



Материалы
XXIII
Международной
научной
конференции
(Школы)
по морской
геологии

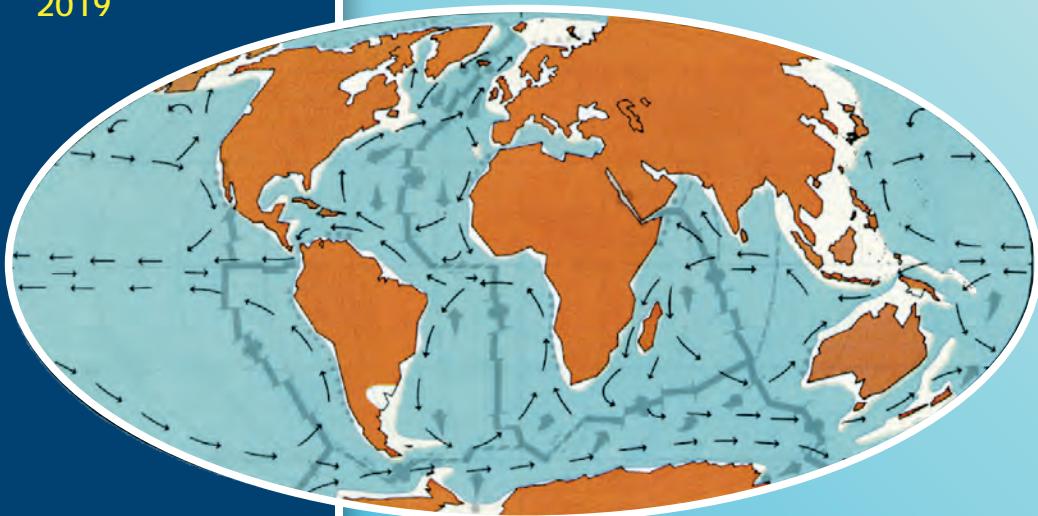
Москва
2019

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ОКЕАНОЛОГИИ
ИМ. П.П. ШИРШОВА РАН



ГЕОЛОГИЯ МОРЁЙ И ОКЕАНОВ

Том IV



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ОКЕАНОЛОГИИ ИМ. П.П. ШИРШОВА РАН

**ГЕОЛОГИЯ
МОРЕЙ И ОКЕАНОВ**

**Материалы XXIII Международной научной конференции
(Школы) по морской геологии**

Москва, 18–22 ноября 2019 г.

Том IV

**GEOLOGY
OF SEAS AND OCEANS**

**Proceedings of XXIII International Conference on Marine
Geology**

Moscow, November 18–22, 2019

Volume IV

Москва / Moscow
ИО РАН / IO RAS
2019

ББК 26.221

Г35

УДК 551.35

DOI:10.29006/978-5-9901449-8-9.ICMG-2019-4

Геология морей и океанов: Материалы XXIII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Т. IV. – М.: ИО РАН, 2019. – 330 с. DOI:10.29006/978-5-9901449-8-9.ICMG-2019-4.

В настоящем издании представлены доклады морских геологов, геофизиков, геохимиков и других специалистов на XXIII Международной научной конференции (Школе) по морской геологии, опубликованные в пяти томах.

В томе IV рассмотрены проблемы изучения нефти и газа на дне морей и океанов, проблемы, связанные с биогеохимическими процессами в морях и океанах, геэкологией, загрязнением Мирового океана, новыми методами четырехмерного мониторинга.

Материалы опубликованы при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 19-05-20102.

Ответственный редактор

Академик А.П. Лисицын

Редакторы к.г.-м.н. Н.В. Политова, к.г.-м.н. В.П. Шевченко

Geology of seas and oceans: Proceedings of XXIII International Conference on Marine Geology. Vol. IV. – Moscow: IO RAS, 2019. – 330 pp., doi:10.29006/978-5-9901449-8-9.ICMG-2019-4.

The reports of marine geologists, geophysics, geochemists and other specialists of marine science at XXIII International Conference on Marine Geology in Moscow are published in five volumes.

Volume IV includes reports devoted to the problems of research of oil and gas in the seas and oceans, problems of biogeochemical processes in the seas and oceans, geoecology, pollution of the World Ocean and new methods of four-dimensional monitoring.

Chief Editor

Academician A.P. Lisitzin

Editors Dr. N.V. Politova, Dr. V.P. Shevchenko

ISBN 978-5-9901449-8-9

ББК 26.221

© ИО РАН 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Нефть и газ на дне морей и океанов

<i>Александрова А.Г., Смирнов А.Н.</i> Ресурсное состояние и перспективы освоения шельфовой области российской Арктики	17
<i>Баранов Б.В., Дозорова К.А., Рукавишникова Д.Д.</i> Метановые сипы на восточном и западном склонах о. Сахалин	22
<i>Вахнин М.Г.</i> Перспективы нефтегазоносности меловых отложений Баренцевоморского шельфа	25
<i>Гришкевич В.Ф., Шайхутдинова Г.Х.</i> Эволюция флюидопроводящей системы нефтематеринской баженовской свиты	29
<i>Забанбарк А.</i> Основные причины гигантских скоплений углеводородов в подсолевых аптских отложениях на континентальном склоне Бразилии	34
<i>Карнаух В.Н.</i> Приповерхностные скопления газа в осадках юго-западной части залива Петра Великого (Японское море)	39
<i>Конюхов А.И.</i> Зоны нефте- и газонакопления в подсолевых отложениях глубоководной части окраин континентов в Мировом океане	44
<i>Обжиров А.И., Телегин Ю.А., Шакиров Р.Б., Пономарева А.Л.</i> 1. Природные газы в Дальневосточных морях, их участие в геологических процессах, и использование как индикаторов для поиска газогидратов, нефтегазовых залежей и решения других геологических задач	49
<i>Обжиров А.И., Телегин Ю.А., Шакиров Р.Б., Пономарева А.Л.</i> 2. Природные газы в Дальневосточных морях, их участие в геологических процессах, и использование как индикаторов для поиска газогидратов, нефтегазовых залежей и решения других геологических задач	54

<i>Погодаева Т.В., Поорт Дж., Алоизи Дж., Макаров М.М., Хабуев А.В., Казаков А.В., Хлыстов О.М.</i> Количественные оценки параметров функционирования сипа «Красный Яр» (озеро Байкал)	59
<i>Суетнова Е.И.</i> Некоторые особенности эволюции газогидратных скоплений в морских осадках в результате естественных изменения РТ условий во вмещающей среде	64
<i>Сырбу Н.С.</i> Особенности газогеохимического режима термальных источников разломной зоны Красной реки (Северный Вьетнам): изучение взаимодействия литосферы, гидросферы и атмосферы	68
<i>Туманов В.Р.</i> Роль морских меловых отложений в нефтегазоносной системе Южного Сахалина	73
<i>Яцук А.В., Гресов А.И., Сырбу Н.С.</i> Газогеохимические особенности донных осадков северного сектора Японского моря	78
Биохимические процессы в морях и океане	
<i>Авдонин В.В., Жегалло Е.А., Сергеева Н.Е.</i> Фоссилизированные бактериальные сообщества оксидных железомарганцевых руд океанского дна	84
<i>Батурин Г.Н.</i> Ассоциация урана и редких земель в костном детrite со дна океана	87
<i>Батурин Г.Н.</i> Биопродуктивность вод и металлоносность осадков морей и океанов	92
<i>Белевич Т.А., Ильяш Л.В.</i> Вклад пикоформ в биомассу фитопланктона шельфовой зоны арктических морей – возможное влияние на вертикальный поток углерода	97
<i>Ветров А.А.</i> Растворенный органический углерод в Северном Ледовитом океане (распределение, потоки, обмен)	102

<i>Виноградова Е.Л., Дамм Е., Пньюшков А.</i> Растворенный метан над Евразийским континентальным склоном Северного Ледовитого океана	107
<i>Гарькуша Д.Н., Фёдоров Ю.А., Тамбиева Н.С.</i> Основные источники и баланс метана в водной толще Азовского моря	112
<i>Гурский Ю.Н.</i> Закономерности поведения микроэлементов в системе иловая вода–осадки Черного моря	117
<i>Демина Л.П., Новичкова Е.А., Козина Н.В.</i> Геохимические индикаторы позднечетвертичного осадконакопления во время ледниковых циклов в Северной Атлантике	122
<i>Доценко И.В., Федоров Ю.А., Михайленко А.В.</i> Роль антропогенной трансформации в изменении уровней содержания микроэлементов в донных отложениях Азовского моря в историческом аспекте	127
<i>Дубинин А.В.</i> Редкоземельные элементы в океане: новые исследования и результаты	131
<i>Ижиская Е.С., Мухаметов С.С.</i> Влияние экстремальных паводковых условий на распределение метана в водах Голубой бухты	135
<i>Кокрятская Н.М., Шевченко В.П., Титова К.В., Вахрамеева Е.А.</i> Биогеохимические процессы в донных осадках малых озер уроцища Пымвашор (Большеземельская тундра)	139
<i>Колючкина Г.А., Сергеева Н.Г., Семин В.Л., Любимов И.В., Подымов О.И., Басин А.Б., Островский А.Г.</i> Связь структуры донных сообществ нижних границ окси菲尔льной зоны Черного моря с вертикальной стратификацией кислорода и геоморфологией шельфа	143
<i>Краснова Е.Д., Воронов Д.А., Пацаева С.В., Горишкова О.М.</i> Органическое вещество некоторых меромиктических озер Белого моря	148
<i>Кудрявцева Е.А., Канапацкий Т.А.</i> Численность, продукция и биомасса бактерий в Балтийском море летом 2010 г.	153

<i>Леонов А.В., Зобкова М.В.</i> Кинетические параметры БПК, характеризующие длительные опыты с интегральными пробами воды из центральной части Онежского озера	157
<i>Литвиненко И.В., Куршева А.В., Петрова В.И., Батова Г.И., Моргунова И.П., Гусев Е.А.</i> Углеводородные молекулярные маркеры в донных отложениях северо-восточной части Карского моря	162
<i>Мыслина М.А., Вареник А.В.</i> Соотношение биогенных элементов в атмосферных осадках г. Севастополя и их влияние на экосистему Севастопольской бухты	166
<i>Нурлибаева А.С., Подрезова Н.А.</i> Распределение и анализ гидрологических и гидрохимических характеристик в проливе Бьеркезунд за август 2018 г.	171
<i>Овдина Е.А., Страховенко В.Д., Малов Г.И., Солотчина Э.П., Букреева Л.Н.</i> Характеристика аутигенных высокомагнезиальных карбонатов кальцит-доломитового ряда в донных отложениях малых озер Кулундинской равнины	175
<i>Орехова Н.А., Коновалов С.К.</i> Биогеохимические характеристики донных отложений прибрежных экосистем в условиях антропогенного воздействия	180
<i>Паутова Л.А., Силкин В.А., Кравчишина М.Д., Лисицын А.П.</i> Процессы кальцификации в пелагиали окраинных морей Северного Ледовитого океана под влиянием Северо-Атлантического течения	185
<i>Паутова Л.А., Демидов А.Б., Силкин В.А., Гладышев С.В., Политова Н.В., Гагарин В.И.</i> Кокколитофориды в летнем фитопланктоне моря Ирмингера	188
<i>Погожева М.П., Якушев Е.В., Петров И.Н., Яески Е.А., Полухин А.А., Маккавеев П.Н., Проценко Е.А., Степанова С.В., Хлебопашев П.В., Якубов Ш.Х., Стaalстрём А., Норли М.</i> Исследования биогеохимического состава прибрежных вод архипелага Шпицберген в 2014–2018 гг.	190
<i>Римская-Корсакова М.Н., Дубинин А.В., Беляев Н.А.</i> Определение растворенных сульфита и тиосульфата в воде Черного моря методом ВЭЖХ после дериватизации	195

<i>Романкевич Е.А., Ветров А.А., Ульянцев А.С.</i> Заметки об органо-геохимических индикаторах в океанологии	199
<i>Саттарова Б.В., Аксентов К.И.</i> Геохимические особенности глубоководных осадков Курильской котловины Охотского моря	204
<i>Севастьянов В.С., Стенников А.В., Федулов В.С., Федурова В.Ю., Кузнецова О.В., Наймушин С.Г., Дущенко Н.В.</i> Изотопно-молекулярный состав газов морских осадков в области сипов моря Лаптевых	208
<i>Сорокина В.В., Герасюк В.С., Соир В.Г.</i> Органический углерод в континууме Нижний Дон – северо-восточная часть Черного моря в 2006-2018 гг.	212
<i>Федоров А.В., Парамонов Л.Е., Силкин В.А.</i> Свет как фактор регуляции структуры фитопланктона	217
<i>Федоров Ю.А., Дмитрик Л.Ю., Предеина Л.М., Доценко И.В.</i> Модельный эксперимент по изучению влияния содержания сульфата трехвалентного железа на распределение форм миграции ионов металла	219
<i>Шевченко В.П., Маслов А.В., Федоров Ю.А.</i> Систематика ряда элементов-примесей в продуктах извержений некоторых грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа	224
<i>Якубенко В.Г., Востоков С.В., Силкин В.А., Паутова Л.А., Востокова А.С.</i> Гидрофизические условия формирования зимнего цветения кокколитофорид в водах Абхазского сектора Черного моря	229
<i>Allan I.J., Vrana B., Christensen G., Terentjev P., Green N.W.</i> What can we learn from the ratio of penta and hexachlorobenzene concentrations in seawater?	233
<i>Gundersen C.B., Steindal E.H., Yakushev E., Semiletov I., Christensen G.N., Osadchiev A., Braaten H.F.V.</i> Mercury pollution in the Barents region – Evaluating terrestrial release sources, concentration in rivers and transport to the sea	234
<i>Pakhomova S., Yakushev E., Schaanning M.</i> Modeling nickel leaching from abandoned mine tailing deposits in Jossingfjord	239

**Симпозиум им. Н.А. Айбулатова «Геоэкология, загрязнение
Мирового океана, новые методы четырехмерного
мониторинга»**

<i>Володина Д.А., Таловская А.В.</i> Минеральные и техногенные образования в твердой фазе снегового покрова из зоны воздействия цементного завода в бассейне р. Обь	245
<i>Ермолов А.А., Илюшин Д.Г., Кизяков А.И.</i> Эколого-геоморфологический подход при оценке чувствительности берегов Азово-Черноморского региона к нефтяному загрязнению	250
<i>Иванов М.В., Алаторцев А.В., Аксентов К.И.</i> Распределение ртути в донных осадках Восточно-Сибирского, Лаптевых морей и прилегающей части Северного Ледовитого океана	253
<i>Кузнецов А.Н., Федоров Ю.А., Фатталь П.</i> Динамика самоочищения морских побережий, загрязненных мазутом: результаты многолетних наблюдений, моделирование и географический анализ	258
<i>Лейбман М.О., Дворников Ю.А., Кизяков А.И., Хайруллин Р.Р., Хомутов А.В.</i> Принципы и картографическое моделирование опасности возникновения воронок газового выброса на полуострове Ямал	263
<i>Лопатников Е.А., Калинчук В.В.</i> Газообразная элементарная ртуть ($Hg(0)$) в приземной атмосфере и потоки $Hg(0)$ с поверхности моря в атмосферу в Японском море в декабре 2018 г.	268
<i>Мельник В.Ф., Мельник Ф.В.</i> Вертикальное распределение отдельных таксонов макрофлоры в абиссальных осадках зоны разлома Кларион-Клиппертон, Тихий океан.	272
<i>Мельник Ф.В.</i> Распределение животных макрофауны на склонах гайота Говорова, Магеллановы горы, Тихий океан.	277
<i>Овсепян А.Э., Федоров Ю.А., Зимовец А.А.</i> Динамика концентраций ртути в устьевой области р. Северная Двина по данным многолетних наблюдений	282

