

УДК 551.465

**БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ЦИКЛА СЕРЫ НА РАННИХ СТАДИЯХ
ДИАГЕНЕЗА ОСАДКОВ НА ПРОФИЛЕ РЕКА ЕНИСЕЙ-КАРСКОЕ МОРЕ**© 1994 г. А.Ю. Леин*, Ю.М. Миллер**, Б.Б. Намсараев**, Г.А. Павлова***,
Н.В. Пименов**, И.И. Русанов**, А.С. Саввичев**, М.В. Иванов*** *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва*** *Институт микробиологии РАН, Москва**** *Институт океанологии им. П.П. Шириова РАН, Москва*

Поступила в редакцию 16.03.94 г.

На профиле река Енисей - Карское море исследовались процессы раннего диагенеза осадков, включающие определение основного солевого состава иловых вод, содержания различных соединений серы, их изотопного состава, а также скорости сульфатредукции. Интенсивность процесса сульфатредукции в осадках профиля различается на порядок. В дельтовых отложениях и в северной части профиля она максимальна (до 1.5 мкг S/кг сут) и сопоставима с интенсивностью процесса сульфатредукции в мелководных осадках Северного моря. В отложениях устьевого взморья, претерпевших перемыв, перенос и другие преобразования наблюдаются меньшие скорости бактериального восстановления сульфатов (0.03-0.06 мкг S/кг сут). В осадках продуцируется 24×10^6 т/год восстановленной серы, из которой захороняется лишь 0.5×10^6 т (2%). Ежегодный расход органического углерода на процесс сульфатредукции в устьевой зоне р. Енисей составляет 17.6×10^6 т.

Комплексные биогеохимические исследования круговорота серы в осадках морей и океанов проводятся сотрудниками ГЕОХИ, ИНМИ и ИО РАН, начиная с 1973 г. За это время получены количественные оценки потоков основных серных соединений в осадках различных геоморфологических зон Тихого, Индийского и Атлантического океанов [Ivanov & Freney, 1983].

В Арктических морях, включая Карское море, такие исследования не проводились. Вместе с тем, известно, что в процессах диагенетического преобразования осадков реакции серного цикла играют ключевую роль. Это, в первую очередь, процессы деструкции ОВ и восстановление сульфат-иона морской воды, с образованием H_2S и других восстановленных соединений серы. Реакции цикла серы тесным образом связаны с реакциями цикла углерода. Установлено, что на процессы восстановления сульфата только на ранних стадиях диагенеза морских осадков неарктических водоемов расходуется в среднем 14% от количества $C_{орг}$, поступающего в сферу восстановительных реакций цикла серы. Разложение ОВ при бактериальной сульфатредукции сопровождается образованием CO_2 , который может расходоваться на процессы карбонато- и

метанообразования, а также поступать в наддонную воду. Кроме этого, результаты исследования реакций цикла серы важно учитывать при создании моделей процессов осаждения тяжелых металлов из морских и иловых вод.

Следует отметить, что в Арктических шельфовых морях за счет особых физико-химических условий, создаваемых речными пресными водами, в воде и мощных осадочных толщах могут происходить активные процессы газообразования, в первую очередь CH_4 и H_2S . Из-за малых глубин часть этих газов может поступать в атмосферу и оказывать существенное влияние на глобальный климат Земли. Таким образом, при изучении Арктических морей необходима количественная оценка потоков различных соединений серы и углерода.

Цель работы - получение количественных оценок скорости биогеохимических процессов на ранних стадиях диагенеза голоценовых осадков Карского моря.

В статье Намсараева с соавторами, помещенной в этом же номере журнала «Океанология», приводятся полученные впервые для этого района океана количественные оценки скорости процесса метаноокисления.

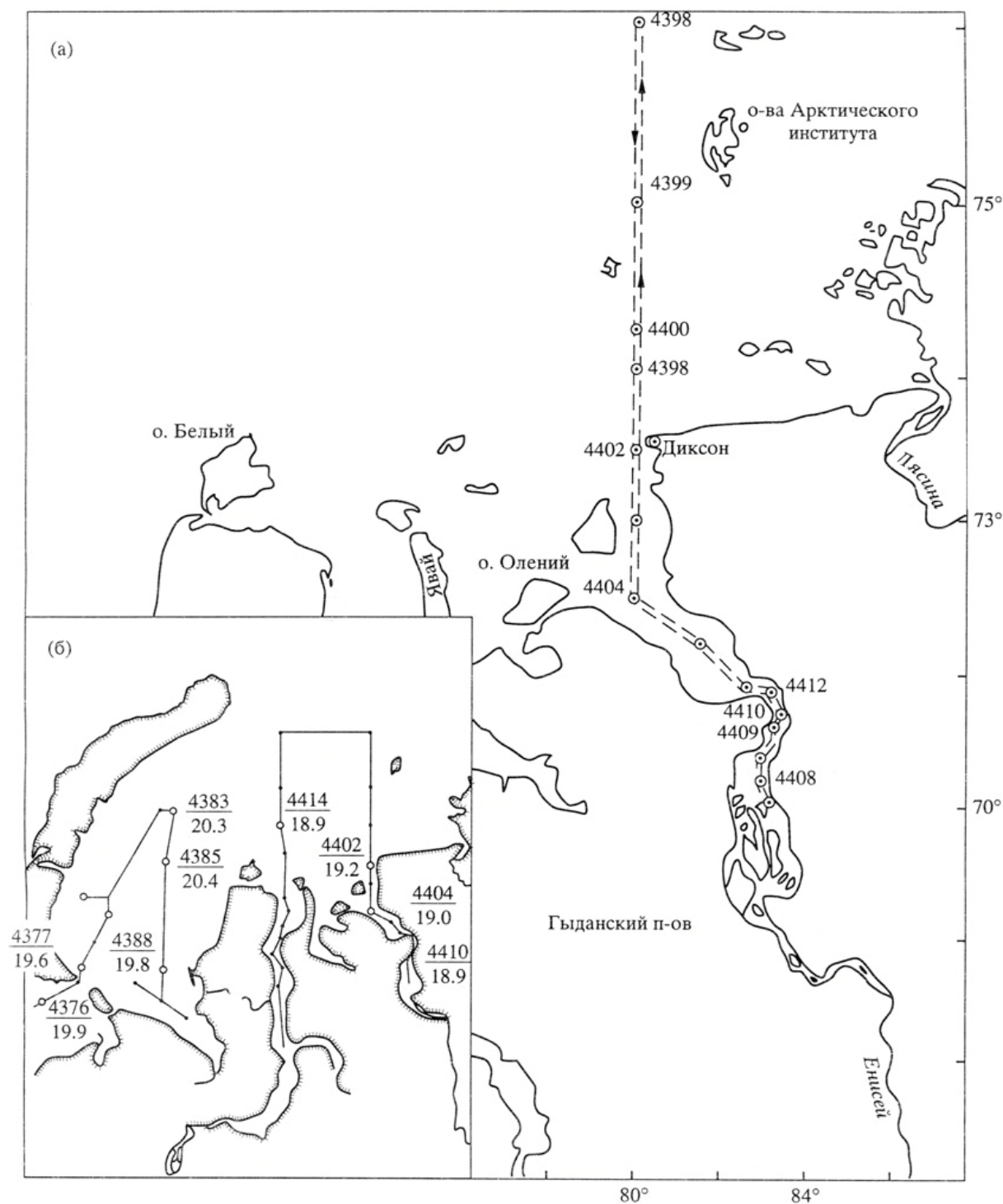


Рис. 1. (а) – схема отбора проб на разрезе река Енисей–Карское море, (б) – распределение значений $\delta^{34}\text{S}$ серы сульфат-иона в поверхностном горизонте Карского моря. В числителе № станции, в знаменателе – значение $\delta^{34}\text{S}$ серы сульфат-иона.

