

Н.А.Орехова, С.К.Коновалов, Е.И.Овсяный

*Морской гидрофизический институт НАН Украины, г.Севастополь*

### **ИЗМЕНЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК В ДОННЫХ ОСАДКАХ КРЫМСКОГО ПОБЕРЕЖЬЯ**

Исследованы геохимические характеристики донных осадков крымского побережья. Установлены основные окислители органического вещества в донных осадках Севастопольской бухты, бухты Омега и района м.Тарханкут. Определены факторы, влияющие на современную структуру донных осадков этих районов.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** *донные осадки, биогеохимические процессы, органический углерод, Черное море.*

Активное использование прибрежных районов Крыма в рекреационных, сельскохозяйственных и промышленных целях привело к дополнительному поступлению в морскую среду биогенных элементов. Результатом такого поступления биогенных элементов является эвтрофикация района, интенсификация процессов продуцирования нового органического вещества и его накопление в придонном слое воды и донных осадках, что способствует интенсивному расходованию кислорода на деструкцию органических веществ [1]. При уменьшении содержания кислорода менее 1 % насыщения происходит смена основного окислителя: следующими окислителями органического вещества выступают нитраты/нитриты,  $MnO_2$ ,  $FeOOH$ . После исчерпания этих соединений протекают процессы сульфатредукции, которые сопровождаются образованием восстановленных форм серы, и процессы диспропорционирования органического углерода с образованием метана [2]. При этом в донных осадках возникают восстановительные условия, происходит накопление восстановленных форм серы и металлов, которые могут переходить в придонный слой воды. Такой процесс приводит к деградации водной экосистемы, ухудшению экологических характеристик района, что в значительной степени снижает рекреационный и социально-экономический потенциал всего региона и в первую очередь прибрежных акваторий [3]. Именно по этим причинам содержание кислорода является одной из наиболее важных характеристик водной экосистемы, а исследование геохимических характеристик поровых вод и биогеохимических процессов в донных осадках становится одним из ключевых элементов контроля и мониторинга состояния экосистем, в первую очередь, подверженных интенсивному антропогенному влиянию.

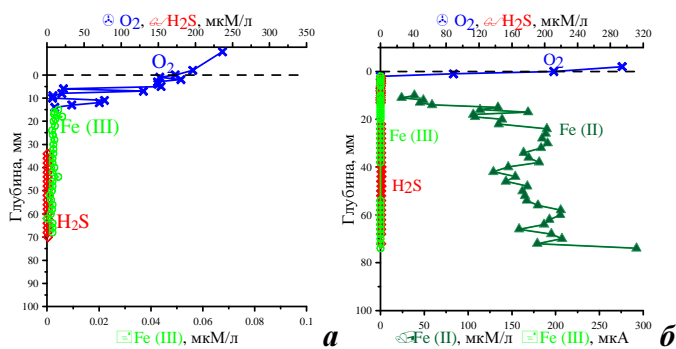
Одним из факторов, определяющих интенсивность биогеохимических процессов и изменение окислительно-восстановительных условий, является содержание и реакционная способность органического вещества. При прочих равных условиях, чем больше содержание органического вещества, тем интенсивнее расходуются окислители, в частности кислород.

Целью данной работы было исследование вертикального распределения основных окислительно-восстановительных компонентов в поровых водах

донных осадков, определение содержания органического углерода, выявление основного окислителя органического вещества в донных осадках. В качестве объектов исследования были выбраны районы крымского побережья (Черное море) с различными условиями осадконакопления, источниками органического углерода: Севастопольская бухта, бухта Омега, прибрежная акватория м.Тарханкут [4].

Бухта Омега представляет собой полузамкнутую акваторию с ограниченным водообменом. Органический углерод поступает в воды бухты с бытовыми, ливневыми и канализационными стоками. Полученные данные полярнографического анализа свидетельствуют о том, что процессы окисления органического углерода в б. Омега протекают преимущественно за счет кислорода (рис.1, а): он проникает в осадки до 50 мм. В более глубоких слоях окисление восстановленных соединений контролируется реакциями с участием *Fe* (II, III). Сероводород был зафиксирован в осадках бухты, однако его малая концентрация указывает на то, что процессы с участием сульфатов не играют существенной роли в раннем диагенезе осадков. Б. Омега является бухтой рекреационного назначения, и наибольшая антропогенная нагрузка на воды бухты наблюдается летом. Соответственно наблюдается межгодовая изменчивость границы окисленного слоя, обусловленная естественным сезонным ходом и влиянием антропогенных факторов: в теплый сезон концентрация и глубина проникновения кислорода уменьшаются (при условии отсутствия гидродинамических воздействий).