<i>Островский А.Г., Волков С.В., Зацепин А.Г., Кочетов О.Ю., Швеев Д.А., Коровчинский Н.М., Ольшанский В.М.</i>	287
Разработка и создание автономного привязного мелководного профилографа под задачи четырех- мерной океанологии	
<i>Рязанцев Г.Б., Бекман И.Н., Хасков М.А., Шипилова Л.М., Мыслiveц В.И., Сафьянов Г.А., Монин В.Л., Волошин В.С., Бунцева И.М., Лыс Я.И., Федосеев В.М.</i> Россыпи монацитовых песков на пляжах Азовского моря	292
<i>Синицына Н.Н.</i> Сравнение движения двух- и трёхмерных облаков оседающих в жидкости частиц. Часть.1.	297
<i>Синицына Н.Н.</i> Сравнение движения двух- и трёхмерных облаков оседающих в жидкости частиц. Часть 2.	302
<i>Травкина А.В., Горяченкова Т.А., Борисов А.П., Соловьева Г.Ю., Лавринович Е.А., Казинская И.Е., Лигаев А.Н.</i> Особенности распределения и биоаккумуляция основных техногенных радионуклидов в Карском море	307
<i>Хатмуллина Л.И.</i> Лабораторное изучение скорости оседания частиц микропластика плоской формы и волокон	311
<i>Цыганкова А.Е., Беспалова Л.А.</i> Аварийные участки береговой зоны Азовского моря	316
<i>Pakhomova S., Lusher A.L., Yakushev E., van Bavel B., Sørensen K.</i> Sampling procedure and IR spectroscopy for the identification of marine plastic litter	321
<i>Yakushev E., Pakhomova S., Lusher A.L., Mazur A., Grinko A., Dautova T., Kosmach D., Semiletov I., Berezina A., van Bavel B.</i> Studies of microplastic distribution in subsurface waters of the Arctic Seas in the 73 cruise of RV “Akademik Mstislav Keldysh”, September- October 2018	326

CONTENTS

Oil and gas in the seas and oceans

<i>Alexandrova A.G., Smirnov A.N.</i> Resource status and development prospects of the Russian Arctic continental shelf	17 22
<i>Baranov B.V., Dozorova K.A., Rukavishnikova D.D.</i> Methane seeps on the eastern and western slopes of the Sakhalin Island	25
<i>Vakhnin M.G.</i> Oil and gas potential of the Cretaceous sediments of the Barents Sea shelf	29
<i>Grishkevich V.F., Shayhutdinova G.H.</i> Fluid flow architecture evolution of oil source Bazhenov formation	34
<i>Zabanbark A.</i> Principal reasons of giant hydrocarbon accumulations in subsalt apt depositions at the Brazil's continental slopes	39
<i>Karnaukh V.N.</i> Shallow gas accumulations in the sediments of the south-western part of the Peter the Great Bay (Japan Sea)	44
<i>Konyukhov A.I.</i> Areas of oil and gas accumulation into presalt deposits in the deep water part of continental margins in the World Ocean	49
<i>Obzhirov A., Telegin Yu., Shakirov R., Ponomareva A.</i> 1. Natural gases in the Far-Eastern Seas, to participate them in geological processes, to use them like indicators to search gas hydrate, oil-gas deposits and to decide other geological tasks	54
<i>Obzhirov A., Telegin Yu., Shakirov R., Ponomareva A.</i> 2. Natural gases in the Far-Eastern Seas, to participate them in geological processes, to use them like indicators to search gas hydrate, oil-gas deposits and to decide other geological tasks	59
<i>Pogodaeva T.V., Poort J., Aloisi G., Makarov M.M., Khabuev A.V., Kazakov A.V., Khlystov O.M.</i> Quantitative estimates of the functioning parameters of the Krasny Yar methane seep (Lake Baikal)	64
<i>Suetnova E.I.</i> Some features of the evolution of gas hydrate clusters in marine sediments as a result of natural changes in RT conditions in the host environment	64

<i>Syrbu N.S.</i> Gas-geochemical mode of the thermal sources within Red River fault zone (North Vietnam): interaction of lithosphere, hydrosphere and atmosphere	68 73
<i>Tumanov R.</i> The role of marine Cretaceous sediments in the oil and gas South Sakhalin system	78
<i>Yatsuk A.V., Gresov A.I., Syrbu N.S.</i> Gas-geochemical features of bottom sediments in the northern sector of the Sea of Japan	
Biogeochemical processes in the seas and oceans	
<i>Avdonin V.V., Zhegallo E.A., Sergeeva N.E.</i> Fossilized bacterial communities of oxide ferromanganese ores on ocean bed	84 87
<i>Baturin G.N.</i> Association of uranium and rare earths in bone detritus from the sea floor	92
<i>Baturin G.N.</i> Bioproduction of waters and metalliferous sediments of seas and oceans	97
<i>Belevich T.A., Ilyash L.V.</i> The contribution of picoforms to the phytoplankton biomass in the shelf zone of the Arctic seas – a possible effect on the vertical carbon flow	102
<i>Vetrov A.A.</i> Dissolved organic carbon in the Arctic Ocean (distribution, fluxes, exchange)	107
<i>Vinogradova E., Damm E., Pnyushkov A.</i> Dissolved methane over the Eurasian Arctic continental slope	112
<i>Gar'kusha D.N., Fedorov Yu.A., Tambieva N.S.</i> The main sources and balance of methane in the water column of the Sea of Azov	117
<i>Gursky Yu.N.</i> Patterns of behavior of trace elements in the system of interstitial water – precipitation of the Black Sea	122
<i>Demina L.L., Novichkova E.A., Kozina N.V.</i> Geochemical proxies of the Late-Quaternary sedimentation during glacial-interglacialcycles in the North Atlantic	127
<i>Dotsenko I.V., Fedorov Yu.A., Mikhailenko A.V.</i> The role of anthropogenic transformation in changing the levels of trace elements in the Azov Seas bottom sediments in a historical aspect	131
<i>Dubinin A.V.</i> Rare Earth Elements in the Ocean: New Research and Results	

<i>Izhitskaya E.S., Mukhametov S.S.</i> The impact of extreme flood conditions on methane distribution in the waters of the Golubaya Bay	135
	139
<i>Kokryatskaya N.M., Shevchenko V.P., Titova K.V., Vakhrameeva E.A.</i> Biogeochemical processes in the bottom sediments of small lakes of the Pymvashor tract (Bolshezemelskaya tundra)	143
<i>Kolyuchkina G.A., Sergeeva N.G., Syomin V.L., Lyubimov I.V., Podymov O.I., Basin A.B., Ostrovskii A.G.</i> The Black Sea bottom communities at lower boundary of the oxyphilic zone: structure and dependence on vertical oxygen stratification and sea shelf geomorphology	148
<i>Krasnova E.D., Voronov D.A., Patsaeva S.V., Gorshkova O.M.</i> Organic matter of meromictic lakes of the White Sea	153
<i>Kudryavtseva E.A., Kanapatskiy T.A.</i> Bacterial cell numbers, production and biomass in the Baltic Sea during summer 2010	157
<i>Leonov A.V., Zobkova M.V.</i> Kinetic BOD parameters characterizing long experiments with integrated water samples from central part of the Onega Lake	162
<i>Litvinenko I.V., Kursheva A.V., Petrova V.I., Batova G.I., Morgunova I.P., Gusev E.A.</i> Hydrocarbon molecular markers in the bottom sediments of the northeastern part of the Kara Sea	166
<i>Myslina M.A., Varenik A.V.</i> The ratio of nutrients in the atmospheric precipitations in Sevastopol and their impact on the ecosystem	171
<i>Nurlibaeva A.S., Podrezova N.A.</i> Distribution and analysis of hydrological and hydrochemical characteristics in the Bjerkesund Strait during August 2018	175
<i>Ovdina E.A., Strakhovenko V.D., Malov G.I., Solotchina E.P., Bukreeva L.N.</i> High-magnesian autogenic carbonates of calcite-dolomite series characteristics in bottom sediments of Kulunda plain small lakes	180
<i>Orehkova N.A., Konovalov S.K.</i> Biogeochemistry of sediments of coastal marine ecosystems under anthropogenic pressures	185
<i>Pautova L.A., Silkin V.A., Kravchishina M.D., Lisitzin A.P.</i> Calcification processes in the pelagic zone of the marginal seas of the Arctic Ocean influenced by the North Atlantic Current	

<i>Pautova L.A., Demidov A.B., Silkin V.A., Gladyshev S.V., Politova N.V., Gagarin V.I.</i> Coccolithophores in the summer phytoplankton of Irminger Sea	188 190
<i>Pogojeva M.P., Yakushev E.V., Petrov I.N., Yaeski E.A., Polukhin A.A., Makkaveev P.N., Protsenko E.A., Stepanova S.V., Khlebopashev P.V., Yakubov Sh.Kh., Staalstrom A., Norli M.</i> Biogeochemical composition studies of coastal sea water on Svalbard 2014-2018	195
<i>Rimskaya-Korsakova M.N., Dubinin A.V., Belyaev N.A.</i> Analysis of dissolved sulfite and thiosulfate in Black Sea watercolumn by HPLC after derivatization	199
<i>Romankevich E.A., Vetrov A.A., Ulyantsev A.S.</i> Notes on organo-chemical indicators in oceanology	204
<i>Sattarova V.V., Aksentov K.I.</i> Geochemical features of the deep-sea sediments from the Kuril Basin (Sea of Okhotsk)	208
<i>Sevastyanov V.S., Stennikov A.V., Fedulov V.S., Fedulova V.Yu., Kuznetsova O.V., Naimushin S.G., Dushenko N.V.</i> Isotope-molecular composition of marine sediment gases in the seep area of the Laptev Sea	212
<i>Sorokina V.V., Gerasyuk V.S., Soier V.G.</i> Organic Carbon along the Lower Don – northeastern part of the Black Sea continuum in 2006-2018	217
<i>Fedorov A.V., Paramonov L.E., Silkin V.A.</i> Light as regulator of phytoplankton community structure	219
<i>Fedorov Yu.A., Dmitrik L.Yu., Dotsenko I.V., Predeina L.M.</i> Model experiment to study the effect of iron sulfate on the distribution of its migration forms	224
<i>Shevchenko V.P., Maslov A.V., Fedorov Yu.A.</i> Systematics of a number of trace elements in the products of eruptions of some mud volcanoes of the North-West Caucasus	229
<i>Yakubenko V.G., Vostokov S.V., Silkin V.A., Pautova L.A., Vostokova A.S.</i> Hydrophysical conditions for the formation of coccolithophores blooms in the Abkhaz sector waters of the northeastern part of Black Sea in March 2011	

<i>Allan I.J., Vrana B., Christensen G., Terentjev P., Green N.W.</i> What can we learn from the ratio of penta and hexachlorobenzene concentrations in seawater?	233
	234
<i>Gundersen C.B., Steindal E.H., Yakushev E., Semiletov I., Christensen G.N., Osadchiev A., Braaten H.F.V.</i> Mercury pollution in the Barents region – Evaluating terrestrial release sources, concentration in rivers and transport to the sea	239
<i>Pakhomova S., Yakushev E., Schaanning M.</i> Modeling nickel leaching from abandoned mine tailing deposits in Jossingfjord	
N.A. Aibulatov Memorial Symposium “Geoecology, pollution of the World Ocean, new methods of four-dimensional monitoring”	245
<i>Volodina D. A., Talovskaya A. V.</i> Mineral and anthropogenic particles in the solid phase of the snow cover in impact area of cement plant located in the basin of the river Ob	250
<i>Ermolov A.A., Ilyushin D.G., Kizyakov A.I.</i> Ecological-geomorphological approach in assessing the sensitivity of the Azov-Black Sea region shores to oil pollution	253
<i>Ivanov M.V., Alatortsev A.V., Aksentov K.I.</i> Mercury content in the bottom sediments of the East Siberian, Laptev seas and the adjacent part of the Arctic Ocean	258
<i>Kuznetsov A.N., Fedorov Yu.A., Fattal P.</i> Dynamics of natural attenuation of seacoasts polluted by fuel oil: results of long-term observations, modeling and geographical analysis	263
<i>Leibman M.O., Dvornikov Yu.A., Kizyakov A.I., Khairullin R.R., Khomutov A.V.</i> Principles and cartographic modeling of the risk of gas emission crater formation on Yamal Peninsula	268
<i>Lopatnikov E.A., Kalinchuk V.V.</i> Gaseous elemental mercury Hg(0) in the surface atmosphere and Hg(0) fluxes from the sea surface to the atmosphere in the Sea of Japan in December 2018	272
<i>Melnik V.F., Melnik Ph.V.</i> Vertical distribution of some meiofaunataxons in abyssal deposits of Clarion-Clipperton fracture zone, Pacific Ocean	277
<i>Melnik Ph.V.</i> Megafauna animals distribution on slopes of Govorovguyot, Magellan seamounts, Pacific Ocean	

<i>Ovsepyan A.E., Fedorov Yu.A., Zimovets A.A.</i> Dynamics of mercury concentrations in the estuary of the Northern Dvina River according to long-term observations	282
<i>Ostrovs'kii A.G., Volkov S.V., Zatsepin A.G., Kochetov O.Y., Shvoev D.A., Korovchin'kiy N.M., Olshanskiy V.M.</i> Research and development of the shallow-water automated tethered profiler for 4D oceanology	287
<i>Ryazantsev G.B., Beckman I.N., Khaskov M.A., Shipilova L.M., Myslivets V.I., Safyanov G.A., Monin V.L., Voloshin V.S., Buntseva I.M., Lys Ya.I., Fedoseev V.M.</i> Placers of monazite sands on the beaches of the Sea of Azov	292
<i>Sinitsina N.N.</i> Comparison of 2- and 3-mention particles cloud sedimentation in fluid. Part 1.	297
<i>Sinitsina N.N.</i> Comparison of 2- and 3-mention particles cloud sedimentation in fluid. Part 2.	302
<i>Travkina A.V., Goryachenkova T.A., Borisov A.P., Solovyeva G.Yu., Lavrinovich E.A., Kazinskaya I.E., Ligaev A.N.</i> Features of distribution and bioaccumulation of the main technogenic radionuclides in the Kara Sea	307
<i>Khatmullina L.I.</i> Laboratory experiments on settling velocity of flat microplastic particles and fibers	311
<i>Tsygankova A.E., Bespalova L.A.</i> Emergency areas of the coastal zone of the Sea of Azov	316
<i>Pakhomova S., Lusher A.L., Yakushev E., van Bavel B., Sørensen K.</i> Sampling procedure and IR spectroscopy for the identification of marine plastic litter	321
<i>Yakushev E., Pakhomova S., Lusher A.L., Mazur A., Grinko A., Dautova T., Kosmach D., Semiletov I., Berezina A., van Bavel B.</i> Studies of microplastic distribution in subsurface waters of the Arctic Seas in the 73 cruise of RV “Akademik Mstislav Keldysh”, September-October 2018	326

**НЕФТЬ И ГАЗ НА ДНЕ МОРЕЙ И
ОКЕАНОВ**

**OIL AND GAS
IN THE SEAS AND OCEANS**

Александрова А.Г.¹, Смирнов А.Н.²

(¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: yasti2@mail.ru;

²ФГБУ ВНИИОкеангеология, г. Санкт-Петербург)

Ресурсное состояние и перспективы освоения шельфовой области российской Арктики

Alexandrova A.G.¹, Smirnof A.N.²

(¹Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow; ²FSBI “VNIIookeangeologia”, Saint-Petersburg)

Resource status and development prospects of the Russian Arctic continental shelf

Ключевые слова: континентальный шельф, комплекс полезных ископаемых арктической шельфовой области, геологоразведочные работы, комплекс полезных ископаемых арктической шельфовой области, нефтегазовые ресурсы, извлекаемые ресурсы, перспективы нефтегазоносности шельфа, обоснование положения внешних границ континентального шельфа (ВГКШ), суммарные извлекаемые ресурсы нефти и газа, нефтегазовая деятельность

Представлен краткий обзор современного состояния изученности ресурсного потенциала комплекса полезных ископаемых арктической шельфовой области России с акцентом на углеводородный ресурсный потенциал, определено фазовое состояние углеводородов в недрах арктического шельфа России и их распределение по акваториям морей, представлена схематическая карта размещения установленных и прогнозируемых минерально-сырьевых объектов в шельфовых областях российской Арктики.

В связи с количественной оценкой нефтегазовых ресурсов приведен краткий анализ лицензионного состояния объектов и выполнения запланированных геологоразведочных работ на арктическом шельфе.

Полезные ископаемые шельфовых областей принадлежат преимущественно к классу осадочных и делятся на две большие группы: 1) углеводороды (нефть, газ, конденсат) (УВ) и 2) твердые полезные ископаемые.