В данной статье излагаются результаты исследования процессов раннего диагенеза осадков, включающие определение основного солевого состава иловых вод, содержания различных соединений серы, их изотопного состава и скорости процесса сульфатредукции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материал для исследования получен в августе-сентябре 1993 г. во время 49-го рейса НИС «Дмитрий Менделеев».

Карта размещения станций отбора проб приведена на рис. 1а. Пробы илов отбирали дночерпателем «Океан», коробчатым

пробоотборником, трубкой Ниемисте и геологической ударной трубкой.

Иловые воды отжимали из целых монолитов осадков с помощью пневмопресса ИНМИ-2. Отжим проводили в предварительно продутые инертным газом колбы. Время отжима составляло 1-6 ч при давлении до 10 атм. Прессформы и проводящие линии пресса выполнены из некорродирующих инертных материалов. Иловые воды анализировали по методикам, описанным в работе О.В. Шишкиной [1972]. Концентрацию сульфатов измеряли на ионном хроматографе "Biotronik".

Определение содержания серы восстановленных соединений проводили в стационарной лаборатории ИНМИ РАН из влажных осадков, хранившихся при температуре 1-4°C в стеклянных трубках, закрытых без доступа воздуха. Для выделения и количественного анализа серы различных форм использовали методики, описанные в работах [Волков и Жабина, 1980; Жабина, 1985].

Изотопный состав серы. Для изотопного масс-спектрометрического анализа серу переводили в виде SO₂ в стеклянные ампулы по методикам, подробно описанным ранее [Гриненко, 1962; Носик и Заозерная, 1977]. Изотопный анализ SO₂ проводили на масс-спектрометре МИ-1201В с системой напуска газа CHN-3. Точность определений ±0.2‰.

Скорость процесса сульфатредукции измеряли радиоизотопным методом [Иванов и др., 1976]. Пробы ила отбирали в стеклянные трубки диаметром 1 см и длиной 10 см. После введения шприцом 0.2 мл раствора Na₂³⁵SO₄ с общей активностью 3 мкКю пробы инкубировали при температуре 1-4°C в течение 24-30 ч и затем фиксировали 10-25%-ным раствором ацетата кадмия. Дальнейшую обработку образцов осуществляли по ранее описанной методике [Иванов и др., 1976].

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА РАБОТ

Район отбора проб осадков представляет собой: I - дельтовую часть р. Енисей (станции 4409, 4410, 4412); II - эстуарий или залив (ст. 4404); III - зону смешения речных и морских вод (ст. 4402 расположена у северной границы этой зоны); IV - морские осадки зоны размыва (станции 4400, 4399, 4398).

По гидрохимии вод большая часть исследованного района (I-III) представляет собой устьевое взморье с глубинами 14-37 м. Границы устьевого взморья определяются соленостью, щелочностью, концентрацией Si и

O₂ [Романкевич и др., 1982]. Известно, что в районах устьевого взморья значительное количество кислорода морских вод расходуется на окисление взвешенного материала стока, в том числе органических соединений материкового генезиса. В связи с этим в придонных слоях воды на устьевых взморьях летом обычно наблюдается устойчивый дефицит кислорода (15-20%), который существенно влияет на окислительно-восстановительный потенциал поверхностных осадочных отложений.

Воды Карского моря, как и других арктических морей, обогащены свободной углекислотой, что делает их агрессивными по отношению к карбонатам.

В Карском море отмечена сравнительно невысокая первичная продукция ОВ. Биомасса фитопланктона в вегетационный период оценивается в среднем величиной 0.6 г/м³ [Романкевич и др., 1982].

Вещественный состав изученных отложений Карского моря определяется поступлением осадочного материала со стоком р. Енисей и в результате абразии берегов. Это, в основном, терригенные, слабокарбонатные (менее 10% CaCO₃) осадки с неоднородным гранулометрическим составом от песчано-гравийных и галечных до тонкодисперсных пелитовых илов. Последние характерны для эстуария р. Енисей (ст. 4404), где они переслаиваются с алеврито-пелитовыми и мелкоалевритовыми отложениями.

В дельтовой части р. Енисей преобладают пелитово-алевритовые и песчано-алевритовые осадки с хорошо окатанной галькой (станции 4409-4412).

У северной границы зоны смешения речных и морских вод на ст. 4402, по описанию М.А. Левитана, трубкой был вскрыт разрез черных аллохтонных речных песков и алевритов, отложенных в прибрежно-морских условиях, ниже которых (интервал 30-50 см) залегают серые алевритовые отложения с сильным запахом сероводорода и новообразованиями кристаллокарбонатов («карбогидратов» по описанию М.А. Левитана).

В районе ст. 4402 наблюдалось наибольшее скопление и видовое разнообразие *Bivalvia*.

Морские отложения (станции 4400-4398) представлены переслаивающимися песками и алевритами, биотурбированными на всю вскрытую мощность. На поверхности этих отложений встречены Fe-Mn конкреции, диаметром до 14 см и фрагменты раковин бивальвий. Цвет поверхностных осадков (гор. 0-3 см) коричневый и буровато-

Таблица 1. Геохимические параметры, интенсивность процесса сульфатредукции и продукция H₂S (в верхних 0 - 10 см) осадках Карского моря