Севастопольская бухта представляет собой прибрежную полузамкнутую акваторию эстуарного типа, подверженную существенному антропогенному и техногенному воздействию. Результатом является высокий уровень первичной продукции и поступление значительных количеств органических форм углерода антропогенного и техногенного происхождения. Ограниченный водообмен бухты с открытой частью моря способствует интенсивному накоплению органического углерода в экосистеме бухты [5, 6]. Результаты полярнографического профилирования донных отложений Севастопольской бухты (рис.1, б) свидетельствуют о том, что процессы диагенеза протекают с участием различных окислителей органического вещества. Кислород и, вероятно, окисленные формы азота играют существенную роль лишь в самом верхнем (0 – 5 мм) слое донных осадков. На глубинах до 110 мм процессы контролируются реакциями с участием железа. Восстановленные формы серы присутствовали в осадках этого слоя, однако они эффективно «оттитровывались» окисленными и восстановленными форма-



Р и с . 1 . Вертикальное распределение растворенных кислорода, железа, сульфидов в донных осадках (а) бухты Омега; (б) Севастопольской бухты.

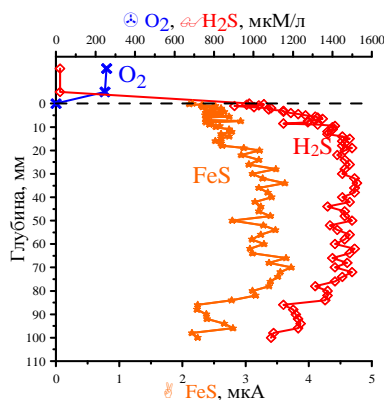
ми железа и не вносили существенного вклада в процессы диагенеза.

По данным работы [7] и нашим данным [5] было проанализировано изменение содержания органического углерода в донных осадках Севастопольской бухты. Выявлена устойчивая тенденция к росту концентрации органического углерода.

Результаты анализа вертикального распределения органического углерода в донных осадках Севастопольской бухты показывают, что в верхнем слое осадков скорость поступления органического углерода превышает скорость его потребления, т.е. происходит его интенсивное накопление (в слое до 50 мм). В более глубоких слоях осадков происходит окисление органического вещества, в результате чего его содержание уменьшается с глубиной. Ниже 110 мм, окисление органического вещества происходит за счет сульфатредукции, в результате чего образуются восстановленные формы серы, а их количество с глубиной возрастает.

Район м.Тарханкут – открытая часть Черного моря, прямые источники антропогенного загрязнения отсутствуют. Одним из источников органического углерода являются естественные биогеохимические процессы окисления метанотрофными микроорганизмами эндогенного метана, в результате деятельности которых образуется органическое вещество биомассы метаноокисляющих микроорганизмов [8]. Это приводит к интенсивному расходованию кислорода. Полученные нами данные свидетельствуют об этом. Независимо от времени отбора проб в придонном слое воды содержание кислорода не превышало 63 мкМ/л, а на поверхности осадков он отсутствовал. Окисление органического вещества в донных осадках (микробиологических матах) осуществлялось за счет кислорода сульфатов (рис.2), что сопровождалось появлением сероводорода. Учитывая высокую скорость сульфатредукции и малое содержание соединений железа, восстановленные формы железа быстро «оттитровывались» сульфидами с образованием моносulfида железа, поэтому диагенетические процессы с участием железа, в отличие от сульфатов, не играли существенной роли. В изменении вертикального профиля концентраций восстановленных соединений прослеживалась сезонная зависимость – в теплое время года (сентябрь 2009 г., июнь 2010 г., август 2010 г.) концентрации сульфидов были максимальными и достигали 3000 мкМ/л, а кислород отсутствовал даже на поверхности донных отложений; в зимнее время интенсивность поступления кислорода и механического разрушения верхнего слоя донных осадков в штормовых условиях приводили к снижению концентраций сероводорода, и моносulfида железа, вплоть до их полного исчезновения.