Результаты оценки на 01.01.2009 г. в очередной раз убедительно подтвердили, что континентальный шельф России обладает огромными нефтегазовыми ресурсами, существенно превышающими 100 млрд. т нефтяного эквивалента (н.э.) и весьма неравномерно распределенными по площади шельфа.

Главная особенность этого распределения – в приуроченности доминирующей части извлекаемых ресурсов УВ к недрам арктических морей, преимущественно – Карского и Баренцева с Печорским (рис. 1).

По вопросам геологического строения и оценки перспектив нефтегазоносности шельфа Баренцева моря – одной из наиболее крупных и изученных шельфовых областей накоплен обширный научный материал, вызывающий интерес в связи с расширением поисковых и разведочных работ на нефть и газ в морских акваториях, включая шельфовые [1, 3]. Исследованиями установлено, что Баренцево море залегает на устойчивой платформе, сложенной осадочными и частично, каледонскими метаморфическими породами [4]. Региональные поисково-разведочные работы на шельфе Баренцева моря позволили выявить углеводородные скопления практически по всему разрезу осадочного чехла.

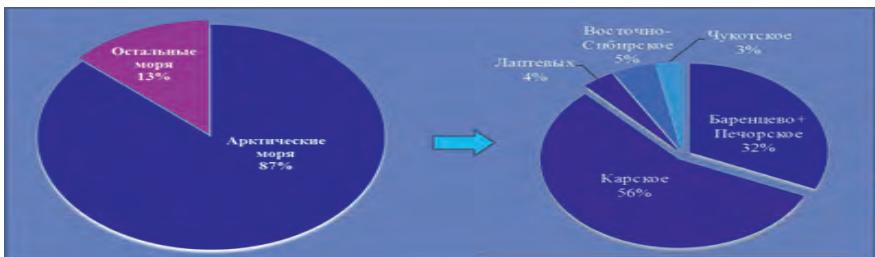


Рисунок 1. Доля арктических морей в начальные суммарные ресурсы углеводородов шельфов Российской Федерации

В этой связи необходимо отметить два важных обстоятельства: 1) в нефтегазовых ресурсах арктического шельфа преобладает свободный газ (рис. 2); 2) почти 90% ресурсов УВ арктического шельфа составляют ресурсы низших категорий – Д1 и Д2 (по Временной классификации запасов месторождений, перспективных и прогнозных ресурсов нефти и горючих газов, 2001 г.). Арктический шельф Российской Федерации, в целом, сегодня характеризуется крайне низким уровнем освоенности своих нефтегазовых ресурсов.

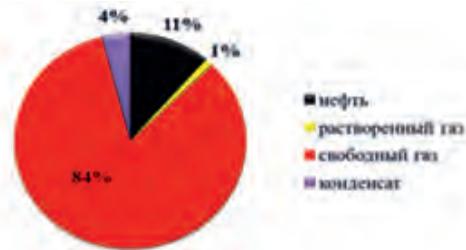


Рисунок 2. Фазовое состояние углеводородов в недрах арктического шельфа России

В то же время, на арктическом шельфе выполнены значительные объемы работ за счет средств федерального бюджета и, главным образом, за счет ПАО «Газпром» и ОАО «НК «Роснефть» с дочерними и аффилированными предприятиями

Опыт многолетних комплексных геолого-гидрогохимических исследований в пределах нефтегазоносных бассейнов, а также приведенные результаты работ показывают необходимость обязательного сочетания сейсморазведочных и геолого-гидрогохимических исследований на всех стадиях нефтегазопоисковых работ до производства глубокого поисково-разведочного бурения. Это позволит определить предполагаемый контур нефтяных и газовых залежей с их привязкой к конкретным опорным сейсмогеологическим горизонтам и определением возможных типов залежей [7, 8]. Региональные морские работы (преимущественно сейсморазведка МОВ ОГТ в комплексе с гравимагнитными исследованиями) проводились в последние годы в соответствии с проектом «Программы геологического изучения нефтегазоносности и лицензирования недр континентального шельфа Российской Федерации на период до 2020 г.», регулярно актуализируемым [9, 10].

К примеру, в 2015 г. региональные геологоразведочные работы на континентальном шельфе Российской Федерации по заказам Департамента по недропользованию на континентальном шельфе и Мировом океане (Моргео) проводились на 17-ти объектах. При этом 66% от общего объема затрат направлены на проведение геологоразведочных работ в арктических морях.

Лицензия на разработку Приразломного нефтяного месторождения, расположенного на шельфе Печорского моря, принадлежит ООО «Газпром нефть шельф». В рамках Международного арктического форума 9 апреля 2019 г. было заявлено, что ООО «Газпром нефть шельф» добыл 10-миллионную тонну нефти на Приразломном месторождении [12].

Нефть – на сегодня самое распространенное вещество, загрязняющее природные воды [13].

Перед началом крупномасштабного освоения региона, прежде всего, необходимо определить наиболее чувствительные сточки зрения биоразнообразия районы Баренцева моря [15, 16]. К приоритетным зонам особой чувствительности следует отнести и устьевые акватории крупных рек Баренцева моря, кроме того, характерная особенность шельфа Баренцева моря – его «переуглубленность» – большая часть дна моря лежит на глубинах 200–500 м.

Таким образом, состояние природной среды Арктики и освоение ее минеральных ресурсов определяются многими факторами, от глобальных климатических тенденций до действующих законодательных актов.

Продолжается работа по защите заявки, обосновывающей ВГКШ России, Продвижение границы континентального шельфа России вглубь Северного Ледовитого океана имеет принципиальное значение как для оборонных интересов страны, так и для расширения ее минерально-сырьевой базы,

учитывая высокую перспективность исследуемых районов в отношении нефтегазоносности.

Одним из результатов выполненной работы по проблеме ВГКШ стала созданная в ФГБУ «ВНИИОкеангеология» «Геоморфологическая карта Северного Ледовитого океана» масштаба 1:5000 000 [18, 19]. Геоморфологическая карта является важным компонентом частичного пересмотренного Представления России на расширенный континентальный шельф в Арктике, обеспечивает более обоснованные заключения о строении дна Арктического бассейна в российской зоне СЛО в категориях статьи 76 Конвенции Организации Объединенных Наций по морскому праву и дала возможность подтвердить и уточнить ранее сделанные основные принципиальные выводы о террасированном характере дна котловины Подводников, а также равнин Чукотской и Менделеева [18, 20].

Минерально-сырьевой потенциал шельфовых областей России характеризуется целым рядом особенностей, чрезвычайно широким спектром видов полезных ископаемых, однако необходимо отметить, что группа твердых полезных ископаемых для шельфовых областей в ресурсно-экономическом отношении является, безусловно, второстепенной.

Значительные величины прогнозных и потенциальных ресурсов в балансовой структуре по ряду полезных ископаемых гарантируют высокий прирост запасов в будущем при условии проведения соответствующих стадий геологоразведочных работ и научных исследований по видам сырья и созданию современной методической и аппаратурно-технической базы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлева Т.В., Гуревич В.И., Хасанкаев Б. Геологическое строение и нефтегазоносность шельфа Баренцева моря. Рига: Специализир. информ. центр ВНИИморгео, 1980. 101 с.
2. Панов Д.Г. Геологическая структура Баренцева моря в связи с морфологией его берегов // Уч.зап.МГУ. Сер.геогр. 1941. Вып. 48.
3. Prebolt H. Geology des Barentsschelfes. Abhandlungen zur Geotektonik. №4.Berlin, Academie-Verlag, 1951.
4. Vogt P.R. Рекогносцировочные геофизические исследования в Северном, Норвежском, Гренландском, Карском и Баренцевом морях
5. Маракова И.А., Овчарова Т.А. Перспективы нефтегазоносности Российской части шельфа Баренцева моря// Научное сообщество студентов: междисциплинарные исследования. URL: https://sibac.info/sites/default/files/conf/file/stud_3_2.pdf
6. Федоровский, Ю.Ф., Захаров Е.В., Оксенойд Б.Е. Нефть Баренцева моря – новый этап освоения// Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2005. № 12.
7. Ткаченко Т.Г., Ванштейн Б.Г. Основы эффективной методики нефтегазопоисковых геолого-гидрогеохимических исследований на

- Арктическом шельфе России // Сб. научных трудов под ред. В.Д. Каминского, Г.П. Аветистова, В.Л. Иванова. СПб.: ВНИИОкеангеология, 2018. 554 с.
8. Бурлин Ю.К, Ступакова А.В. Природные резервуары бассейнов Арктики и их нефтегазоносность // Разработка месторождений Арктического шельфа. Тронхейм, Норвегия, 2000. С. 15–35.
 9. Патин С.А. Нефть и экология континентального шельфа. Т. 1: Морской нефтегазовый комплекс: состояние, перспективы, факторы воздействия. М.: Изд-во ВНИРО, 2017. 326 с.
 10. Каминский В.Д., Супруненко О.И., Суслова В.В. Континентальный шельф Российской Арктики: состояние изучения и освоения нефтегазовых ресурсов // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 8. С. 977–985
 11. <http://mage.ru/ru/about/omage/history>
 12. shelf.gazprom-neft.ru/about/
 13. Немировская И.А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научный мир, 2013.
 14. Арктика на пороге третьего тысячелетия: ресурсный потенциал и проблемы экологии. СПб.: Наука, 2000. 247 с.
 15. Сесиль Х. фон Куилфелдт Уязвимые районы. Конфликт интересов. Отчет рабочей группы в группу экспертов по разработке Плана управления для Баренцева моря. 2003. https://network.bellona.org/content/uploads/sites/4/2015/07/fil_Bellona-Glava5.pdf
 16. Матищов Г.Г., Дженюк С.Л. Проблемы управления морским природопользованием и обеспечения экологической безопасности в российской Арктике // Вестник МГТУ. Т. 17. № 3. 2014. С. 531–539
 17. Арктический бассейн (геология и морфология) / под ред. В. Д. Каминский. СПб.: Изд-во. ВНИИОкеангеология, 2017. 291 с.
 18. Зинченко А.Г., Ю.Г. Фирсов Геоморфология дна Северного Ледовитого океана в контексте Конвенции ООН по морскому праву 1982 г.
 19. Каминский В.Д., Супруненко О.И., Смирнов А.Н. и др. Современное ресурсное состояние и перспективы освоения минерально-сырьевой базы шельфовой области российской Арктики // Разведка и охрана недр. 2016. № 9.
 20. Информационно-аналитические материалы: Итоги работы Федерального агентства по недропользованию в 2018 г. и планы на 2019 г. (<http://www.rosnedra.gov.ru/data/File/5232.pdf>, с.17).

An overview of the actual resource perspectives in the Arctic continental shelf region of Russia (including the phase state of hydrocarbons (HC) of the Russian Arctic shelf, their distribution over the waters of the Arctic seas, a schematic location map of estimated and perspective resource fields) is presented as a result of a descriptive analysis. Studying natural hydrocarbon background is a valuable parameter as it comes as a result of phytoplankton activity and leaching of (HC) from the sedimentary stratum, since (HC) are constant components of organic matter (OM). Due to the increasing offshore oil production on the Arctic shelf the study of (HC) in the ecosystem of the Arctic seas is quite urgent, especially in the Barents Sea characterized by the highest values of primary production of the Arctic seas.

Баранов Б.В., Дозорова К.А., Рукавишникова Д.Д.

(Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, г. Москва,
e-mail: bbaranov@ocean.ru)

Метановые сипы на восточном и западном склонах о.

Сахалин

Baranov B.V., Dozorova K.A., Rukavishnikova D.D.

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

**Methane seeps on the eastern and western slopes of the
Sakhalin Island**

Ключевые слова: метан, газовые сипы, о. Сахалин

Представлены результаты исследований метановых сипов на восточном и западном склонах острова Сахалин, проведенных в рамках трех международных проектов (2002 – 2015 гг.). Было зарегистрировано более 2000 газовых факелов и исследованы основные характеристики связанных с ними метановых сипов и их распределение с помощью сейсмических и гидроакустических методов.

Представлено обобщение геофизических данных, накопленных при изучении метановых сипов на восточном и западном склонах острова Сахалин с 2002 г. по 2015 г. в рамках трех международных проектов [1–3]. Данные были получены при батиметрической, гидроакустической и сейсмической съемках и при съемке гидролокатором бокового обзора.

Одним из основных признаков наличия метановых сипов на дне является присутствие в водной толще газовых пузырьков, которые приводят к образованию гидроакустических аномалий (газовых факелов), хорошо различимых на записях эхолота. При гидроакустической съемке на склонах было зарегистрировано около 2000 газовых факелов (рисунок а). Сейсмические исследования показали, что распределение газовых факелов контролируется подводящими каналами (разломами), которые имеют тектоническую природу или связаны с обрушением склона и наличием свободного газа в толще осадков.

Газовые факелы свидетельствуют об активности сипов, степень которой может существенно изменяться. Так, на западном склоне о. Сахалин один и тоже метановый сип мог находиться в активном или неактивном состоянии и в последнем случае газовый факел над ним не наблюдался. На восточном склоне острова высота одного из факелов в течение года уменьшилась с 2000 м до 800 м, а еще через год на записях эхолота он не регистрировался.

Метановые сипы образуют на дне характерные формы рельефа – покмарки или небольшие холмы. На восточном склоне о. Сахалин покмарки присутствуют повсеместно, за исключением его сегмента, граничащего с Курильской котловиной. Они встречаются в интервале глубин 500–1400 м, их

размеры и плотность распределения варьируют вдоль простирания склона. Над покмарками и холмами, которые являются активными, регистрируются газовые факелы (рисунок б).

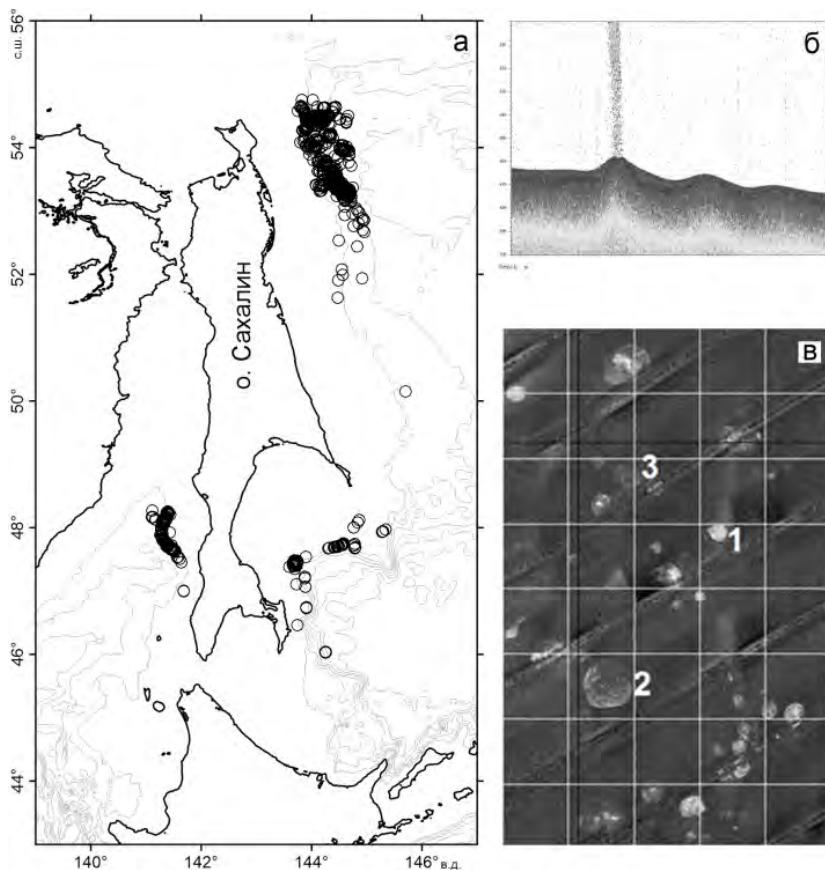


Рисунок. Газовые факелы, зарегистрированные на восточном и западном склонах о. Сахалин (а); фрагмент эхограммы с газовым факелом над холмом (б); изображение ГБО с сиповыми структурами. Размеры сетки составляют 1x1 км.

На западном склоне о. Сахалин поле газовых факелов совпадает с примечательными формами рельефа, которые были обнаружены в верхней части склона. Они представлены многочисленными V-образными депрессиями шириной до 250 м, глубиной до 20 м и длиной 1–3 километра.