Район, координаты	Прибор, станция	Глубина, м	Горизонт, см	Eh, мV	SO ₄ ²⁻ , г/л	δ ³⁴ S, ‰	Интенсивность SO ₄ ²⁻ редукции, мкг S/кг в сутки			Продукция H ₂ S, мг S/м ² сут
							HS ⁻ S ₀ + S _{орг} + S _{пир}	S _{общ}		
71°20 с.ш. 83°12 в.д. р. Енисей	4408 Дч	17	0 - 2 3 - 5	146	0.30 0.28	- -	0.3 -	0.7 -	1.0 -	-
71°20 с.ш. 82°57 в.д. Дельта р. Енисей	4409 Дч	14	0 - 1 2 - 7 7 - 15	221 106	0.33 0.30 0.30	- - -	1.1 3.3 14.0	4.3 12.9 195	5.4 16.2 209	7.24
71°36 с.ш. 83°19 в.д. Дельта р. Енисей	4410 Дч КП	32	0 - 2 2 - 5 5 - 10 10 - 20 40 - 50	101 46 -24 -39 -14	1.04 0.96 1.02 0.51 0.26	18.8 20.0 20.0 31.0 25.4	145 279 788 4.4 56	94 417 729 6.4 62	239 696 1507 11.0 118	101
71°49 с.ш. 83°53 в.д. Дельта р. Енисей	4412 Дч	14	0 - 1 2 - 5 5 - 8	231 266 266	1.21 1.16 0.63	- - -	13.9 6.3 2.7	6.3 48 14.3	20.2 54 17	3.04
72°30 с.ш. 80°00 в.д. Эстуарий	4404 Дч КП	14	0 - 1 2 - 5 8 - 12 20 - 30 40 - 50 50 - 60 70 - 80 90 - 100	461 76 - -39 -14 -10 -94 -104	1.23 1.08 1.00 0.55 0.45 0.33 0.32 0.32	19.0 22.3 - - 41.3 - 45.8 63.7	24.4 15.1 36.6 28.8 1.6 0.9 2.1 748	13.2 9.8 8.1 6.5 2.9 8.1 5.6 2.4	37.6 25 44.7 35.3 4.5 9.0 7.7 750	3.38
73°30 с.ш. 79°59 в.д. Зона смешения речных и морских вод	4402 Дч КП	37	0 - 1 2 - 5 6 - 10 20 - 30 40 - 50 60 - 70 120 - 130	222 46 -9 -94 -144 -174 -204	1.57 1.47 1.64 1.44 1.34 1.14 0.87	- 19.2 18.5 21.5 26.1 25.8 -	16.8 23.5 1.7 5.2 4.4 1.2 1.4	17.9 39.7 46.6 3.1 3.3 3.5 0.3	33.7 63.2 48.3 8.3 7.7 4.7 1.7	5.21
74°14 с.ш. 79°58 в.д. Море	4400 Дч	35	0 - 10 2 - 5	241 89	1.97 2.33	- -	177 425	22.0 61.4	199 486	-
74°59 с.ш. 80°00 в.д. Море	4399 Дч	40	1 - 3 3 - 10	64 9	1.62 1.25	- -	10.4 5.2	81.0 96.0	91.4 101	9.81
76°00 с.ш. 80°00 в.д. Море	4398	55	прид. 0 - 1 1 - 5 5 - 10	224 64 36	2.5 1.92 2.54 0.98	- - - -	266 413 4.6 1.9	12.3 4.4 45.6 32.3	278 417 50.2 34.2	7.89

коричневый, меняющийся на серый, темно-серый или оливково-черный с углублением в толщу ила.

Скорость осадконакопления в пределах енисейского мелководья по данным разных авторов колеблется от 3-10 до 30-100 см в

1000 лет [Романкевич и др., 1982]. Возраст вскрытых осадков голоценовый.

Содержание С_{орг} в осадках Карского моря редко опускается ниже 1% [Романкевич и др., 1982]. В приустьевом районе и особенно в Енисейском заливе содержание С_{орг} достигает 3% (определения Л. Деминой, ИО РАН).

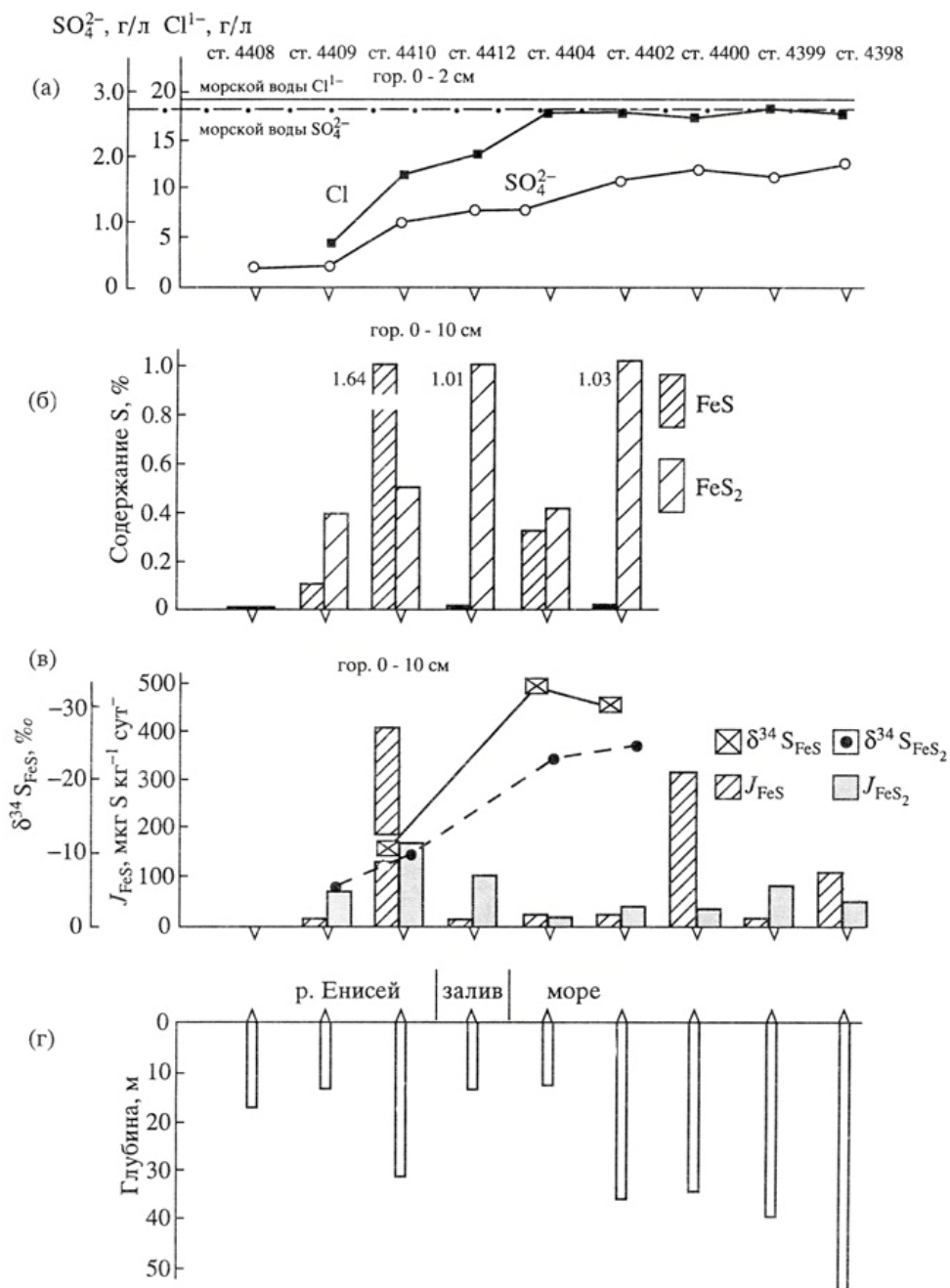


Рис. 2. Некоторые геохимические параметры поверхностных осадков на профиле дельта реки Енисей–Карское море: а – распределение концентрации Cl^- и SO_4^{2-} в горизонте 0 - 2 см осадков; б – содержание моносльфидной и дисульфидной серы в осадках 0 - 10 см; в – интенсивность образования моносльфидной серы и ее изотопный состав; г – глубина станций.

