный интерес представляет распределение в осадках марганца, валовое содержание которого в исследованных беломорских осадках значительно превышает его кларковые количества и составляет в среднем 0,67 % (0,01 - 5,48 %). Наибольшие количества – в среднем около 4,0 % фиксируются в первых сантиметрах окисленных горизонтов, затем по мере развития восстановленных условий содержание Mn скачкообразно уменьшается на 90-95% по сравнению с поверхностью, однако и на нижних горизонтах все еще остается очень высоким – в среднем 0,25 % (0,01 - 1,37 %). Можно отметить более высокое содержание Mn не только на поверхности осадков, но и в их толще (0,1-3,5 м) для более глубоководных станций (290 м) – соответственно 5,21-5,48 % и 0,80-0,82 %, по сравнению с 1,48 % и 0,06 % для станции, расположенной на глубине 107 м. Таким образом, можно предположить, что глубоководная котловина Белого моря является своеобразной ловушкой для марганца, поступающего в составе речной мелкодисперсной взвеси. Кроме того, концентрации этого геохимически активного элемента способствуют и многократные циклы его переосаждения в ходе диагенеза и миграции в иловых водах, что требует дополнительного расхода органического вещества.

Общие выводы

Проведенные исследования вод и донных отложений Белого моря и устья Северной Двины позволяют сделать следующие выводы:

1. Установлено присутствие и изучены закономерности распределения восстановленных неорганических соединений серы (сульфидов, элементной серы и тиосульфата) в кислородных водах Белого моря и устья Северной Двины. По уровню концентраций воды Белого моря в сравнении с кислородными водами Балтийского и Черного морей обеднены восстановленной серой ($< 0,5$ мкМ). В поверхностных водах Северной Двины её концентрации локально повышены в местах выпуска стоков целлюлозно-бумажных комбинатов, при удалении от которых количества восстановленной серы уменьшаются до «фоновых»

значений ($\sim 1\text{мкМ}$), характерных для руслового стока реки. Преобладающими формами неорганической восстановленной серы в исследованных водах, как Белого моря, так и Северной Двины являются тиосульфат и элементная сера. Результаты этих исследований позволяют заключить, что уже в ходе седиментации в воде кислородных бассейнов наряду с аэробными микроорганизмами в минерализации органического вещества принимают участие анаэробные бактерии, благоприятные условия, для жизнедеятельности которых, создаются на поверхности и в микронишах частиц свежего органического детрита.

2. В поверхностных водах устья Северной Двины установлено присутствие органических производных восстановленной серы: метилмеркаптана, диметилсульфида и диметилдисульфида. Обнаруженные количества этих соединений значительно превышали уровень, характерный для природных незагрязненных вод. Наиболее вероятным источником низкомолекулярных метилсернистых соединений в водах реки являются сточные воды целлюлозно-бумажных предприятий, где эти соединения образуются в процессе производства сульфатной целлюлозы.
3. Проведены исследования по изучению количественного содержания и распределения соединений восстановленной серы – производных бактериального сероводорода в донных осадках устья Северной Двины. Установлено, что количество этих соединений, как в поверхностном слое осадков, так и в пределах исследованной их толщи (до 1м) оставалось относительно невысоким (0,1- 0,4 % в расчете на сухой осадок) и довольно стабильным на всех горизонтах колонок. Содержание и состав восстановленных форм серы формируется в поверхностном слое и далее наследуется осадками в ходе захоронения. В отличие от морских осадков гумидной зоны соотношение между отдельными формами в составе $\sum S_{H_2S}$ сдвинуто в сторону органической серы ($\sim 50\%$ $\sum S_{H_2S}$). Другой отличительной чертой речных осадков является преобладание в составе реакционноспособного железа двух- и трехвалентных форм, не связанных с серой; на долю сульфидов (железо моносульфида и пирита) приходится в среднем около 10 % от $Fe_{\text{реакц}}$.
4. Количество восстановленной серы в осадках связано с содержанием в них органического вещества, характер накопления которого определяется, главным образом, особенностями гидродинамики вод устьевого участка Северной Двины, гранулометрическим составом осадков и интенсивностью поступления органики из антропогенных источников. Между содержаниями $S_{\text{орг}}$, $\sum S_{H_2S}$ и $C_{\text{орг}}$ установлена хорошо выраженная взаимосвязь в широком интервале