Депрессии простираются субпараллельно склону, формируя в интервале глубин 400–300 м область длиной 80 км. Предполагается, что образование депрессий связано с гидравлическими разрывами, обусловленными разложением газогидратов и/или миграцией газовых флюидов с глубины, приводящей к росту порового давления в верхней части осадочного разреза.

Наряду с изменениями в рельфе на участках дна с метановыми сипами происходит изменение акустических характеристик осадков из-за наличия карбонатных корок и бентосных организмов, поэтому на изображениях гидролокатора бокового обзора (ГБО) метановые сипы выглядят как белые пятна на фоне темного осадка (рисунок в). Размеры сиповых структур колеблются от 100 до 800 м, они, как правило, имеют округлые формы, реже встречаются сипы неправильных или линейных очертаний. На участке восточного склона острова Сахалин площадью 2000 км² было выявлено более 700 сиповых структур с газовыми факелами. Несколько газовых факелов было зарегистрировано без связи с какой-либо сиповой структурой. Это может свидетельствовать о том, что высачивание газа началось здесь сравнительно недавно и еще не привело к модификации акустических характеристик осадков (образованию карбонатных корок и бентосных сообществ).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИО РАН 0149-2019-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cruise Report RV Akademik M.A. Lavrentyev Cruise 29. KOMEX II. Kurile Okhotsk Sea Marine Experiment. Leg 1 And Leg 2. / Eds.: Nicole Biebow, Ruslan Kulinich, Boris Baranov. GEOMAR Report 110. Kiel, 2003. 119 p. ISSN 0936 - 5788
2. Matveeva T., Soloviev V., Shoji H., Obzhirov A. Hydro-Carbon Hydrate Accumulations in the Okhotsk Sea (CHAOS Project Leg I and Leg II). Report of R/V Akademik M.A. Lavrentyev Cruise 31 and 32. VNIIookeangeologia. St. Petersburg, 2005, 164 p. ISSN: 5-88994-066-X
3. Operation Report of Sakhalin Slope Gas Hydrate Project II, 2015, R/V Akademik M.A. Lavrentyev Cruise 70. / Eds.: H. Minami, Y.K. Jin, B. Baranov, N. Nikolaeva and A. Obzhirov. Kitami Institute of Technology. Kitami, 2016. 119 p.

The results of long-term study of the methane seeps on eastern and western slopes of the Sakhalin Island in frames of three international projects (2002–2015) are presented. Over 2000 gas flares were recorded and main characteristics of associated methane seeps and their distribution were studied using seismic and hydroacoustic methods.

Вахнин М.Г.

(Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, -e-mail:misha2006@gmail.com)

Перспективы нефтегазоносности меловых отложений

Баренцморского шельфа

Vakhnin M.G.

(Institute of Geology of the Komi Science Center of the Ural Branch of RAS)

Oil and gas potential of the Cretaceous sediments of the

Barents Sea shelf

Ключевые слова: Баренцморской шельф, нефтегазоносность, меловые отложения, Север Тимано-Печорской провинции.

В данных материалах рассматриваются перспективы нефтегазоносности меловых отложений Баренцморского шельфа и севера Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. Несмотря на то, что в настоящее время на данной территории еще не открыто ни одного месторождения углеводородов, существует большой потенциал открытия здесь месторождений нефти и газа. Одной из причин данного обстоятельства является достаточно низкая изученность бурением Баренцморского шельфа.

В структуре Европейской части Арктического региона России существует несколько территорий развития платформенных меловых осадочных пород: Тимано-Печорская, Баренцево-Северо-Карская, Южно-Карская и Анабаро-Предверхоянская.

Меловая система на севере Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна представлена главным образом его нижним отделом. Здесь верхнемеловые отложения выделяются только частично на востоке Косью-Роговской впадины и в Верхнеадзьвинской депрессии. На территории Тиманской гряды меловые отложения были в основном размыты в результате происходящего на этом месте поднятия в период кайнозоя и сохранились лишь местами на склонах и в отдельных впадинах. В период с конца раннего мела и до настоящего времени на территории Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна в основном существовал континентальный режим, кроме тех районов, которые были расположены на севере Тимано-Печорского бассейна. Поэтому основная область распространения меловых отложений находится на севере провинции, ее шельфом продолжении, включая о-в Колгуев, и ограничена на севере Баренцево-Северо-Карской областью, и представлена нижнемеловыми отложениями, выходящими на поверхность по всей территории региона[1]. На северной территории ТПБ нижнемеловые породы скрыты четвертичными отложениями и располагают мощностями до 400 м, при этом глубина криогенной толщи в районе месторождения им. Р. Требса достигает 350–400 м. В этих

условиях термобарические характеристики способствуют образованию газогидратов в некоторых районах севера Тимано-Печорского бассейна. Также нижнемеловые отложения могут содержать газогидратные скопления и являться источником нетрадиционных ресурсов углеводородов [2].

В Баренцево-Северо-Карской области Восточно-Баренцевский мегапрогиб протягивается параллельно Новоземельской гряде на значительное расстояние, более 2000 км при ширине от прогиба 200 до 600 км. Причем данный прогиб характеризуется значительным увеличением мощности осадочного чехла по сравнению с окружающими его тектоническими элементами и включает ряд погруженных структур, например, таких, как Южно-Баренцевская, Северо-Баренцевская впадины. Сюда входит и ряд приподнятых структурных зон (Демидовско-Лудловская, Лунинская, Шкотмановская седловины и др.) [3].

Наиболее погруженная часть мегапрогиба расположена в Южно-Баренцевской впадине, где мощность осадочного чехла достигает 20-22 км. Однако к северо-востоку от нее вдоль простирания прогиба мощность осадочного чехла во впадинах последовательно уменьшается [4]. Приподнятые структурные зоны мегапрогиба сопоставимы по размерам с другими смежными впадинами. Причем наиболее четко они и осложняющие их локальные структуры выражены в юрско-меловой части разреза. Меловые отложения на данной территории соответствуют структурному рельефу юрских отложений [5]. Их мощность может изменяться от 0 до 2200 м. В Баренцевом море наиболее значительные меловые отложения имеют место в Южно-Баренцевской впадине, где мощность меловых отложений достигает более 2000 м [6]. Меловой комплекс в Северо-Баренцевской впадине и прогибе Святой Анны может достигать мощности до 1–1,5 км. Здесь впадины, как правило, обладают вытянутым субмеридиальным простиранием. Кроме того, существуют районы, где мощность меловых отложений может сокращаться до 300 м, и они в большинстве случаев приурочены к поднятиям [7]. Также в нижнемеловый период формируется окончательный структурный план таких поднятий, как Шкотмановская, Демидовско-Лудловская и Лунинская седловины. Таким образом, выделяются средние мощности, которые изменяются от 300 до 1000 м, лишь в отдельных случаях достигая 2000 м.

Неокомская часть юрско-неокомского разреза может иметь преимущественно глинисто-песчанистый состав. Поэтому для данных отложений характерна клиноформная модель залегания пластов. Также они развиты вдоль юго-западного борта Южно-Баренцевской впадины и большей частью характеризуются юго-западным падением. При этом мощность неокомских отложений может достигать 500 м.

Апт-альбские отложения на данной территории представлены в виде разнообразных чередований песчаников, алевролитов и глин. В аптской

части разреза преобладают песчаники, с прослойями угленосных слоев. На середину апта приходится максимум регрессии моря. Мощность аптальбских отложений доходит до 1000 м.

Верхнемеловые отложения в Баренцевоморском регионе достаточно сильно эродированы и в основном представлены маломощными до 100 м толщами песчаников, алевролитов и глин сеноманского возраста [8].

Характерным является то, что на определенных участках Баренцева моря, где мощность отложений максимальна, возможности нефтегазоносности благоприятны, хотя выделенных залежей в настоящее время пока не выявлено. В Баренцевоморском регионе в данный момент в нижнемеловых отложениях получены только газопроявления. Также в меловых отложениях выделяется глинисто-алеврито-песчаная толща апта – нижнего альба и преимущественно алеврито-глинистая толща среднего – верхнего альба и верхнего мела. Первую можно рассматривать как коллекторскую, а вторую как экранирующую. Предполагаемые залежи углеводородов вполне могут сформироваться за счет вертикальной миграции из юрско-триасовых отложений по разломам [9]. На норвежском шельфе открыто единственное в меловых отложениях нефтяное месторождение Мирсилде, которое находится на южном склоне поднятия Лоппа. Здесь нефтематеринскими породами для залежей в меловых отложениях могут служить верхнеюрские глины. Кроме того, значительный интерес представляют неокомские отложения, мощность которых может достигать 700 м, а кровля в центральной части Баренцева моря залегает на глубине до 2500 м. В этом случае отложения могут характеризоваться, по данным сейсмической записи, слоистостью, и в них выделяются антиклинальные и литологические ловушки. Существует сходство подобных образований и с неокомскими клиноформами Западно-Сибирского бассейна, что указывает на возможность обнаружения здесь скоплений углеводородов в песчанистых пластах тел бокового наращивания.

С использованием данных региональных опорных геотраверсов 2-АР и 3-АР выделены многочисленные морфоструктуры, характеризующиеся как грабены проседания и растяжения. Данная система разломов проходит сквозь меловые отложения. Выделенные грабены имеют нетектоническую природу, все это свидетельствует о продолжающихся и в настоящее время рифтогенных процессах. По образующимся разломам также возможна миграция углеводородов и формирование залежей углеводородов в ловушках различного генезиса в меловых отложениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алехин С.В. Строение мезозойских отложений Баренцева моря по сейсмическим данным // Осадочный чехол Западно-Арктической метаплатформы (тектоника и сейсмостратиграфия). Мурманск, 1993. С. 110–116.

2. Борисов А.В., Винниковский В.С., Таныгин И.А. и др. Шельф Баренцева и Карского морей – новая крупная сырьевая база России (особенности строения, основные направления дальнейших работ) // Геология нефти и газа. 1995. № 1. С. 4–9.
3. Верба М.Л. Современное билатеральное растяжение земной коры в Баренцево-Карском регионе и его роль при оценке перспектив нефтегазоносности // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2007. № 2.
4. Куклев В.П., Бурцев И.Н. Уголь и горючие сланцы // Атлас Республики Коми. М.: ООО Феория, 2011. С. 88–91.
5. Малышев Н.А. Тектоника, эволюция и нефтегазоносность осадочных бассейнов европейского севера России // Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 251–253.
6. Рябухин Г.Э., Зинин В.А. Перспективы нефтегазоносности меловых формаций шельфа арктических морей России // Геология нефти и газа. 1993. № 8.
7. Ступакова А.В. Структура и нефтегазоносность Баренцево-Карского шельфа и прилегающих территорий // Геология нефти и газа. 2011. № 6. С. 99–115.
8. Тимонина Н.Н., Зытнер Ю.И., Якуцени В.П. Нетрадиционные источники газа в Печорском нефтегазоносном бассейне // Серия препринтов сообщений «Научные рекомендации – народному хозяйству». Сыктывкар: Коми филиал АН СССР. 1985. Вып.50. С. 5–13.
9. Шипельевич Ю.В. Прогноз юрско-меловых обстановок осадконакопления в Южно-Баренцевской впадине по сейсмическим данным // Осадочный чехол Западно-Арктической метаплатформы (тектоника и сейсмостратиграфия). Мурманск, 1993. С. 131–140.

The most favorable areas for oil and gas content of Cretaceous sediments are associated with the central and western regions of the South Barents Depression, which contain shallow sandy-clay deposits and have significant, up to 2000 m., thickness of the Cretaceous complex. Other areas have small thickness and depth of the Cretaceous sediments and are not so favorable for the formation of hydrocarbon deposits.

Гришкевич В.Ф., Шайхутдинова Г.Х.

(Филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «КогалымНИПИНефть» в г. Тюмени)

Эволюция флюидопроводящей системы нефтематеринской баженовской свиты

Grishkevich V.F., Shayhutdinova G.H.

(ООО «LUKOIL-Engineering» branch «KogalymNIPINeft» in Tyumen)

Fluid flow architecture evolution of oil source Bazhenov formation

Ключевые слова: баженовская, седиментация, диагенез, радиолярит, миграция, грязевой микро-вулкан, Западная Сибирь

На этапе диагенеза основные проводящие каналы приурочены к пористым слоям радиоляритов и соединяющим их грязевым микро-вулканам. На начальных этапах катагенеза происходит смена фильности и типа коллектора сформировавшихся ранее путей водоотведения за счёт микрогидроразрывов слаболитифицированных радиоляритов, осуществляемых протонефтью, генерируемой в глинистых разностях баженитов.

Баженовская свита является основной нефтематеринской толщей Западной Сибири. Будущие бажениты (протобажениты) представляли собой органо-терригенные осадки и накапливались в центре большого застойного морского бассейна. Неоднородность разреза свиты формировалась периодическими изменениями уровня моря и привноса терригенного материала, а также переработкой уже отложившихся осадков донными, контурными и циклоническими течениями. В условиях подвижной водной среды тонкодисперсные глинистые частицы и частицы рассеянного органического вещества (РОВ) вымывались, в переработанном осадке оставались, в основном, органогенные минеральные частицы: преимущественно радиолярии и костные остатки рыб. Слои радиоляритов различной толщины и протяженности, переслаивающиеся с обогащенными органическим веществом более глинистыми осадками [1]. В этих слоях радиоляритов центральные капсулы скелетов образуют слабопроницаемый коллектор с алевритовым размером пористых минеральных частиц. Гравитационное уплотнение осадков требует отвода седиментационных вод. Основные латеральные перемещения флюидов происходят внутри проницаемых радиоляритов. Вертикальные движения флюидов из глинистых илов направлены к ближайшему проводящему пропластку радиолярита, а вертикальные перетоки между пропластками и в водный бассейн – по локализованным водоотводным трубкам и грязевым микро-вулканам [2]. В осадках протобаженитов, богатых РОВ, уже на глубинах

первых десятков сантиметров устанавливается восстановительный режим, с генерацией больших объёмов бактериальных газов (главным образом метана и углекислого газа). Биогенные газы поддерживают проходимость вертикальных каналов (грязевых вулканов, рис. 1).

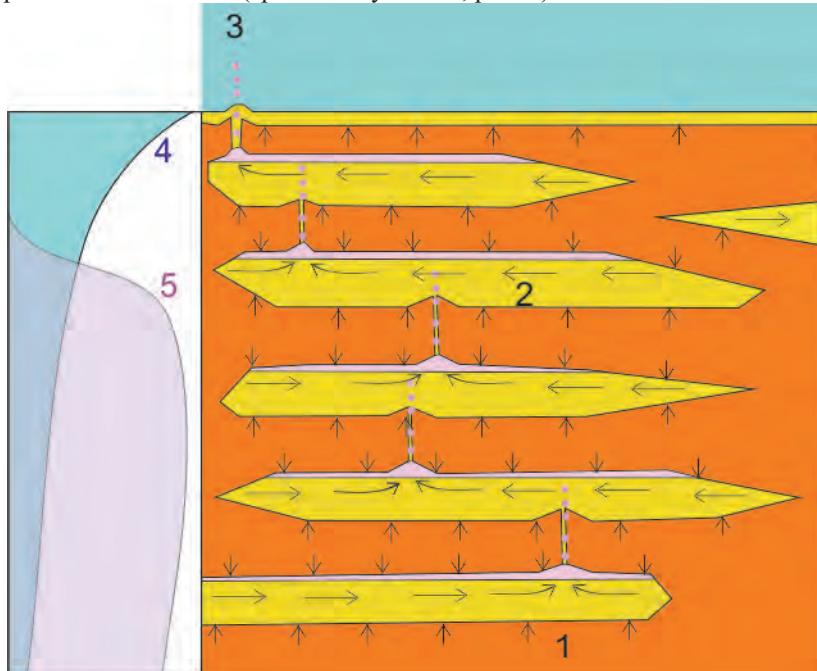


Рисунок 1. Флюидопроводящая система протобаженитов в раннем диагенезе. Обозначения: 1 – глины, 2 – радиоляриты, 3 – грязевой микроВулкан, 4 и 5 – кривые водоотделения и газообразования.

Отжимаемые из микрокапиллярных глин седиментационные воды несут в себе растворённые породообразующие компоненты. Их растворимость резко уменьшается при изменении структуры воды после её попадания в макрокапиллярные поры радиоляритов.