В колонках илов наблюдаются обильные газовыделения, газовая фаза содержит высокие концентрации CH_4 и CO_2 [Намсараев и др., 1994].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

1. Окислительно-восстановительный потенциал (E_h , мВ) осадков

Поверхностные коричневого цвета осадки всех изученных станций имеют положительные значения E_h , варьирующие от +461 до +101 мВ

(табл. 1). Глубже развиваются восстановительные процессы, изменяющие величину E_h от положительных до отрицательных значений. Толщина этого переходного слоя редко превышает 5-10 см (табл. 1). С углублением в толщу илов значения E_h существенно изменяются, достигая на ст. 4402 и 4404 величин -200 мВ и -100 мВ соответственно (табл. 1).

Таким образом, дефицит кислорода в придонных водах, о котором упоминалось ранее, и активные восстановительные процессы

Таблица 2. Химический состав иловых вод*

№ станции	Горизонт, см	Cl ⁻ , г/л	SO ₄ ²⁻ /Cl	Alk, мг-экв/л	NH ₄ ⁺ , мг/л	Ca ²⁺ , мг-экв/л	Mg ²⁺ , мг-экв/л
4398	0 - 1	18.67	0.103	3.53	0.25	20.5	104
	2 - 5	18.99	0.134	4.01	0.30	20.6	105
	5 - 12	19.70	0.050	3.76	0.47	–	–
4399	3 - 10	17.93	0.070	2.69	0.40	19.5	97
4400	0 - 1	16.57	0.119	2.82	3.25	18.6	91
	2 - 5	17.21	0.135	2.98	4.75	18.9	98
4402	0 - 1	17.76	0.088	3.39	0.61	–	–
	2 - 5	17.89	0.082	3.59	0.75	19.3	96
	6 - 10	18.00	0.091	4.27	5.25	23.1	88
	20 - 30	18.03	0.080	8.29	4.50	19.6	98
	40 - 50	18.03	0.074	11.11	6.38	23.1	89
4404	60 - 70	18.17	0.063	15.25	10.00	23.3	86
	130 - 140	18.12	0.048	24.35	16.27	20.0	85
	0 - 1	16.32	0.075	5.64	3.85	21.3	84
	2 - 10	15.30	0.070	7.35	0.87	19.3	75
	40 - 50	14.89	0.030	25.89	2.00	18.6	71
	50 - 60	14.93	0.022	31.96	2.50	13.8	68
	70 - 80	14.92	0.021	28.50	2.63	17.7	70
4412	90 - 100	14.56	0.022	34.61	2.50	15.6	67
	0 - 2	13.73	0.088	2.49	0.89	19.3	67
	2 - 5	13.73	0.084	2.28	1.88	19.7	69
4410	5 - 10	10.19	0.062	2.00	2.90	16.4	49
	0 - 2	11.85	0.088	1.76	1.00	17.4	58
	2 - 5	12.33	0.078	1.97	2.08	19.3	61
4409	5 - 10	11.19	0.091	2.75	3.70	19.6	55
	10 - 20	7.02	0.073	24.48	13.16	15.7	31
	40 - 50	6.57	0.040	14.80	10.00	14.5	26
4409	0 - 1	4.17	0.079	1.84	1.38	11.8	18
	7 - 10	3.94	0.076	1.52	3.50	15.0	17

* Определения проводились Г.А. Павловой, ИО РАН.

в осадках, обуславливают очень небольшую (менее 10 см) мощность окисленного слоя илов.

2. Основной солевой состав иловых вод

Основной солевой состав иловых вод дает представление об особенностях придонных вод и о степени диагенетического преобразования осадка. В исследуемом районе основной солевой состав иловых вод изучается впервые (табл. 2). В литературе имеются лишь сведения о концентрации форм азота, минерального фосфора, Fe и Mn в иловых водах осадков юго-западной части моря, между о. Новая Земля и полуостровом Ямал [Павлова, 1982; 1989].

В иловых водах поверхностных горизонтов (0-2 см) осадков наблюдается закономерное увеличение концентрации иона Cl⁻ от устья р. Енисей по направлению к открытому морю (табл. 2, рис. 2а). В этом же направлении растет концентрация сульфат-иона: от 0.33 г/л

(ст. 4409) до 1.92 г/л на севере района (табл. 1, рис. 2а). Ни в одной из изученных станций содержание Cl⁻ и SO₄²⁻ в поверхностном слое осадков не достигает величин, характерных для иловых вод типичных морских бассейнов (рис. 2а). Это объясняется влиянием стока пресных вод р. Енисей. Таким образом, иловые воды поверхностного горизонта илов наследуют хлорность и концентрацию сульфатов придонных вод, для которых характерен изменяющийся гидрохимический режим. Подобная же тенденция увеличения концентрации от дельты р. Енисей к открытому морю наблюдается для Mg²⁺. Для Ca²⁺ эта закономерность менее выражена, поскольку воды р. Енисей относятся к гидрокарбонатному классу, что сказывается на повышении концентрации Ca в воде Карского моря и отражается на составе иловых вод (табл. 2).