концентраций органического вещества. Наиболее вероятной причиной относительно низкого уровня накопления восстановленной серы в осадках устья реки является не только низкое содержание сульфатов в речных водах, но и преобладание в составе органического вещества речных вод, поступающих с заболоченной водосборной территории, гуминовых соединений, малодоступных для микроорганизмов, участвующих в редокс-процессах.

5. Полученные данные достаточно убедительно свидетельствуют о значительном, но локальном влиянии антропогенного фактора, в частности стоков сульфат-целлюлозных предприятий, на характер пространственного распределения восстановленной серы в воде и осадках Северной Двины.
6. Проведено изучение количественного содержания и закономерностей распределения соединений восстановленной серы в донных осадках Белого моря. Установлен относительно низкий уровень среднего суммарного содержания этих соединений – 0,28 % в расчете на сухой осадок. По мере углубления в толщу осадков содержание $\sum S_{H_2S}$ увеличивается и достигает относительной стабилизации на глубинах 30-70см от поверхности дна. Происходит это, главным образом, за счет возрастания количества сульфидной и пиритной серы, суммарное содержание которых составляет не менее 70% от $\sum S_{H_2S}$. Влияние органической серы, доминирующей в поверхностных горизонтах, вниз по колонке уменьшается и в толще осадков на ее долю приходится около 16% от $\sum S_{H_2S}$. Корреляция между содержанием $C_{орг}$ и $\sum S_{H_2S}$ выражена слабо.
7. Установлено высокое содержание реакционноспособного железа в беломорских осадках, что обеспечивает их высокую емкость по отношению к образующемуся при сульфатредукции сероводороду. В верхних окисленных горизонтах колонок основной формой реакционноспособного железа (90% и более от $Fe_{реакц}$) является Fe^{+3} . В пределах верхнего 20-30-сантиметрового слоя восстанавливается 70 – 80 % трехвалентного реакционноспособного железа, однако, содержание его даже на нижних горизонтах колонок (~ 2,5 - 3,5 м) остается все еще довольно значительным и составляет около 15 % от $Fe_{реакц}$. Основу $Fe_{реакц}$ в толще осадков составляет несulfидное двухвалентное железо. Роль сульфидных форм железа в составе реакционноспособного невелика и не поднимается выше 20 % от $Fe_{реакц}$. Характерной чертой глубоководных осадков Белого моря является сравнительно высокое содержание марганца не только в поверхностных горизонтах, но и в толще отложений.
8. По ряду геохимических показателей (относительно слабое накопление восстановленной серы, состав форм реакционноспособного железа, высокое содержание марганца в толще восстановленных илов) осадки Белого моря,