Породообразующие компоненты выпадают (кристаллизуются) внутри центральных капсул (раковин) радиолярий, не ухудшая проницаемость радиоляритов (рис. 2б). Их выпадение в межраковинных порах энергетически менее выгодно - мешает поток жидкости.

При уменьшении интенсивности потока происходит постепенное заполнение периферического порового пространства аутигенными минералами, при сохранении проводящих каналов (рис. 2в), обеспечивающих выход необходимого объёма флюидов (рис. 2г).

В неокомское время при боковом заполнении Западно-Сибирского бассейна флюидопроводящая система протобаженитов претерпела кардинальную перестройку. Прежде всего, за счёт перекрытия осадками теряется или очень затрудняется её прямая связь с водами морского бассейна через выходные каналы флюидов - грязевые микро-вулканы. Кроме того, структура проводящих каналов усложнялась за счёт пластических деформаций пород под тяжестью наступающего седиментационного склона. В это время слабо литифицированные протобажениты состояли из переслаиваний относительно прочных глинистых слоёв с радиоляритами, прочность которых существенно изменялась с глубиной (стадией диагенеза).

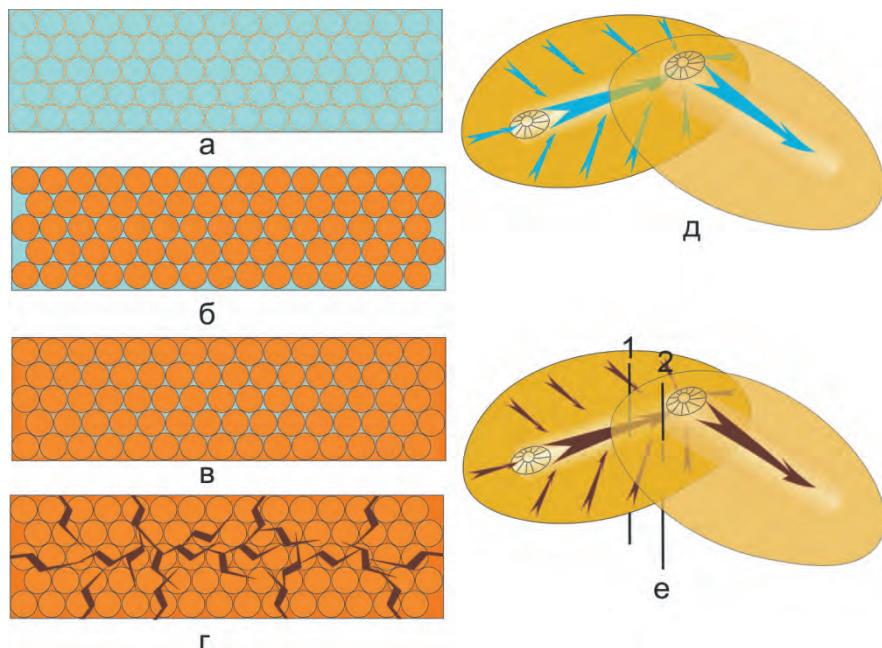


Рисунок 2. Стадии образования радиоляриита-коллектора: радиоляриевый ил (а), заполнение аутигенными минералами камор (б) и порового пространства (в), автофлюидоразрывы протонефти (г), итоговая структура водоотведения (д) и путей первичной миграции протонефти (е).

Тонкие слойки радиоляриита превращались в «бусы» микролинзочек, при большей толщине перетекание подвижного радиоляриита деформировало кровлю и подошву – слои вмещающих упруго-пластичных глинистых разностей. Но наиболее масштабным проявлением пластических деформаций протобаженитов является формирование аномальных разрезов баженовской свиты (рис. 3).

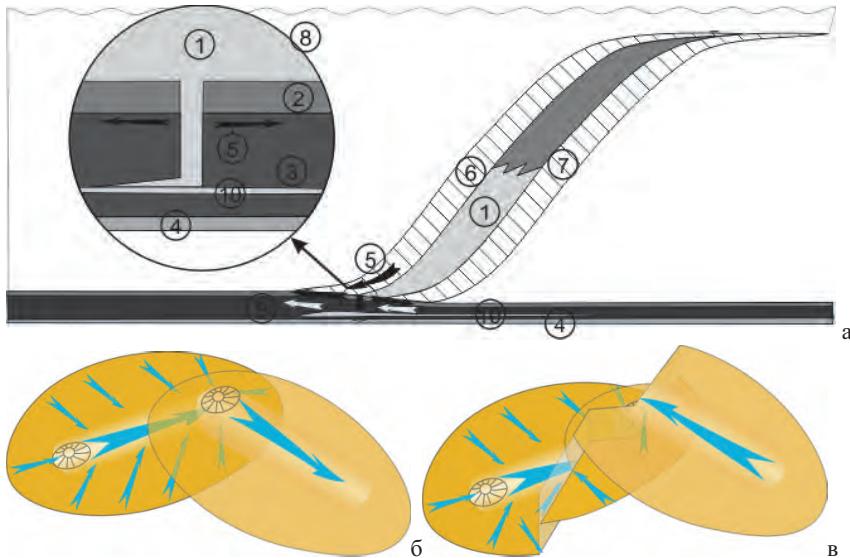


Рисунок 3. Стадия пластового оползня скольжения геомеханической модели [3] формирования аномальных разрезов баженовской свиты (а) и перестройка потоков отжимаемых флюидов (б и в): 1 – зыбучий песок, 2 – подачимовские глины, 3 – протобаженит, 4 – георгиевские глины, 5 – напряжение разрыва, 6 – активный блок оползня скольжения (глины), 7 – неподвижное основание оползня, 8 – место и глубина разрыва основания оползня, 9 - направление отжима седиментационных вод и подвижных радиоляритов баженовских отложений, 10 – подвижные радиоляриты.

Разрывные деформации, возникающие при формировании АРБ, резко изменяли и усложняли геометрию флюидопроводящих каналов (рис. 3б, в).

Можно выделить два крайних случая дальнейшей судьбы толщи протобаженитов по мере формирования АРБ. В первом случае – над телом внедрения оползневой пульпы сохраняется монолитная пластина баженитов: 20–25 м верхних слоёв свиты из, условно, 30 м её общей первоначальной толщины. Внутри этой пластины сохраняется ненарушенная стратиграфическая последовательность пачек и слоёв. Наследуется и флюидопроводящая система, но происходит её перестройка со сменой направлений и потоков флюидов. Во втором случае – пластина баженитов не сохраняется, они расщепляются и диспергируются в оползневой массе в процессе всплытия пластины по мере роста седиментационного склона. Соответственно разрушается и вся флюидопроводящая система.

На начальной стадии катагенеза вывод вод, образующихся в баженитах за счёт постоянного гравитационного уплотнение осадков, происходил по

унаследованной флюидопроводящей системе, открывающейся, главным образом, в ачимовские пески.

После постижения осадками глубин с температурами 50–70° С начинаются дегидратация глин и главная фаза нефтеобразования. Смесь капиллярно модифицированной воды с растворенными поронообразующими компонентами, жидких и газообразных органических веществ трансформирует проводящие каналы под изменённый состав флюида. В первоначальных порциях флюида преобладали вода и газ, которые посредством гидроразрывов формировали сланцеватость глинистых разностей и отводились существовавшими в радиоляритах проводящими каналами с гидрофильтральными коллекторами порового типа.

На момент главной фазы нефтеобразования тонкокапиллярные коллекторы радиоляритов были слабопроницаемы для воды и не проницаемы для нефти. Как следствие, на более поздних этапах в гидрофильтральной среде радиоляритов масляной частью потока осуществлялись микроавтофлюидоразрывы со сменой фильности минеральной матрицы. Массовые флюидоразрывы происходили внутри проводящих каналов, так как отток вод понижал давление в гидрофильтральной части коллектора. Поэтому в трещинном коллекторе общая структура флюидоотведения вдоль проводящих каналов и через бывшие грязевые микро-вулканы сохранялась (рис. 2г, е).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панченко И.В., Немова В.Д. Контуриты в баженовских отложениях Западной Сибири: формирование, распространение и практическое значение // Юрская система России: проблемы стратиграфии и палеогеографии. VII Всероссийское совещание: Москва, 18-22 сентября 2017 г. Научные материалы. Москва: ГИН РАН, 2017. С. 153–157.
2. Judd A., Hovland M. Seabed Fluid Flow: The Impact on Geology, Biology, and the Marine Environment. Cambridge University Press. 2007. 475 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511535918>
3. Гришкевич В.Ф., Лагутина С.В., Панина Е.В. и др. Геомеханическая модель формирования аномальных разрезов баженовской свиты: физическое моделирование и практическое применение // Геология, геофизика и разработка месторождений нефти и газа. 2017. № 3. С. 33–47.

At diagenesis stage the water removal permeable channels consist of porous radiolarian layers and mud micro-volcanos connecting them. At initial catagenesis stages these fluid removal ways were transform: the rock's philicity and collector's type of weak lithified radiolarites were converted due to intensive microfracings, executed by escaping protopetroleum, generated in organic enrich clayey differences.

Забанбарк А.

(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: azaban@ocean.ru)

**Основные причины гигантских скоплений углеводородов
в подсолевых аптских отложениях на континентальном
склоне Бразилии**

Zabanbark A.

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

**Principal reasons of giant hydrocarbon accumulations in
subsalt apt depositions at the Brazil's continental slopes**

Ключевые слова: нефть, газ, склоны, суперматерик, подсолевые, отложения, соль

Геологическая история подсолевых отложений тесно связана с тектоническими движениями, происходившими при распаде суперматерики Гондваны на Южно-Американский и Африканский континенты, около 150 миллионов лет назад, в раннемеловое время. Аптская соль является прекрасным флюидоупором, подсолевые коллектора по своим характеристикам просто превосходны, нефть прозрачна, легкая без примесей серы, а материнские породы обогащены зрелым органическим веществом.

В пределах континентальной окраины Бразилии выделяется одиннадцать осадочных нефтегазоносных бассейнов, протягивающихся вдоль береговой линии и захватывающих как сушу, так и шельфовые районы [1]. Особо значимые из них – бассейны Сантос, Кампос и Эспирито Санто. Все три бассейна расположены на юго-востоке Бразилии. Эти осадочные бассейны сложены мощной толщей пород мезозойско-кайнозойского возраста. Общая мощность осадочного чехла в этих бассейнах 15–20 км (рис. 1).

История геологического развития этих осадочных бассейнов, приуроченных к континентальной окраине Бразилии, во многом идентична, поскольку они возникли при распаде древнего материка Гондваны на Южно-Американский и Африканский континенты около 150 миллионов лет назад, в раннемеловое время. При распаде суперматерики Гондваны между этими континентами образовались огромные котловины. При этом краевые части континентов с течением времени превратились в крупные озера. Спустя миллионы лет в этих озерах стали накапливаться осадки, обогащенные органическим материалом, переносимыми реками в южном направлении. В то время как континенты дрейфовали друг от друга, органический материал откладывался и накапливался уже в новом пространстве, покрытом солеными водами новообразованного Атлантического океана. В аридные периоды времени соленые воды Атлантики испарялись и превращались в эвaporиты (галит, ангидрит и другие), покрывая толщу осадков, богатых органическим

веществом. Толща соли мощностью до 2000 м и более, образованная в этих палео-озерах, надежно перекрывает осадки с накопившимися в них органическими породами. В течение миллионов лет под воздействием термохимических процессов, этот органический материал преобразовался в углеводороды (нефть, газ). Мощность соли, как флюидоупора, меняется от бассейна к бассейну и имеет ограниченное распространение (рис. 1). Самая широкая часть поверхности солевого полигона до 400 км находится в бассейне Сантос. Распространяясь к северу, в 300 км от береговой линии, широта солевого полигона уменьшается до 100 м в бассейне Серджипи – Алагоас [3].



Рис. 1

Рисунок 1. Схема нефтегазоносных бассейнов. 1 – полигон распространения аптской соли; 2 – условные границы бассейнов.

В подсолевых глубоководных аптских (в бассейне Сантос апт-барремских) отложениях открыты в последнее десятилетие гигантские скопления углеводородов, что привело почти к удвоению запасов страны по нефти и по газу, доведя общие ресурсы соответственно до более 3 млрд. т и 4.7 трлн. м³. Бурением скважин на эти отложения установлено, что аптская солевая толща имеет автохтонное происхождение. Материнские породы в подсолевых отложениях представлены формацией Итапема (баррем-апт) мощностью от несколько сот метров, состоят из известняков и черных глинистых сланцев,

образованных в палео-озерах Лагоа Фейа (толща Писаррас). Сланцы органически обогащены и являются основными материнскими породами. Коллекторами в подсолевых отложениях являются формация Барра Велла, мощностью 300–350 м, состоят из известняков со строматолитами, возраст формации – апт.

Чтобы оценить уникальность подсолевых отложений сопоставим крупнейшие месторождения: Либра и Ронкадор (табл.). Месторождение Либра находится в бассейне Сантос в подсолевых отложениях. Из него добывают нефти больше, чем в 5 крупнейших месторождениях Бразилии вместе взятых: Ронкадор, Албакоре, Джубарте, Марлим и Марлим Сул [4]. Перечисленные месторождения находятся в бассейне Кампос в надсолевых отложениях. Кроме того, если пористость коллекторов надсолевых отложений порядка 15–20%, а проницаемость до 1–2 дарси, то характеристика подсолевых коллекторов гораздо выше – пористость порядка 30% и более, проницаемость достигает 5 дарси, а нефть светлая, легкая, почти без содержания серы, в отличие от тяжелых нефтей, преобладающих в надсолевых отложениях. Более того, залежи подсолевых месторождений надежно защищены 2000–4100 м толщей флюидоупора, состоящей из эвапоритов, обеспечивающей определенные температурные условия для сохранения жидких углеводородов (рис. 2).

Таблица. Сравнительная характеристика месторождений Либра и Ронкадор.

Название бассейна	Название месторождения	Год открытия	Глубина моря, м	Возраст флюида	Характер флюида	Уд. вес нефти, г/см ³	Запасы нефти, млн. т
Сантос	Либра	2010	2000	апт	нефть	0.8602	1800–1955
Кампос	Ронкадор	1996	1500–2000	альб и олиг.-миоцен	нефть	0.9465–0.8871	420

В 2017 г. 80 скважин из подсолевых отложений дали половину общей бразильской добычи нефти. Анализ более 80 крупных месторождений углеводородов, преимущественно нефтяных в глубоководной части бассейнов Сантос, Кампос и Эспирито Санто выявил тенденцию залегания этих крупных месторождений в продуктивной полосе нефтезалежей, протягивающихся в интервале глубин моря от 400 м до 2500 м (возможно и 3000 м и более) в системе внешних прогибов [2], которые простираются вдоль нижней половины континентального склона. Эта полоса, возможно, протягивается и далее на север. Все месторождения в этой полосе по категории запасов оцениваются как крупные и гигантские. В последние 10–15 лет поисково-разведочные работы ведутся уже в подсолевых отложениях

(рис. 3) Новые глубоководные и сверх глубоководные месторождения (глубина моря 1500–3000 м), а также бурение в подсолевые отложения апта в бассейнах Сантос, Кампос и Эспирито Санто открывают новые горизонты для Бразильской нефтегазовой индустрии.

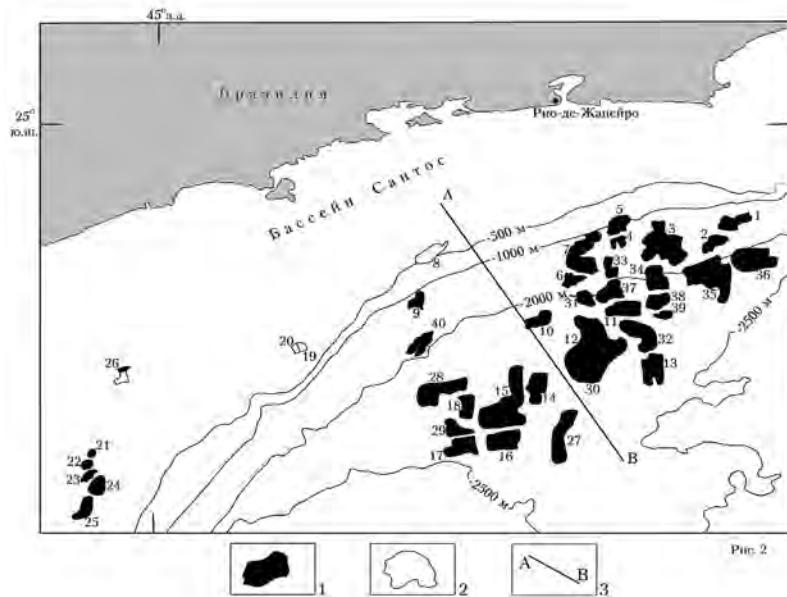


Рисунок 2. Схема нефтегазоносного бассейна Сантос. 1 – месторождения нефти; 2 – месторождения газа; 3 – профильный разрез АВ.