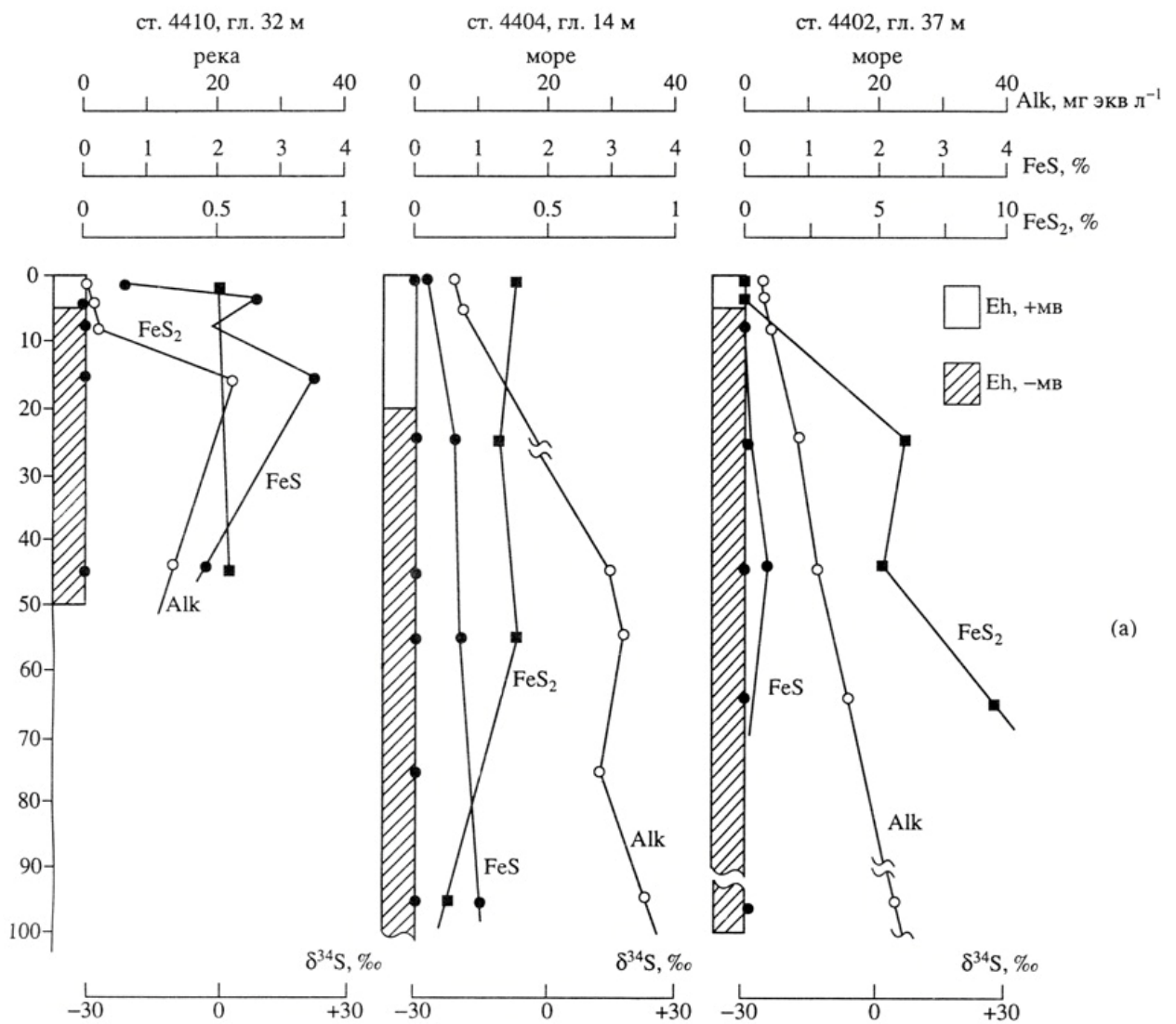


Рис. 3. Распределение величины общей щелочности, содержания форм серы (а) и их изотопного состава (б) по колонкам илов.

Концентрация NH_4^+ и значения величины общей щелочности (Alk) в поверхностных горизонтах (0-2 см) осадков дельты (ст. 4409, 4410) ниже, а в осадках устьевом взморья выше, чем в морских отложениях нормально аэрируемых неарктических бассейнов (табл. 2). Это указывает на активные восстановительные процессы в отложениях бассейна.

В толще илов в северной части района работ изменение солевого состава удалось проследить лишь на глубине 12 см (табл. 2), поэтому судить о метаморфизме иловых вод в этом районе не приходится.

По мере продвижения на юг в колонках наблюдается отчетливое падение содержания Cl^- с глубиной (табл. 2). Такой ход вертикального изменения концентрации хлора не противоречит палеогеографическим данным о солёности бассейна, хотя в небольшой

степени может быть нарушен под влиянием диффузионных процессов.

Известно, что процессы диагенеза в иловых водах по колонке осадков оказывают наибольшее влияние на концентрации SO_4^{2-} , Ca^{2+} и величину общей щелочности. В колонках осадков устьевом взморья (ст. 4404, 4410) иловые воды по вертикали существенно изменяются (табл. 1, 2). В них с глубиной уменьшается концентрация SO_4^{2-} и растёт величина общей щелочности (рис. 3а). Изменяются также концентрации катионов - Mg^{2+} и Ca^{2+} (табл. 2).

Иловые воды колонки ст. 4402 по распределению компонентов солевого состава имеют ряд особенностей. Главные из них - присутствие H_2S с горизонта 20-30 см, а также значительное повышение концентрации NH_4^+ и величины общей щелочности на фоне слабого убывания концентрации сульфатов (табл. 1, 2, рис. 3а). Содержание Ca^{2+} мало изменяется по

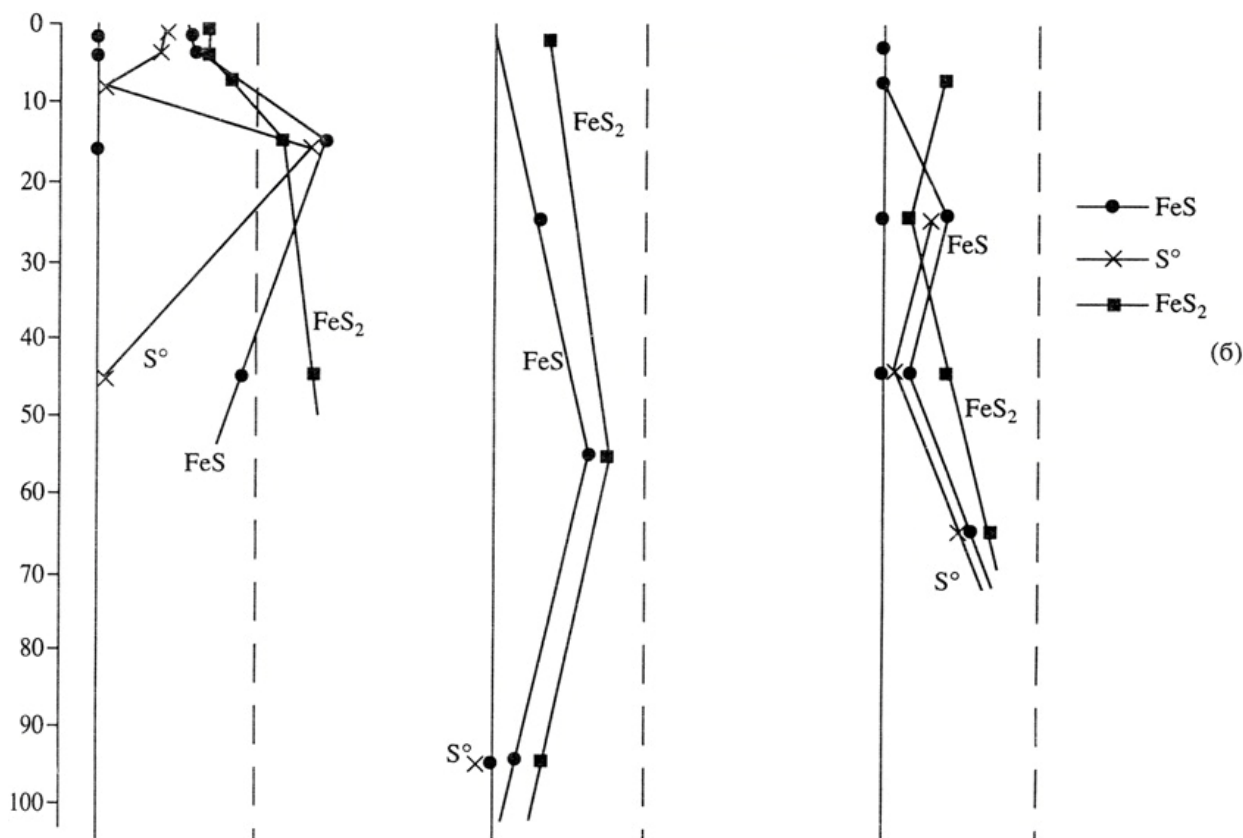


Рис. 3. Продолжение

вертикали и сохраняется высоким - до 23.3 мг-экв/л по сравнению с нормальным морским 20.6 мг-экв/л.