особенно в глубоководной части, демонстрируют признаки незавершенного диагенеза, что объясняется низкой скоростью бактериальных процессов, в том числе и сульфатредукции. При сопоставимых концентрациях органического вещества это отличает Белое море от других морских бассейнов. Низкая интенсивность окислительно-восстановительных процессов в осадках обусловлена присутствием большой доли аллохтонного трудноминерализуемого органического веществ в их составе. Дополнительным фактором может быть заметный расход лабильной части органического вещества на процессы диагенетического редокс-цикла марганца (отчасти железа) в верхнем слое осадков.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Кокрятская Н.М., Троянская А.Ф. Соединения восстановленной серы в водной среде приустьевой части реки Северная Двина // Лесной журнал, 1999. №5-6. С.87-96.
2. Кокрятская Н.М., Виноградова Е.Л. Окислительно-восстановительные процессы диагенеза и перераспределение элементов в осадках Белого моря // Матер. межд. конференции «Геодинамика и геоэкология». Архангельск: ИЭПС УрО РАН, 1999. С.167-168.
3. Кокрятская Н.М., Троянская А.Ф., Богданович Л.М., Мурзина Т.С. Соединения серы в поверхностном слое донных отложений устьевой области реки Северной Двины // Матер. межд. конф. «Геодинамика и геоэкология». Архангельск: ИЭПС УрО РАН, 1999. С.168-171.
4. Кокрятская Н.М., Троянская А.Ф., Ивахнова Р.Б. Соединения серы в поверхностном слое донных отложений Двинского залива Белого моря // Матер. межд. конф. «Геодинамика и геоэкология». Архангельск: ИЭПС УрО РАН, 1999. С.171-173.
5. Кокрятская Н.М., Троянская А.Ф., Волков И.И. Соединения серы в поверхностном слое донных отложений устьевой участка Северной Двины // Водные ресурсы, 2000. Т.27, №6. С.710-717.
6. Кокрятская Н.М., Волков И.И., Троянская А.Ф., Ивахнова Р.Б. Соединения серы в донных отложениях центральной котловины бассейна Белого моря // Север: экология. Екатеринбург, 2000. С.82-90.
7. Кокрятская Н.М. Распределение соединений серы в ходе окислительно-восстановительных процессов диагенеза донных осадков устьевой области Северной Двины // Матер. межд. конф. «Поморье в Баренц-регионе на рубеже

- веков: экология, экономика, культура». Архангельск: ИЭПС УрО РАН, 2000. С.114-115.
8. Мурзина Т.С., Кокрятская Н.М., Ивахнова Р.Б. Распределение органического углерода и азота в донных отложениях левого берега устья Северной Двины // Матер. межд. молодежного экологического форума стран Баренц-региона. Архангельск: ИЭПС УрО РАН, 2001. С.189-191.
 9. Кокрятская Н.М., Троянская А.Ф., Мелешко А.Л. Межгодовая изменчивость распределения соединений серы в поверхностном слое осадков в устье Северной Двины // Матер. межд. конф. «Экология северных территорий России, проблемы, прогноз, ситуации, пути развития, решения». Архангельск: ИЭПС УрО РАН, 2002. Т.2. С.413-416.
 10. Kokryatskaya N., Troyanskaya A. «Reduced sulfur compounds in the surface sediments of the Northern Dvina» // Матер. межд. совещания «Взаимодействие суша-океан в Российской Арктике» (ЛОИРА). Москва, 2002. С.53-55.
 11. Волков И.И., Демидова Т.П., Кокрятская Н.М. Соединения восстановленной неорганической серы в водах Балтийского и бассейна Белого морей // Актуальные проблемы океанологии. М.: Наука, 2003. С.461-675.
 12. Кокрятская Н.М., Волков И.И., Демидова Т.П., Мурзина Т.С. Соединения серы и реакционноспособное железо в донных осадках устья Северной Двины // Актуальные проблемы океанологии. М.: Наука, 2003. С.475-494.
 13. Кокрятская Н.М., Волков И.И., Демидова Т.П., Мурзина Т.С. Соединения серы в донных осадках пресных водоемов (устье Северной Двины и Рыбинское водохранилище) // Литология и полезные ископаемые, 2003. №6. С.647-659.
 14. Волков И.И., Кокрятская Н.М., Розанов А.Г., Гриненко В.А., Демидова Т.П. Окислительно-восстановительные процессы раннего диагенеза осадков Белого моря // Мат-лы XV международной научной школы по морской геологии «Геология морей и океанов», Москва: ГЕОС, 2003г. Т.2. С.159-160.
 15. Волков И.И., Кокрятская Н.М. Соединения восстановленной неорганической серы в водах Белого моря и устья Северной Двины // Водные ресурсы, 2004. Т.31. С.461-468.

Сдано в произв. 24.03.2004. Подписано в печать 24.03.2004.
Формат 60 x 84 / 16. Бумага писчая. Гарнитура Таймс. Усл.печ.л.1,25.
Уч. - изд.л.1,0. Заказ № 57. Тираж 130 экз.

Отпечатано в типографии Архангельского
государственного технического университета.

163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17