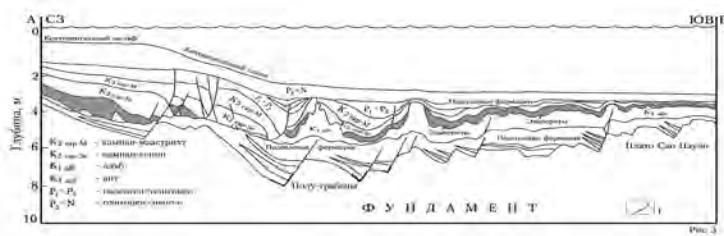


Рисунок 3. Геологическое строение бассейна Сантос. Подсолевые и надсолевые отложения. 1 – разломы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Забанбак А. Особенности нефтегазоносности бассейнов континентальной окраины Бразилии //Океанология. 2001. Т. 41. № 1. С. 147–154.
2. Конюхов А.И. Геологическая история пассивных окраин материков в Атлантическом океане // Изв. АНСССР. Серия Геология. 1982. С. 109–121.
3. Beasley C.J., Fiduk J.C., Bize E. et al. Brazil's Presalt play // Oilfield Review. 2010. V. 22 № 3. P. 28–37.
4. Silva R.I., Hirdan K., Marilin M. et al. Roncador production high lights . Libra opportunity offshore Brazil // Oil and Gas J. 2015. V. 113. Nov. 2 P. 60–63.

Geological history of subsalt is narrowly related to the tectonic movements, resulting from broken of the supercontinent Gondwana to South-American and African continents near 150 million years ago in early Cretaceous. The aptian salt is delightful cover, reservoirs are excellent, oil transparent and source rocks are enriched by mature organic matter.

Карнаух В.Н.

(Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток, e-mail: karnaukh@poi.dvo.ru)

Приповерхностные скопления газа в осадках юго-западной части залива Петра Великого (Японское море)

Karnaugh V.N.

(Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok)

Shallow gas accumulations in the sediments of the south-western part of the Peter the Great Bay (Japan Sea)

Ключевые слова: приповерхностные скопления газа, залив Петра Великого, Японское море.

В осадках юго-западной части залива Петра Великого обнаружены акустические аномалии, связанные с присутствием газа. Выполнена классификация типов акустических аномалий газовой природы в верхней части осадочного чехла и составлена карта их площадного распространения.

В юго-западной части залива Петра Великого выполнены исследования с использованием высокочастотного профилографа «GeoPulse Subbottom Profilier». Попутно осуществлялся промер глубин с помощью судовых эхолотов. Полученные данные вместе с материалами предшествующих исследований были использованы для изучения особенностей распространения приповерхностных скоплений газа в этом районе. Установлено, что дно моря представляет собой наклоненную на юго-восток слабохолмистую поверхность. На шельфе выделяются четыре ступени, образованные в результате колебаний уровня моря в позднем плейстоцене и голоцене. В их пределах распознаются главные элементы затопленных береговых линий – береговые валы, лагуны и абразионные уступы. Первая ступень располагается на глубине около 107 м, вторая – в интервале глубин 65–78 м, третья – на глубине около 56 м, четвертая – на глубинах 37–43 м. Средняя ширина лагун 1,5–3,0 км. Ширина береговых валов 1–2 км. Бровка шельфа располагается в интервале глубин 125–135 м.

Акустический облик осадков верхней части чехла в пределах погребенных элементов береговой линии сильно различается. Как правило, на шельфе глубже 55 м, в лагунах, на абразионных уступах и береговых валах в осадочных отложениях выделяются два слоя. Верхний слой представлен отложениями, акустический облик которых изменяется от прозрачного до умеренно стратифицированного, содержащего низкоамплитудные отражающие горизонты. Максимальные значения мощности слоя (5 м)

отмечается в депрессиях лагун (при вычислении принятая скорость звука в осадках 1600 м/с). На склонах береговых валов и абрационных уступов толщина слоя уменьшается до 2–3 м. Нижний слой имеет сложное строение и характеризуется резко переменным акустическим обликом. В его верхней части преобладают акустически прозрачные отложения. Нижняя часть слоя представлена образованиями с различной степенью стратифицированности (от слабой до умеренной), содержащими высокоамплитудные отражающие горизонты. Максимальные значения мощности нижнего слоя (17 м) отмечаются на склонах абрационных уступов. В лагунах толщина нижнего слоя уменьшается до 3–5 м. На береговых валах, как правило, наблюдаются акустически прозрачные или хаотические образования. В прозрачной части разреза иногда прослеживаются одиночные отражающие горизонты переменной интенсивности длиной в первые сотни метров.

В частях шельфа на глубинах менее 55 м склоны абрационных уступов представлены отложениями с прозрачным акустическим обликом. Отдельные локальные депрессии шириной до 1 км и глубиной до 15 м заполнены акустически стратифицированными образованиями.

Согласно результатам выполненных литологических работ [1], верхний слой в лагунах и на склонах абрационных уступов, а также береговые валы сложены средне- и мелкозернистыми песками, иногда с присутствием илистой фракции.

Примечательной особенностью строения юго-западной части зал. Петра Великого является наличие в осадочном чехле акустических аномалий различного вида: «покров», «колонна», «мутность», «столбы» и «завеса», подобных обнаруженным ранее в Амурском заливе [2].

Акустический «покров» выражается в виде интервала неупорядоченных непрерывных отражений, которые полностью скрывают и делают неразборчивой расположенную ниже часть сейсмической записи. Верхняя кромка аномалии, как правило, ровная и субгоризонтальная, иногда наклонная (повторяет наклон слоев осадочного чехла), характеризуется наличием высокоинтенсивных отражений. Борта аномалии обычно имеют крутую субвертикальную кромку. Размер аномалий в поперечнике достигает 1500 м. Глубина залегания их верхних кромок изменяется в диапазоне от 5 до 12 м от дна. Аномалии данного типа чаще всего встречаются в основании или средней части осадочного разреза.

Акустические «колонны» выглядят как узкие, шириной в первые десятки метров, прозрачные и полупрозрачные вертикальные зоны, нарушающие структуру записи. Высота «колонн» достигает 5 м. Их верхняя кромка, как правило, представлена высокоинтенсивным отражением. Часто «колонны» группируются вместе по 5–10 аномалий. В группах кровли отдельных аномалий могут находиться как на одном, так и на разных горизонтах.

Данный тип аномалий распространен в верхней части осадочного разреза на глубине 1–8 м от поверхности морского дна.

Акустическая «мутность» характеризуется присутствием интервала беспорядочных, хаотичных отражений различной степени интенсивности. Характерной чертой аномалии данного типа является неровная верхняя кромка с нечеткими контурами. Акустическая «мутность» фиксируется на глубинах 5–10 м ниже дна, в поперечнике она составляет 1500 м. Частный случай аномалий данного типа – акустические «столбы», которые имеют конусообразную форму и прослеживаются непосредственно из структур акустического фундамента. Диаметр основания «столбов» около 50–200 м, высота достигает 20 м, их внешние контуры, как правило, нечеткие. Часто «столбы» располагаются по периметру «покровов». Они могут быть одиночными, на расстоянии 50–400 м друг от друга, но встречаются и группы по 2–5 аномалий. Глубина, на которой фиксируются вершины «столбов», составляет 4–10 м ниже дна.

В осадках бухты Троицы и зал. Китовый обнаружены многочисленные аномалии типа «завеса». Они выделяются на глубине 2–8 м ниже дна. Ширина данных аномалий составляет 50–100 м, высота 6–14 м. Их кровля имеет грибовидную форму и часто характеризуется высокointенсивными отражениями. Внутренняя область «завес» акустически прозрачна. Аномалии данного типа полностью маскируют нижележащую структуру осадочных отложений.

В осадках юго-западной части зал. Петра Великого нами обнаружены специфические акустические аномалии различного вида, которые соответствуют приповерхностным скоплениям газа. Нами проведено картирование выделенных аномалий, и составлена карта их площадного распространения. На акватории юго-западной части зал. Петра Великого установлено 26 отдельных участков локальных приповерхностных скоплений газа, которые могут быть сгруппированы в пять больших областей.

Первая область располагается в северо-западной части бухты Рейд Паллада в пределах участков дна с глубинами 10–22 м. Размер области примерно 6×2 км. Здесь обнаружен полный набор акустических аномалий: «мутность», «покров», «колонны», «столбы» и «завеса». Минимальные значения глубины залегания кровли акустических аномалий составляют около 5 м ниже дна. Наиболее широко распространены аномалии типа АМ, встречающиеся, как правило, на границе между ступенями фундамента. Скорее всего, они маркируют разломные зоны, являющиеся проводниками газа к поверхности морского дна. Размеры отдельных аномалий АМ – от первых десятков метров до 1500 м в поперечнике.

Вторая, самая обширная, область прослеживается на расстоянии около 3 км к юго-западу от о-ва Фуругельма и занимает участки дна с глубинами

от 10 м до немногим более 30 м. Размер области примерно 14×9 км. Почти половина площади области находится в пределах Дальневосточного государственного морского заповедника. Здесь преобладают аномалии типа «покров» и «мутность». Кровли АП фиксируются на глубинах 3, 6 и 8 м ниже дна, наблюдается тенденция увеличения глубины кровли аномалий с ростом глубины моря. Там, где глубина моря увеличивается до 25 м и более, преобладают аномалии типа АМ, кровля которых находится на глубине около 6 м ниже дна. Аномалии типа «колонна» и «столбы» здесь редки, и их кровли располагаются наиболее близко к поверхности – на глубине около 3 м.

Третья область занимает площадь внешней части зал. Китовый (между бухтами Троицы и Витязь), преимущественно в пределах осевой части затопленной палеолагуны, и акваторию центральной и южной частей бухты Троицы. Здесь выделяется цепочка признаков наличия газа общей протяженностью около 15 км и шириной до 2 км. В данной области преобладают аномалии типа «завеса», аномалии типа «покров» имеют подчиненное значение. Как отмечено выше, приповерхностные скопления газа в виде аномалий АЗ располагаются на небольшой глубине – всего около 2 м ниже дна. Западнее п-ова Гамова на расстоянии около 0,5 км от берега обнаружен участок размером примерно $1,5 \times 1,5$ км с приповерхностными скоплениями газа, выраженными в виде аномалий типа «завеса», «столбы», «колонны» и «мутность».

Четвертая область находится в 3–4 км к юго-востоку от о-ва Фуругельма, в пределах участков дна с глубинами от 57 до 85 м. Размер области примерно 13×7 км. Здесь преобладают аномалии типа «покров», прорываемые аномалиями типа «колонна», выступающими над АП на высоту 2–5 м. Кровля АП маркируется горизонтом высокointенсивных отражений на глубине около 12 м ниже дна. Размер АП в поперечнике достигает 4–5 км. Аномалии типа «столбы» имеют подчиненное значение, их вершины находятся на глубине около 9 м от дна.

Пятая область выделена на западном борту Гамовского каньона, в месте его вреза в шельф в интервале глубин моря 120–135 м. В этом районе приповерхностные скопления газа сгруппированы в область размером 5×2 км, протягивающуюся вдоль бровки шельфа. Здесь преимущественно распространены аномалии типа АП, кровля которых лежит на глубине 7–8 м ниже дна. Многочисленные акустические «колонны» прорывают АП и почти достигают морского дна, располагаясь на глубине около 1 м от дна.

Кроме пяти описанных выше больших областей с приповерхностными скоплениями газа в осадочных отложениях на площади залива существует еще несколько изолированных небольших участков размером до нескольких квадратных километров, где обнаружены акустические аномалии газовой природы. Предположительно они могут маркировать места новых зарождающихся или же уже разрушенных старых скоплений газа.

Ранее были представлены доказательства наличия обширных приповерхностных скоплений газа в осадочных отложениях северной части зал. Петра Великого [2]. Обнаружение подобных газовых включений в позднеплейстоцен-голоценовых осадках юго-западной части залива предполагает существование здесь второй по значимости провинции газонасыщенных шельфовых осадков. Источником газа могут служить угленосные осадочные отложения фундамента – углистые алевролиты с линзами каменных углей пермского возраста [3]. Образование газа возможно и в результате разложения органических остатков в осадках погребенных лагун.

Работа выполнена по теме госзадания AAAA-A17-117030110033-0 “Палеоокеанология окраинных морей Востока России и примыкающих районов Тихого океана, особенности и этапность кайнозойского осадконакопления, магматизма и рудогенеза” и гранта AAAA-A18-118022090002-7 программы “Дальний Восток” ДВО 18-1-008 “Строение и развитие земной коры дна дальневосточных морей России и Восточного сектора Арктики, прогноз и оценка энергетических и минеральных ресурсов их шельфовых областей” в рамках темы ТОИ ДВО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марков Ю.Д. Южно-приморский шельф Японского моря в позднем плейстоцене и голоцене. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1983. 128 с.
2. Karnaugh V.N., Astakhov A.S., Vereshchagina O.F. et al. Formation of subsurface shallow gas accumulations in Amurskiy Bay (Peter the Great Bay, Sea of Japan) as a result of postglacial sea-level change, paleoceanographic conditions and hydrological activity // Marine Geology 2016. V. 372. P. 31–52.
3. Анохин В.М., Рыбалко В.И., Аленичева А.А. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. М-б 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Дальневосточная. Лист К-(52), 53. Владивосток; СПб.: Карт. фабр. ВСЕГЕИ, 2011. 332 с.

High-resolution seismic investigation were carried out to study the south-western part of the Peter the Great Bay. Acoustic anomalies associated with gas presence were revealed. Their lateral extension has been mapped. Analyses of the geological structure of the bay depression suggest that the Permian sediments with coal layers and peaty sediments in the base of Holocene strata are the possible the gas source origin.

Конюхов А.И.

(Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
e-mail: konyuhov@geol.msu.ru)

Зоны нефте- и газонакопления в подсолевых отложениях глубоководной части окраин континентов в Мировом океане

Konyukhov A.I.

(Faculty of geology of Moscow State University, Moscow)

Areas of oil and gas accumulation into presalt deposits in the deep water part of continental margins in the World Ocean

Ключевые слова: подсолевые отложения, залежи нефти и газа, окраины материков

Солевые отложения широко распространены на континентальных окраинах Мирового океана. Большинство древних раннекембрийских (Ормузских) эвапоритов образуют множество соляных антиклиналей и диапиров, благодаря которым на берегах и в акватории Персидского залива расположены большие газовые и нефтяные месторождения. Региональные флюидоупоры представлены солями даланских и канганских формаций позднепермского и ранне-триасового возраста. Новые важные открытия последних лет были сделаны в глубоководных частях континентальных окраин, где в осадочных отложениях находят толщи соленоносных отложений, перекрывающие карбонатные или терригенно-обломочные коллекторы. Большинство нефтегазоносных районов этого типа расположены в бассейнах Санtos и Кампос на бразильской окраине, а также на другой стороне Южной Атлантики, включая бассейны Габона, Конго и Кванзы в Западной Африке, где широко распространены эвапориты позднеантского возраста. Другая зона, в которой недавно было открыто много крупных скоплений газа, расположена в глубоководной Левантской впадине (центральная часть бассейна Леванта). Здесь мессинские соли покрывают толщу олигоценовых и раннемиоценовых песчаников, в которых обнаружены такие большие месторождения биогенного газа, как Тамар, Далит, Левиафан и Афродита.

Обнаружение газового месторождения Зорх на склоне подводного плато Эратосфена, крупнейшего в Средиземноморском регионе с запасами газа 30 трлн куб.футов, вызвало большую дискуссию в научных и политических кругах. Это месторождение газа приурочено к рифовому комплексу, содержащему также лагунные отложения. Недавно было объявлено об открытии в том же регионе еще одного приуроченного к карбонатному рифу под названием Калипсо месторождении, которое содержит значительные газовые ресурсы.