Таким образом, иловые воды изменяются, но степень их метаморфизма различна. Она усиливается в непосредственной близости от реки и затухает при переходе от осадков устьевого взморья к морским. Иловые воды в колонках станции 4410, 4404 и 4402, где солевой состав определяется в первую очередь процессами диагенеза, отличаются от морской воды и имеют сходство с хлоридно-щелочными водами.

3. Содержание различных соединений форм серы в осадках и их изотопный состав

Сульфат-ион (SO_4^{2-}). Изменение концентрации сульфатов рассмотрено ранее (табл. 1, 2, рис. 2а). В этом разделе приводятся результаты изотопного анализа серы растворенного сульфата в поверхностных осадках (рис. 1б), а также в вертикальных колонках осадков станций 4410, 4404 и 4402 (рис. 3б). Величина $\delta^{34}\text{S}$ сульфатной серы верхних 0-1 см горизонтов осадков несколько увеличивается в направлении от устьевого взморья ($\delta^{34}\text{S} = 18.8\%$) к открытому морю ($\delta^{34}\text{S} = 19.2\%$), оставаясь меньшей по

сравнению с сульфатами поверхностных илов западных районов Карского моря, где значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфатов колеблются от 19.6 до 20.5‰ (рис. 1б). В поверхностном горизонте ст. 4414 на разрезе р. Обь-море (рис. 1б) сульфат-ион также обеднен тяжелым изотопом ($\delta^{34}\text{S} = 18.9\%$). Известно, что речные сульфаты содержат меньше изотопа ^{34}S , чем морские. Поэтому из полученных данных следует, что восточная зона Карского моря испытывает большее влияние пресных речных вод р. Енисей и р. Обь по сравнению с западными районами, при этом активного перемешивания вод в бассейне в целом не происходит.

В колонке дельтовых илов заметное потребление сульфатов начинается с горизонта 10-20 см (ст. 4410), что приводит к существенному утяжелению изотопного состава остаточного сульфата уже в верхней 0.5-метровой осадочной толще (табл. 1). В колонке илов южной части устьевого взморья (ст. 4404) также наблюдается уменьшение концентрации SO_4^{2-} -иона с параллельным значительным утяжелением изотопного состава серы до 63.7‰ (табл. 1). Наконец, для колонки илов ст. 4402 характерно небольшое уменьшение концентрации сульфат-иона, сопровождающееся заметным, но не столь

высоким, как на ст. 4404 повышением значений $\delta^{34}\text{S}$ сульфатной серы - до 26.1‰ (табл. 1). Таким образом, в колонках иловых отложений устьевого взморья уже в подповерхностных горизонтах осадков (2-5 см; 10-20 см) происходит потребление сульфата и его изотопное утяжеление, что является четким геохимическим доказательством активности процесса бактериальной сульфатредукции, поскольку именно при бактериальном восстановлении сульфатов происходит фракционирование изотопов и обогащение остаточных сульфатов иловых вод изотопом ^{34}S . В колонке илов ст. 4402, потребление сульфата фиксируется с горизонта 20-30 см, подстилающего аллохтонные речные пески, в которых концентрация и изотопный состав сульфатов не изменяются по сравнению с придонной водой.

Распределение концентрации сульфат-иона и значений $\delta^{34}\text{S}$ сульфатной серы в подповерхностных слоях осадков ст. 4402 свидетельствует о протекающем в илах, наряду с восстановительными реакциями, процессе окисления H_2S с новообразованием изотопно облегченного сульфата (табл. 1, горизонт 6-10 см). Следовательно, в изученных осадках происходят активные биогеохимические процессы цикла серы: от потребления SO_4^{2-} до новообразования изотопно-легких сульфатов при окислении бактериального сероводорода на окислительно-восстановительном геохимическом барьере.

Восстановленные соединения серы. Во всех исследованных колонках пиритная и моносulfидная сера присутствуют уже в горизонте 0-10 см (рис. 2б). Сера пирита обнаружена на всех станциях. Ее содержание варьирует от 0.4 до 1.03% в разных участках профиля. В неравномерно-грубозернистых илах динамически активной зоны устьевого взморья зафиксированы достаточно высокие концентрации пиритной серы. В отличие от пиритной, моносulfидная сера в значительных количествах присутствует только в осадках пониженных участков рельефа дна (ст. 4410) и в относительно однородных и плотных алевритово-пелитовых илах ст. 4404 (рис. 2б). Из приведенного материала следует, что процессы восстановления сульфата с образованием пиритной и моносulfидной серы идут как в окисленных, так и в слабовосстановленных осадках, начиная с горизонта 0-10 см (рис. 2б).

Распределение восстановленных соединений серы по вертикальным колонкам неравномерное (рис. 3а), что связано, в первую

очередь, с вещественным составом илов. В дельтовых отложениях ст. 4410 до горизонта 10-20 см происходит нарастание содержания пиритной и моносulfидной форм серы с преобладанием последней. Ниже горизонта 10-20 см продолжается увеличение содержания пиритной серы, а количество FeS уменьшается. В осадках эстуарии (ст. 4404) содержание моносulfидной серы заметно меньше, а распределение обоих восстановленных соединений равномерное по колонке (рис. 3а). В колонке илов ст. 4402, с переотложенным верхним слоем речных песков, моносulfидная сера присутствует в небольших количествах в слое 40-50 см. Пиритная сера появляется в значительных количествах, начиная с горизонта 20-30 см, подстилающего аллохтонные пески. «Ураганные» концентрации пиритной серы (5-7% сухого веса) пока не находят определенного объяснения.