Геохимический анализ содержания органического углерода в донных осадках района м.Тарханкут показал, что в верхнем слое осадков кислорода придонного слоя воды и верхнего слоя осадков недостаточно для окисления всего органического вещества, таким образом, скорость его поступления превышает скорость его потребления и происходит накопление органического углерода. В нижних слоях микробиологических матов концентрация органического углерода на порядок ниже концентрации органического углерода в верхнем слое осадков. Это может свидетельствовать об активно протекающих процессах окисления органического углерода за счет сульфатредукции.



Р и с . 2 . Вертикальное распределение растворенных кислорода, железа, марганца, сульфидов в донных осадках района м.Тарханкут.

форм марганца и железа. В донных осадках района м.Тарханкут основным процессом окисления органического углерода является сульфатредукция.

Вследствие обогащения донных осадков Севастопольской бухты и района м.Тарханкут органическим углеродом, кислород не являлся основным окислителем органического углерода, и процессы с участием других окислителей (железа и сульфатов) смещались ближе к поверхности осадка, что в конечном итоге благоприятствует поступлению восстановленных форм серы в придонный слой воды. Подобная ситуация наблюдалась в районе м.Тарханкут.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Middelburg J.J., Levin L.A.* Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry // *Biogeosciences*.– 2009.– 6.– P.1273-1293.
2. *Konovalov S.K., Luther G.W., Yucel M.* Porewater redox species and processes in the Black Sea sediments // *Chemical Geology*.– 2007.– 245.– P.254-274.
3. *Зайцев Ю.П.* Введение в экологию Черного моря.– Одесса: Эвен, 2006.– 224 с.
4. *Орехова Н.А., Коновалов С.К.* использование стеклянного Au-Hg микроэлектрода для профилирования донных отложений // *Современные методы и средства океанологических исследований: Материалы XIII Международной конференции «МСОИ-2013»*.– 2013.– т.1.– С.60-64.
5. *Моисеенко О.Г., Орехова Н.А.* Исследование механизма многолетней эволюции цикла углерода в Экосистеме Севастопольской бухты // *Морской гидрофизический журнал*.– 2011.– № 2.– С.72-84.
6. *Орехова Н.А., Коновалов С.К.* Полярография донных осадков Севастопольской бухты // *Морской гидрофизический журнал*.– 2009.– № 2.– С.52-66.
7. *Osadchaya T.S., Ovsyaniy E.I., Kemp R. et al.* Organic carbon and oil hydrocarbons in bottom sediments of the Sevastopol Bay (The Black Sea) // *Морской экологический журнал*.– 2003.– II, № 2.– С.94-101.
8. *Егоров В.Н., Артемов Ю.Г., Гулин С.Б.* Метановые сипы в Черном море средообразующая и экологическая роль / Под ред. Г.Г. Поликарпова.– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2011.– 405 с.

Материал поступил в редакцию 14.06.2013 г.

Полученные данные свидетельствуют, что в наименьшей мере дефициту кислорода подвержена б. Омега. Процессы окисления протекают с участием кислорода в верхнем слое осадков, а далее контролируются процессами с участием железа.

В донных осадках накопление органического вещества которых является результатом техногенного воздействия (Севастопольская бухта) или протекания естественных биогеохимических процессов окисления метана (район м.Тарханкут), кислород не является основным окислителем органического вещества уже в верхнем слое осадка. В донных осадках Севастопольской бухты процессы окисления органического углерода протекают преимущественно за счет участия окисленных

*АНОТАЦІЯ* Досліджено геохімічні характеристики донних відкладень кримського узбережжя. Встановлено основні окислювачі органічної речовини в донних відкладеннях Севастопольської бухти, бухти Омега і району м.Тарханкут. Визначено фактори, що впливають на сучасну структуру донних відкладень цих районів.

*ABSTRACT* Geochemical properties have been studied in coastal sediments of Crimea. The major oxidants of organic matter in sediments have been identified for the Bay of Sevastopol, Omega Bay, and Cape Tarkhankut. The major drivers governing the structure of sediments have been identified and discussed.