На окраинах материков в Мировом океане расположено много осадочных бассейнов, в разрезе которых присутствуют толщи минеральных солей, сыгравшие важную роль в формировании крупных зон нефте- газонакопления. Самыми древними считаются Ормузские соли.

Их галокинез сопровождался образованием крупных складок, штоков и диапиров в акватории и на прибрежной равнине Персидского залива, к которым приурочены многочисленные залежи углеводородов (УВ). Региональными флюидоупорами на крупнейшем из известных в настоящее время газовом месторождении Парс-Северный купол служат ангидриты формаций Далан и Канган. Они накапливались в береговой полосе на восточной окраине Аравии, занятой лагунами и себхами в конце перми–начале триаса. Помимо этих эвапоритов в мезозойско-кайнозойском разрезе акватории Персидского залива распространены и другие соленосные отложения (Ханифа, Готния, Гачсаран и др.), являющиеся экранами для многочисленных залежей нефти.

Не менее известны эвапориты серии Цехштейн, с которыми связано образование диапиров в центральном грабене Североморского бассейна, а также Loанские соли келловейского возраста, во многом определившие размещение месторождений УВ в Мексиканском заливе. Экранами для многочисленных залежей газа в известняках формации Смаковер в американской части Галф Кост служат ангидриты Букнер, отложенные на границе юры и мела. На окраинах континентов в центральной части Атлантики широко распространены и другие комплексы эвапоритов. Речь идет о соленосных отложениях, аккумуляцией которых был отмечен начальный этап распада Пангеи в конце триаса – начале юрского периода. Они развиты в верхней части толщи континентальных красноцветов и были перекрыты мощным чехлом более поздних осадков. Под их давлением соли образовали протяженные зоны грибовидных диапиров на окраине Марокко и Мавритании. Из-за отсутствия в нижней половине осадочного чехла нефтематеринских отложений и незрелости сеноман-туронских черных глин – в верхней его части, в этих регионах не было условий для формирования залежей нефти, и в зонах развития соляного диапирисма известны лишь газовые месторождения. Эвапориты того же возраста распространены в Средиземноморском регионе, где с ними связаны небольшие залежи газа.

За последние десять лет в Мировом океане были открыты десятки крупных и мелких месторождений нефти и газа, которые в большинстве своем приурочены к глубоководным районам пассивных окраин континентов. Здесь в разное время и при различных обстоятельствах происходило осаждение минеральных солей, образовавших мощные региональные экраны, которые препятствовали рассеиванию углеводородов (УВ), сформировавших залежи нефти и газа в подсолевых отложениях. Один из таких флюидоупоров образовался в конце рифтовой стадии развития той части Южной Атлантики, которая благодаря Китовому хребту и поднятию Сан Пауло оказалась изолированной от океана в эпоху

глобального падения уровня морских вод в позднем апте, вызванного резким похолоданием климата. В относительно узком пространстве, где формировались будущие нефтегазоносные бассейны Кампос, Сантос и Эспириту Санту Бразилии, с одной стороны, а также Габонский, Конголезский и Ангольский (Кванза) бассейны Западной Африки с другой, располагались обширные солеродные лагуны. В них за короткий промежуток времени были отложены минеральные соли (ангидрит, галит, карналлит и тахгидрит) образовавших толщу мощностью от 1,5 до 2 км. В процессе альбского спрединга океанской коры эта толща разделилась на примерно равные части, одна из которых осталась на окраине Бразилии, другая же отошла к Западной Африке. Соленосная толща залегает в верхней части континентального склона на глубинах 1,5–2 км от поверхности дна. Соли перекрывают разрез вулканогенных и осадочных пород мощностью 2–4 км, унаследованный от рифтовой стадии развития в бассейнах окраин Бразилии и Западной Африки.

На окраине Бразилии (бассейны Сантос и Кампос) большую часть УВ генерировали неокомские отложения серии Лагоа Феа. Эти УВ мигрировали вдоль базальной поверхности соляной толщи до обширных “окон”, в которых соль отсутствует. Отсюда они перемещались в вышележащие породы и заполняли структурные ловушки. Там, где соли образуют сплошной покров, миграция была невозможна. При бурении в 2016 г. одной из скважин в бассейне Сантос, вскрывшей соляной экран, был получен приток нефти из подсолевых карбонатных пород, которые представлены постройками строматолитов (свита Макабу). Большинство пор в них приурочены к слойкам с фенестровой текстурой. Вместе с перекрывающей солью строматолиты образовали надежные природные резервуары, способные вмещать скопления УВ. Вскоре в одном из них было открыто крупное месторождение Тюпи с запасами более 18 млрд баррелей нефти. Прекрасными коллекторскими свойствами обладают и залегающие ниже известняки Кокинас, сложенные полыми раковинами моллюсков и, гастрапод. Зона развития карбонатных коллекторов прослеживается вдоль континентального склона Бразилии на расстояние 800 км. За последние годы в них в бассейнах Сантос и Кампос было открыто более пятнадцати месторождений нефти. В компании Петробраз полагают, что их разработка позволит в полтора раза увеличить ежегодную добычу нефти в Бразилии.

Вскоре поиски залежей УВ в подсолевых отложениях начались и на окраинах Западной Африки, которые также привели к обнаружению крупных скоплений УВ в конголезском секторе окраины (Конго Браззавиль) было открыто газонефтяное месторождение, а при бурении в соседнем габонском секторе – крупная залежь газа. В обоих регионах коллекторами являются не карбонатные породы, а терригенные песчаники. В 2013–14 гг. в бассейне Кванза были открыты месторождения нефти Лонтра и Бикуар.

Другим регионом, к которому в последнее время привлечено внимание не только геологов-нефтяников, но также политиков и бизнесменов, является бассейн Леванта, где, начиная с 2008 г., продолжаются открытия крупных залежей газа. Этот бассейн, расположенный в ЮВ периферии Средиземного моря, включает глубоководную (1,5–2,2 км) Левантскую впадину, граничащую на З с подводным плато Эратосфена, а на В – с континентальной окраиной Леванта, в составе которой находится шельф и подводный склон Египта, Израиля, Ливана и Сирии. Верхняя часть осадочного чехла Левантской впадины сложена отложениями олигоцен-миоценового и плиоцен-четвертичного возраста (песчаниками и глинами), разделенными мощной (до 2 км) толщей мессинских солей. Эти соли служат региональным экраном для олигоцен-миоценового продуктивного комплекса, в котором сосредоточены основные залежи биогенного газа (пл. Тамар, Левиафан, Далит и др.), открытые в экономической зоне Израиля в песчаных пластах нижнего миоцена. Помимо кварца, содержание которого в продуктивных песчаниках на пл. Тамар превышает 95%, в качестве примеси присутствуют полевые шпаты и другие неустойчивые к выветриванию минералы. Это свидетельствует о том, что обломочный материал поступал в Левантскую впадину вместе с выносами Прото-Нила. Плащеобразное залегание этих осадков, а также отсутствие в них (судя по описанию керна) оползневых текстур и градационной слоистости, характерных для турбидитов, позволяет предположить, что глубины морского дна в присклоновой части Левантской впадины того времени были значительно меньшими в сравнении с современными (1500–1800 м) и не превышали нескольких сотен метров.

Об относительной мелководности Левантской впадины в миоценовое время свидетельствует долговременное развитие мощной карбонатной постройки Зохр на ЮВ склоне подводного плато Эратосфена, где в 2015 г. было открыто уникальное по запасам для Средиземноморья (около 29 трлн куб.фут) месторождение газа. В настоящее время она располагается в районе с теми же глубинами дна (более 1500 м), что и площадь Тамар (1667 м) на другой стороне впадины. В раннем и начале среднего миоцена вершина биогермы Зохр, сложенная рифовыми и лагунными известняками, находилась у поверхности моря. К концу миоцена участок морского дна, на котором она располагалась, опустился на значительную глубину и был перекрыт толщей мессинских солей, что обеспечило сохранность залежи. Недавнее открытие газового месторождения Калипсо, приуроченного к карбонатному рифу на западном склоне подводной горы Эратосфена, подтвердило высокую перспективность карбонатных коллекторов не только в бассейне Леванта, но и во всем Восточном Средиземноморье [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конюхов А.И., Шарафутдинов В.Ф., Калабин В.В. Геологическое строение, обстановки аккумуляции и нефтегазоносность олигоцен-миоценовых и плиоцен-четвертичных отложений в бассейне Леванта // Георесурсы. 2019. Т. 21. № 2. С. 80–93.

Saline deposits are wide spread on continental margins in the World Ocean. Most old Early Cambrian (Ormuz) evaporates form many salt anticlines and diapirs, with which there are large gas and oil fields on shores and inside the Persian Gulf. The regional seals are represented by salts of Dalan and Kangan formations of Late Permian and Early Triassic age. New important discoveries of late years had made in deep water parts of continental margins, where in the sedimentary succession take place a thick saline deposits, covering carbonate or siliciclastic collectors. Most oil and gas prolific areas of this type are situated in Santos and Campos basins of Brazilian margin as well as on the other side of South Atlantic ocean including Gabon, Congo and Kwanza basins of Western Africa, where evaporates of Late Aptian age are wide spread. Another zone, in which many large gas accumulations recently were discovered, is located in deep water Levantine depression (central part of Levant basin). Here Messinean salts cover a thick succession of Oligocene and Early Miocene sandstones in which were detected such great fields of biogenic gas as Tamar, Dalit, Leviathan and Aphrodite.

Discovery of Zohr gas field on the slope of Eratosthenes seamount, the biggest in Mediterranean region with the resources at 30 Tcf gas, had made great discussion in scientific and public papers. That gas accumulation is presented in reef complex, containing also lagoonal deposits. Announce came recently about the existence in the same region of another calcareous building named Calipso, that contains the considerable gas resources.

**Обжиров А.И., Телегин Ю.А., Шакиров Р.Б.,
Пономарева А.Л.**

(Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильчева ДВО РАН,
г. Владивосток)

**Природные газы в Дальневосточных морях, их участие в
геологических процессах, и использование как индикаторов
для поиска газогидратов, нефтегазовых залежей и решения
других геологических задач**

Obzhirov A., Telegin Yu., Shakirov R., Ponomareva A.

(V.I.Ilichev Pacific Oceanology Institute FEB RSA, Vladivostok)

**Natural gases in the Far-Eastern Seas, to participate them in
geological processes, to use them like indicators to search gas
hydrate, oil-gas deposits and to decide other geological tasks**

Ключевые слова: природные газы, Дальневосточные моря, газогидраты, залежи нефти и газа

Природные газы пронизывают Землю и участвуют в геологических процессах на Земле. Углеводородные газы (CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_4$) образуют в донных осадках морей газогидратов, нефтегазовых залежей, создают восстановительную среду и способствуют образованию различных аутигенных минералов, в том числе сульфидов, карбонатов. Углекислый газ (CO_2) способствует образованию окислов, водород и гелий (H_2 , He) являются индикаторами глубинной миграции газа по зонам разломов и активизации сейсмо-тектонических явлений. Состав газовых компонентов и их количество используются, как индикаторы решения геологических задач.

Лаборатория Газогеохимии ТОИ выполняет изучение распределения природных газов в воде и донных осадках Дальневосточных морей с 1977 г. Концентрации метана, тяжелых углеводородов ($\text{C}_2\text{-C}_4$), углекислого газа, водорода, гелия, их соотношения используются, как индикаторы для: 1) поиска месторождений нефти и газа, 2) картирования зон разломов, выявление их глубины проникновения и сейсмо-тектонической активности, прогноза землетрясений и цунами, 3) поиска газогидратов в комплексе с геофизическими и гидроакустическими исследованиями, 4) изучение формирования морфоструктур в донных осадках, которые формируются в районе выходов пузырей газа (метана) из донных отложений в воду. Поверхность дна нарушается, происходят оползни, провалы, бугры. В районе аномальных концентраций метана в придонной воде и в донных отложениях формируется оазис жизни биоты – микробного сообщества, планктона, бентосных организмов, крабов, рыбы. Это связано с ростом метанокисляющих бактерий, которые создают богатую пищевую среду.

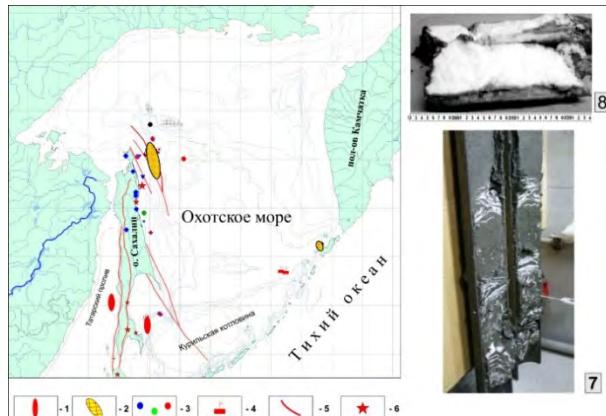
В результате газогеохимических исследований в Охотском море [1–3], первый поток пузырей метана был обнаружен в 1988 г. на Сахалинском

северо-восточном склоне Охотского моря (рис. 1). В районе этого потока в 1991 г. были обнаружены газогидраты в верхнем слое (1–5 м от поверхности дна) донных осадков. Дальнейшие исследования показали рост их количества. В настоящее время потоков метана обнаружено более 500 в Охотском и около 200 в Японском морях. Вместе с ростом количества потоков пузырей метана увеличилась его концентрация в придонной воде в 50–100 раз, достигая 2000–5000 нл/л (рис. 2). Сопряженно с увеличением количества выходов метана и его концентраций в донных осадках и водной толщи, произошел ряд эпизодов землетрясений в западной части Охотского моря и его прибрежной части (Кунаширское, 1994, Нефтегорское, 1995, Хоккайдское, 2003, Невельское, 2007 и др.)

С 1984 по 1988 гг. выполнялись газогеохимические исследования по контракту с трестом «Дальморнефтегеофизика» (г. Южно-Сахалинск) в Охотском море для выделения первоочередных объектов для бурения нефтегазопоисковых скважин на Сахалинском шельфе. Сейсмическими работами были выделены структуры, перспективные на поиски углеводородов. Но нефтегазопоисковое бурение на этих структурах открывало залежи в 50% случаев. Для дополнительной оценки наличия в них углеводородов и выделения первоочередных структур для бурения, была применена газогеохимическая съемка, разработанная в лаборатории Газогеохимии ТОИ ДВО РАН [1–3]. На 6 структурах из 7, на которых был дан положительный прогноз газогеохимическим методом, бурением вскрыты промышленные залежи нефти и газа, на 1 – непромышленные. На 3 структурах из 3, где был дан отрицательный результат, залежей углеводородов бурением обнаружено не было. В настоящее время на многих структурах, в которых перспектива нефтегазоносности были оценены по результатам газогеохимических исследований в Дальневосточных морях положительно, бурением были обнаружены газогидраты и залежи нефти и газа.

Условия формирования и разрушения газогидратов, возможности моделирования этих процессов изучались в морских экспедициях на Сахалинском северо-восточном склоне Охотского моря в течение многих лет в рамках российско-германского и российско-корейско-японского проектов КОМЕКС (1998–2004 гг.), ХАОС (2003, 2005 и 2006 гг.) и САХАЛИН (2007–2012–2017 гг.). В результате выполненных исследований были обнаружены многочисленные потоки пузырей метана из донных отложений в воду и участки дна, содержащие газовые гидраты в донных осадках [9–12]. Усилиями всех участников многочисленных экспедиций в Охотское море, был разработан комплексный метод поиска и изучения газогидратов [4]. В основу его входят геологические, геофизические, газогеохимические, гидроакустические, минералого-стратиграфические, океанологические, морфоструктурные исследования. Этот комплекс позволяет обнаружить выходы пузырей газа из донных отложений в воду, аномальные поля природных газов, площади газогидратов и дает возможность объяснить их формирование и взаимосвязи. В районе сейсмо-тектонически активных разломов, поток газов (преимущественно метана) из донных отложений в

воду усиливается. При этом пузыри метана создают звукорассеивающие гидроакустические аномалии на эхограмме эхолота в виде вертикальных тел (рис. 2). Кроме этого, высокочастотная сейсмическая съемка позволяет получить разрез верхней толщи осадочного слоя, который на участках газового просачивания, показывает газовые каналы и отражающий горизонт подошвы газогидрат-содержащих пород (Bottom Simulating Reflection (BSR), маркирующий основание зоны стабильности газовых гидратов.