Таблица 3. Величины интенсивности сульфатредукции в верхних (0 - 10 см) горизонтах морских осадков ([11], с добавлениями)

Место отбора проб	Интенсивность, мг S/кг сут
Осадки литорали и мелководных заливов	
Литораль Баренцева моря	9.0 - 24.3
Литораль Северного моря	4.9 - 10.6
Мелководные осадки Северного моря	1.2 - 2.5
Мелководные осадки Лимфьорда	2.9 - 4.9
Эстуарий реки Конго	0.1 - 3.3
Осадки внутриконтинентальных морей	
Балтийское море	1.30
Азовское море	1.80
Шельф Черного моря	1.66
Глубоководная часть Черного моря	0.65
Осадки окраинных морей	
Калифорнийский залив	0.05
Осадки океана	
Шельф Мексики	0.043
Континентальный склон Мексики	0.011
Глубоководные осадки океанов	0.001
Осадки Карского моря	
Дельта реки Енисей, ст. 4409, 4410, 4412	0.02 - 1.50
Устьевое взморье, ст. 4404, 4402	0.03 - 0.06
Морские, ст. 4398, 4399, 4400	0.03 - 0.49

Таким образом, в осадках изученного района происходит накопление восстановленных соединений серы на всю их вскрытую мощность (до 1.3 м), независимо от распресненности и активности гидродинамического режима приустьевой зоны, от температуры придонной воды (меняющейся

от +9.6°C на юге до -1.15°C на севере), от окислительно-восстановительных условий и глубины бассейна.

Изотопный состав пиритной серы в поверхностных горизонтах осадков (0-10 см) варьирует в широком диапазоне величин $\delta^{34}\text{S}$ до -8.4‰ в дельте до -22.9‰ в северной части профиля (рис. 2в). Подобная же тенденция характерна для изменения изотопного состава моносulfидной серы (рис. 2в). Такая закономерность определяется изотопным составом восстанавливаемого сульфата. Речной сульфат в дельтовых илах обогащен легким изотопом ^{32}S . Содержание изотопно-легкого речного сульфата в придонной воде исследуемого района уменьшается, естественно, в направлении от реки к открытому морю. Поэтому в осадках станций, удаленных от дельты, изотопный состав сульфидов близок к обычному для морских илов. В илах дельтовой ст. 4410 сверху вниз в интервале 0-20 см наблюдается закономерное изотопное утяжеление пиритной и моносulfидной серы, параллельное с падением концентрации сульфатов (рис. 3б, табл. 1). Осадки горизонта 40-50 см, судя по всем геохимическим параметрам, являются инородными по отношению к вышележащей осадочной толще. Это отражается и на изотопном составе моносulfидной, элементной (рис. 3б) и сульфатной серы (табл. 1). «Нормальное» распределение значений $\delta^{34}\text{S}$ восстановленной серы наблюдается в отложениях ст. 4404 до горизонта 90-100 см (рис. 3б). Подстилающие их отложения также кажутся инородными. При этом профиль распределения концентрации и значений $\delta^{34}\text{S}$ динамически активного сульфат-иона успевает «выровняться». Неоднородность текстуры осадков колонки ст. 4404 в интервале 50-255 см объясняется, вероятно, сносом речных илов с низкими концентрациями сульфата, что привело к образованию очень тяжелых по изотопному составу остаточных сульфатов со значением $\delta^{34}\text{S} = 63.7\text{‰}$ (табл. 1).

На распределение значений $\delta^{34}\text{S}$ пиритной серы по колонке ст. 4402 оказала влияние двухслойность толщи изученных илов: речные аллювиальные пески наверху и подстилающие их отложенные *in situ* алевритовые осадки. В нижнем слое 30-60 см наблюдается обогащение восстановленных соединений серы, согласующееся с убыванием и утяжелением сульфат-иона (рис. 3б, табл. 1). Геохимическим подтверждением «инородности» верхнего слоя песков является изотопный состав органической серы. Значения $\delta^{34}\text{S}$ органической

серы в слое 0-10 см варьируют от 3.2‰ до -1.0‰. Известно, что органическая сера фитопланктона наследует изотопный состав сульфат-иона воды, в котором обитает фитопланктон. Следовательно, органическая сера и вмещающая ее пачка илов образовалась в условиях пресных континентальных изотопно-легких ($\delta^{34}\text{S}$ сульфата = 3.5‰) вод. Органическая сера в горизонтах 20-60 см имеет близкий к морскому сульфату изотопный состав: $\delta^{34}\text{S} = 15\text{-}16\text{‰}$.

Таким образом, изотопный состав восстановленных соединений серы в осадках изученного профиля обусловлен вариациями в изотопном составе исходного сульфат-иона придонных и иловых вод, а также очень активными гидродинамическими условиями, нарушающими нормальный седиментационный процесс, а, следовательно, и диагенез осадков.

4. Скорость процессов сульфатредукции

Максимальные скорости современного процесса бактериальной сульфатредукции обнаружены в относительно однородных поверхностных (0-10 см) осадках котловинной части дельты (ст. 4410) и морской станции 4400 на севере изученного района (табл. 1, рис. 2в). В колонках илов скорость процесса сульфатредукции обычно нарастает сверху вниз от поверхностных окисленных слоев к границе аэробных и анаэробных условий, где она максимальна (табл. 1). Ниже этой границы интенсивность процесса падает на один - два порядка величин, в случае отсутствия нарушений в седиментации осадков. В литологически неоднородных колонках величины скорости процесса сульфатредукции оказываются сильно завышенными в «инородных» слоях. Так в слое 90-100 см ст. 4404 наблюдается неожиданно высокая интенсивность восстановления сульфатов (табл. 1), совпадающая с аномальной величиной $\delta^{34}\text{S}$ восстановленных соединений серы, о которых сообщалось ранее. Отложения ст. 4402 имеют ряд геохимических особенностей, которые трудно объяснить с позиций обычного морского диагенеза илов. Для колонки характерны чрезвычайно высокие значения величины общей щелочности, высокая концентрация NH_4^+ и CH_4 (35-240 мг $\text{CH}_4/\text{л}$, данные А.М. Большакова), присутствие свободного H_2S и высокое содержание пирита при малом исчерпании сульфат-иона и низкой скорости современного процесса сульфатредукции. В осадках содержится до 7% пиритной серы, присутствуют кристаллоподобные карбонатные образования

типа «геннойш» явно диагенетического происхождения. Изотопный состав углерода этих карбонатов (образцы осадков ст. 4402 любезно предоставлены А.М. Большаковым) свидетельствует об образовании их в процессе окисления CH_4 ($\delta^{13}\text{C} = 42.2\text{‰}$).

При описании илов отмечалось изобилие и разнообразие видов бивальвий в районе именно ст. 4402. Здесь же обнаружены максимальные скорости метаноокисления [Намсараев и др., 1994]. Все сказанное дает основание предполагать в этом районе моря разгрузку газов из подстилающих осадочных отложений, возможно, в виде газового сипа. Средние скорости процесса сульфатредукции в осадках Енисейского разреза Карского моря сопоставимы с интенсивностью сульфатредукции в мелководных осадках Северного моря, равны или даже выше скорости этого процесса в осадках Калифорнийского залива (табл. 3). Отложения мелководья Северного моря и Калифорнийского залива богаты ОВ, благодаря высокой первичной продукции фитопланктона в этих бассейнах. Активный процесс сульфатредукции в изученных отложениях Карского моря свидетельствует о присутствии в илах лабильного ОВ, природу которого еще предстоит установить.

5. Продукция H_2S и расход $C_{\text{орг}}$ на этот процесс

Масштабы сульфатредукции в осадках дельты Енисея и Енисейском заливе представлены в табл. 1. Расчеты проводили для верхнего слоя илов мощностью 0-10 см. Средняя интенсивность сульфатредукции для верхнего слоя осадков составила 4.71 мг S/m^2 сут. Учитывая, что площадь полигона составляет около 14.400 км^2 в устьевой зоне Енисея образуется $24 \times 10^6 \text{ т}$ восстановленной серы в год. Зона понижения рельефа дна (ст. 4410), где зафиксирована аномально высокая скорость сульфатредукции (101 мг S/m^2 сут) в расчетах не учитывалась, поскольку общая площадь этого района составляет менее 1% от площади устьевой зоны р. Енисей.

Исходя из суммарной концентрации восстановленных форм серы (36 г/м^2 - средняя величина из шести определений), в осадках захоранивается $0.5 \times 10^6 \text{ т}$ восстановленной серы, что составляет только 2% от ее исходной продукции. Следовательно, основная часть продуцируемого сероводорода $23.5 \times 10^6 \text{ т}$ частично вступает во внутренний круговорот в осадках, а также поступает в наддонную воду.

Зная величину интенсивности сульфатредукции и используя уравнение $2[\text{CH}_2\text{O}] + \text{SO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$, можно подсчитать, что ежегодный расход органического углерода на восстановление сульфатов в устьевой зоне р. Енисей составляет $17.6 \times 10^6 \text{ т}$.

ВЫВОДЫ

1. Активные восстановительные процессы происходят в окисленных поверхностных осадках и в переходных подповерхностных илах, что приводит к метаморфизму вод, связанному с потреблением сульфата, нарастанию Alk и NH_4^+ и придает им сходство с хлоридно-щелочными водами.

2. Влияние речных вод р. Енисей, относящихся к гидрокарбонатному классу, прослеживается в иловых водах. Содержание Ca^{2+} мало изменяется по вертикали илов и сохраняется высоким по сравнению с нормально морским.

3. Восточная часть Карского моря больше опреснена, чем западная, что следует из данных по изотопному составу серы сульфат-иона иловых вод поверхностных горизонтов осадков. Сульфаты иловых вод на енисейском и обском разрезах обеднены изотопом ^{34}S .

4. Изотопное утяжеление сульфата на фоне его потребления в колонках илов свидетельствует об активных современных процессах восстановления сульфата.

5. Продуктами восстановления сульфатов являются сероводород и его производные, главным образом, пиритная и моносльфидная сера, захоранивающиеся в осадках. Часть H_2S окисляется на границе восстановленных и окисленных илов, о чем свидетельствует увеличение концентрации SO_4^{2-} и аномально легкий его изотопный состав по сравнению с выше- и нижележащими слоями.

6. Интенсивность процесса сульфатредукции в осадках профиля различается на порядок. В дельтовых отложениях и в северной части профиля она максимальна и сопоставима с интенсивностью процесса сульфатредукции в мелководных осадках Северного моря. В отложениях устьевого взморья, претерпевших перемыв, перенос и другие преобразования, наблюдаются меньшие скорости бактериального восстановления сульфатов, сопоставимые, между тем, со скоростью этого процесса в осадках Калифорнийского залива.

7. В осадках продуцируется $24 \times 10^6 \text{ т/год}$ восстановленной серы, из которой захороняется лишь $0.5 \times 10^6 \text{ т}$ (2%).

8. Ежегодный расход органического углерода на процесс сульфатредукции в устьевой зоне р. Енисей составляет 17.6×10^6 т.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков И.И., Жабина Н.Н. Методы определения различных соединений серы в морских осадках // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980. С. 5-27.
2. Гриненко В.А. Приготовление двуокиси серы для изотопного анализа // Ж. неорг. хим. 1962. Вып. 10. № 7. С. 2478-2482.
3. Жабина Н.Н. Новые методы определения серы в морских осадках. Ротапринт ИОАН, 1985. 58 с.
4. Иванов М.В., Леин А.Ю., Кашипарова Е.В. Интенсивность образования и диагенетического преобразования восстановленных соединений серы в осадках Тихого океана // Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976. С. 171-179.
5. Намсараев Б.Б., Русанов И.И., Мицкевич И.Н. и др. Бактериальное окисление метана в эстуарии реки Енисей и Карском море // Океанология. 1994. (в печати).
6. Носик Л.П., Заозерная О.Н. Способ выделения двуокиси серы из сульфатов // Б.И. 1977. Т. 38. 85 с.
7. Павлова Л.Г. Биогенные вещества, марганец и железо в иловой воде Карского моря // Комплексные исследования природы Северных морей. Апатиты. Кольский филиал АН СССР, 1982. С. 35-47.
8. Павлова Л.Г. Геохимия иловых вод // Экология и биоресурсы Карского моря. Апатиты, 1989. С. 21-29.
9. Романкевич Е.А., Данюшевская А.И., Беляева А.Н. и др. Биогеохимия органического вещества Арктических морей // М.: Наука, 1982. С. 61-79.
10. Шишкина О.В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М.: Наука, 1972. 228 с.
11. Ivanov M.V., Freney J. Global biogeochemical sulphur cycle. J. Wiley and Sons, 1983. 470 p.

Biogeochemical Processes of Sulfur Cycling in the Early Stages of Sediments Diagenesis along the Profile from the Yenisei River to the Kara Sea

*A.Yu. Lein, Yu.M. Miller, B.B. Namsaraev, G.A. Pavlova, N.V. Pimenov,
I.I. Rusanov, A.S. Savvichev, M.V. Ivanov*

The processes of early sediment diagenesis including chemical composition of the pore waters, the content of different sulfur compounds and the rates of sulfate reduction were investigated. Along the profile from the Yenisei River to the Kara Sea sulfate reduction intensities were maximal (up to 1.5 mg S/kg day) in the delta region and in the northern part of the profile, that was comparable with the shallow-water sediment of the North Sea. In the near-mouth sediments, where different transformations were possible, lower rates of bacterial sulfate reduction were observed (0.03 to 0.06 mg S/kg day). Annual production of the reduced sulfur in the sediments was 24×10^6 tons and only 0.5×10^6 tons (2%) were deposited. Annual consumption of organic carbon during the process of sulfate reduction in the delta region of the Yenisei River was 17.6×10^6 tons.

Ссылка на статью:



Леин А.Ю., Миллер Ю.М., Намсараев Б.Б., Павлова Г.А., Пименов Н.В., Русанов И.И., Саввичев А.С., Иванов М.В. Биогеохимические процессы цикла серы на ранних стадиях диагенеза осадков на профиле река Енисей – Карское море // Океанология. 1994. Том 34. № 5. С. 681-692.