В 1985 г. сотрудники лаборатории газогеохимии ТОИ ДВО РАН были приглашены администрацией треста «Сахалинморнефтегеофизразведка» для выполнения газогеохимических исследований в Охотском море на структурах, выделенных сейсмическими работами методом МОВ ОГТ на восточном шельфе Сахалина, как перспективные на поиски нефти и газа. В этот период активно выполнялось нефтегазопоисковое бурение на перспективных структурах, но успех открытия залежей нефти и газа не превышал 50–60%. Для повышения эффективности нефтегазовых поисков на перспективных структурах были введены газогеохимические исследования с целью использования природных газов, как индикаторов оценки наличия в структурах нефтегазовых залежей [3]. В результате выполненных газогеохимических исследований на шельфе Охотского моря, начиная с 1985 г., были обнаружены аномальные поля углеводородов в придонной воде над месторождениями нефти и газа [6–8]. Дополнительные газогеохимические исследования способствовали выделению первоочередных поисковых структур, что повысило успех открытия залежей нефти и газа до 85–90%. В последующие годы, газогеохимические исследования передвигались с шельфовых областей на континентальный склон и в настоящее время продолжаются как в Охотском, так и других Дальневосточных морях с

целью решения различных геологических и экологических задач – поиска залежей углеводородов, газогидратов, потоков газа, картирования зон разломов, оценки их сейсмической активности, потоков парниковых газов (CH_4 , CO_2) в атмосферу, интерпретации геофизических, гидроакустических и океанологических характеристик [5].

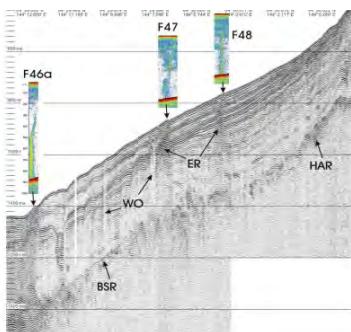


Рисунок 2. Профиль на Сахалинском северо-восточном шельфе и склоне Охотского моря. F46a, F47, F48 – потоки газа с высокими концентрациями метана (до 200 мл/л в донных осадках) из донных отложений в воду (стрелками показано место выхода газа). Ниже потоков, показана сейсмическая запись донных осадков. ER – каналы потоков газа, которые разрывают слои осадков (chimney), WO – разрывы записи, BSR- нижняя граница газогидрат-содержащей толщи (Bottom Simulating Reflection, отражение подобно дну). Это связано с тем, что скоростные

характеристики прохождения сейсмических волн в газогидратах почти в два раза выше, чем в осадках, а граница отражает толщу стабильности газогидратов по равному давлению в сочетании с температурой. В данном случае эта граница пересекает слой, сохраняя давление, которое зависит от глубины, то есть, проходит параллельно поверхности дна. HAR – изменение границы при приближении к шельфу.

В результате выполненных газогеохимических исследований на западном склоне Курильской котловины со стороны залива Терпения Охотского моря на глубинах моря 725 и 1020 м в экспедициях 2012 и 2013 гг. в донных осадках были обнаружены газогидраты [9–12]. Это была первая находка газогидратов в южной части Охотского моря на западном склоне Курильской котловины.

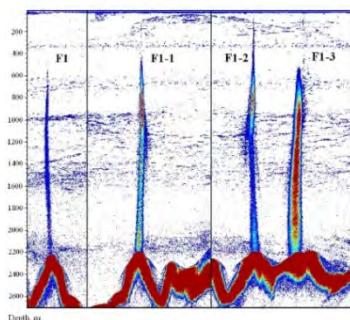


Рисунок 3. Гидроакустическая запись потока газа с содержанием метана на западном склоне Курильской котловины, Охотское море. Изменение высоты потока газа за 3 года наблюдений: высота потока 2100 м (рейс LV59, 2012), затем высота потока изменилась и составила 1000 м (рейс LV62, 2013), на третий год факел исчез, высота 0 м (рейс LV67, 2014).

Запись А.С. Саломатина

В 2012 г. в юго-западном районе Курильской котловины, несколько южнее района, где были открыты газогидраты, на глубине моря 2200 м обнаружен мощный поток пузырей газа из донных отложений в воду (F1), почти достигающий поверхности, высота потока 2100 м (рис. 3). Такой высоты

поток газа (более 2000 м) с повышенным количеством метана **является самым высоким и мощным** в Мировом океане. Заметим, что в 2013 г. этот поток уменьшился в 2 раза, а в 2014 г. он не обнаружен. Это говорит о пульсационном режиме потока газа, которое, возможно, связано с сейсмотектонической активизацией западного склона Курильской котловины. Структура района потока похожа на грязевый вулкан. В донных осадках в этом районе была обнаружена карбонатная и баритовая минерализации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулинич Р.Г, Бессонова Е.А, Обжиров А.И. О корреляции метановых эманаций со структурой фундамента северо-восточного шельфа и склона о. Сахалин и сейсмической активностью региона // Дальневосточные моря России. Кн. 3. М.: Наука, 2007. С. 277–285.
2. Лейн А.Ю. Биохимический цикл метана в океане. М.: Наука, 2009. 576 с.
3. Обжиров А.И. Газогеохимические поля придонного слоя морей и океанов. М.: Наука, 1993. 139 с.
4. Обжиров А.И., Казанский Б.А., Мельниченко Ю.И. Эффект звукорассеивания придонной воды в краевых частях Охотского моря // Тихоокеанская геология, 1989. № 2. С. 119–121.
5. Обжиров А.И. История открытия газогидратов в Охотском море // Подводные исследования и робототехника. 2006. № 2. С. 72–82.
6. Обжиров А.И., Телегин Ю.А. Метан нефтегазосодержащих пород – основной источник формирования газогидратов в Охотском море // Газохимия. 2011. № 1. С. 44–49.
7. Соловьев В.А., Гинзбург Г.Д., Обжиров А.И., Дуглас В.К. Газовые гидраты Охотского моря // Отечественная геология. 1994. С. 190–197.
8. Obzhirov A., Shakirov R., Salyuk A. et al. Relations between methane venting, geological structure and seismo-tectonics in the Okhotsk Sea // Geo-Marine Letters. 2004. Vol. 24. P. 135–139.
9. Operation Report of Sakhalin Slope Gas Hydrate Project 2012, R/V Akademik M. A. Lavrentyev Cruise 59, KOPRI / ed. Y.K. Jin, H. Shoji, A. Obzhirov, B. Baranov. Incheon, 2013. 163 p.
10. Operation Report of Sakhalin Slope Gas Hydrate Project II, 2013, R/V Akademik M. A. Lavrentyev Cruise 62, NER KIT/ ed. H. Shoji, Y.K. Jin, B. Baranov, N.A. Nikolaeva, A. Obzhirov. Kitami, 2014. 111 p.
11. Operation Report of Sakhalin Slope Gas Hydrate Project II, 2014, R/V Akademik M. A. Lavrentyev Cruise 67, KOPRI / ed. Y.K. Jin, H. Minami, B. Baranov, A. Obzhirov. Incheon, 2015. 121 p
12. Jin Y.K., Kim Y.-G., Baranov B. et al. Distribution and expression of gas seeps in a gas hydrate province of the northeastern Sakhalin continental slope, Sea of Okhotsk // Marine and Petroleum Geology. 2011. V. 28. P. 1844–1855.

Natural gases penetrate the Earth and participate in geological processes on Earth. Hydrocarbon gases (CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_4$) form gas hydrates, oil and gas deposits in the bottom sediments of the sea, create a reducing environment and contribute to the formation of various authigenic minerals, including sulfides, carbonates. Carbon dioxide (CO_2) promotes the formation of oxides, hydrogen and helium (H_2 , He) are indicators of deep gas migration along fault zones and the activation of seismic tectonic phenomena. The composition of gas components and their quantity are used as indicators for solving geological problems.

Обжиров А.И., Телегин Ю.А., Шакиров Р.Б.,

Пономарева А.Л.

(Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильчева ДВО РАН,
г. Владивосток)

**2. Природные газы в Дальневосточных морях, их
участие в геологических процессах, и использование как
индикаторов для поиска газогидратов, нефтегазовых
залежей и решения других геологических задач**

Obzhirov A., Telegin Yu., Shakirov R., Ponomareva A.

(V.I.Ilichev Pacific Oceanology Institute FEB RSA, Vladivostok)

**2. Natural gases in the Far-Eastern Seas, to participate them in
geological processes, to use them like indicators to search gas
hydrate, oil-gas deposits and to decide other geological tasks**

Ключевые слова: природные газы, Дальневосточные моря, газогидраты, залежи нефти и газа

Природные газы пронизывают Землю и участвуют в геологических процессах на Земле. Углеводородные газы (CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_4$) образуют в донных осадках морей газогидратов, нефтегазовых залежей, создают восстановительную среду и способствуют образованию различных аутигенных минералов, в том числе сульфидов, карбонатов. Углекислый газ (CO_2) способствует образованию окислов, водород и гелий (H_2 , He) являются индикаторами глубинной миграции газа по зонам разломов и активизации сейсмо-тектонических явлений. Состав газовых компонентов и их количество используются, как индикаторы решения геологических задач.

Существует три точки зрения об источнике потоков газа с аномальным содержанием метана, которые участвуют в формировании газогидратов и нефтегазовых залежей. Первая, микробный – метан образуется за счет продукции бактерий, при этом он содержит больше легкого изотопа углерода ^{12}C и изотопное отношение $\delta^{12}\text{C} / ^{13}\text{C}$ составляет $-70 \div -110\text{\%}$. Вторая, термогенный – метан образуется в процессе термогенного преобразования органического вещества осадочных отложений, при этом, отношение $\delta^{12}\text{C} / ^{13}\text{C}$ составляет $-30 \div -40\text{\%}$. Третья, мантийный – метан образуется в процессе поступления водорода из мантии и соединения его с углеродом в процессе миграции к поверхности при высоких температуре, давлении и наличии катализаторов (окислов железа, кремния и других минералов). При этом, увеличивается количество тяжелого изотопа углерода метана ^{13}C и изотопное отношение $\delta^{12}\text{C} / ^{13}\text{C}$ составляет $-10 \div +10\text{\%}$. Одни исследователи считают, что основным поставщиком метана для образования газогидратов является современный микробный метан. Их доводы основаны на анализе изотопного состава углерода метана газогидратов, в котором отношение

$\delta^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ составляет $-55 \div -65\%$. Другие исследователи, включая нас, считают, что преобладающим поставщиком метана газогидратов является термогенний метан нефтегазовых залежей, а изотопный состав углерода не полностью отражает генезис метана [1]. Во-первых, изотопный состав углерода с изотопным отношением $\delta^{12}\text{C}/^{13}\text{C} = -55 \div 65\%$ указывает на возможную смесь термогенного и микробного метана, во-вторых, существуют работы [1], в которых указывается возможность вторичных процессов микробной переработки термогенного метана при его миграции к поверхности донных осадков, и в этом случае, увеличивается количество легкого изотопа углерода метана. В тоже время, на то, что метан является термогенным, указывает наличие в Охотском море нефтегазовых залежей и мощной толщи осадочных отложений с нефтегазодержащими слоями, нарушенными зонами разломов, по которым метан мигрирует к поверхности. Именно, в зонах разломов, по которым мигрирует термогенный и, возможно, мантийный метан из залежей углеводородов и мантии, в условиях стабильности газогидратов, благоприятной по давлению и температуре для образования газогидратов, в верхней толще донных осадков, формируются слои газогидратов, которые являются и покрышкой, и резервуаром углеводородов. В Охотском море многие потоки метана приурочены к зонам разломов, по которым мигрирует газ (метан), что хорошо проявляется на сейсмических профилях, где газ разрывает слои и создает вертикальные стволы в осадках с отсутствием отражающих горизонтов. Потоки метана имеют очаговое распространение, что противоречит закономерному площадному микробному процессу на поверхности донных осадков Охотского моря. Именно в этих очагах наблюдаются оазисы развития бентоса и другой биоты, питанием которой являются энергетические процессы и продукты микробного окисления метана (рисунок).

Приведем некоторые геологические особенности нефтегазоносности восточного Сахалинского шельфа и склона Охотского моря. На сахалинском шельфе в районе открытых месторождений нефти и газа – Одоптинском, Пильтун-Астохском и других в придонной воде наблюдаются концентрации метана около 2000–3000 нл/л. Исключение составляет Лунское месторождение. Здесь отмечена наибольшая аномалия метана в придонной воде – 10900 нл/л. Аномальное поле метана на Лунской площади обусловлено сильной нарушенностью структуры, большой мощностью продуктивной толщи (500 м), преимущественно газовой залежью, средняя глубина залегания которой составляет 1700 м [2]. В целом формирование аномально высоких концентраций метана в Охотском море над нефтегазоносными структурами, как показывают исследования, связано с наличием определенных условий. Так, над Чайвинским месторождением (глубина залегания продуктивного горизонта – 2000 м, концентрация метана в 1,5 раза меньше, чем над Одоптинским (глубина залегания продуктивного горизонта – 1000 м, структура более нарушена). Таким образом, аномально высокое содержание метана в водной толще Охотского моря в районе нефтегазоносных структур о-ва Сахалин можно объяснить, прежде всего, степенью их нарушенности и глубиной залегания верхнего продуктивного горизонта.



Рисунок. Аномальное поле бентоса в данных осадках в районе потока газа с высоким содержанием метана. Сахалинский северо-восточный склон Охотского моря

Результаты многолетних газогеохимических исследований показывают усиление активности метановых эманаций с 90-х гг. прошлого века. Первым признаком является увеличение содержания метана в придонном слое воды. В период 1984–1988 гг. в районах сахалинского шельфа и акватории Охотского моря фоновые концентрации метана в воде составляли 20–30 нл/л, а аномальные (обычно ассоциирующие с нефтяными и газовыми месторождениями) около 300–400 нл/л. Они увеличились к 1990 г., соответственно, до 70–80 нл/л, а аномальные до 10000 нл/л. Концентрации метана скачкообразно возросли в периоды Нефтегорского и Углегорского землетрясений. Подобное увеличение концентраций метана в десятки раз наблюдалось нами в рейсе НИС «Профессор Богоров» (1994 г.) в районе о-ва Итуруп непосредственно после Кунаширского землетрясения. На сахалинском шельфе аномальные концентрации метана увеличились в 10–1000 раз (500–15000 нл/л). В пределах участка разгрузки концентрации метана превышали 20000 нл/л, а вблизи них – 1000–3000 нл/л. Содержание метана в донных осадках составило 5–10 мл/л, а в слоях осадков, где содержатся газогидраты, количество метана достигает 200 мл/л. Это означает, что метан в толще воды проникает через осадок из зоны разлома.

Усиление активности метановых эманаций на морском дне проявляется также в увеличении числа их источников. Множество новых гидроакустических аномалий обнаружено в 29 рейсе НИС «Академик М. Лаврентьев» в июне 2002 г., который сопровождался сейсмической активностью региона. Она стала вероятной причиной роста количества выходов метана и одновременного увеличения его концентраций в воде. К 2004 г. на шельфе и в котловине Дерюгина их было выявлено уже более сотни. Всего за время наших газогеохимических исследований обнаружено к 2017 г. более 500 выходов пузырей метана из донных отложений в воду и из воды частично в атмосферу.

Указанные изменения в эманациях метана наблюдались после отмеченных выше пиков сейсмической активности, т.е. после динамической

«встряски» тектонической системы и раскрытия разломов. Сопоставление сейсмической динамики с изменениями активности метановых эманаций показывает существование их взаимосвязи. В результате многолетних наблюдений оказалось, что увеличение количества выходов метана и его концентраций в водной толще взаимосвязано с ростом межгодовой динамики коровой сейсмичности Сахалина, например, по наблюдениям с 1985 по 2002 гг. Расчет сделан по 247 эпизодам землетрясений магнитудой больше 3. По 457 эпизодам землетрясений подсчитана выделенная энергия землетрясений с магнитудой от 2,1 до 6,7 [3]. Кривые распределения энергии землетрясений, динамики сейсмичности хорошо коррелируют с кривыми распределения количества выходов пузырей метана и его концентрациями в придонной воде. При сейсмотектонической активизации разломные зоны раскрываются и становятся путями миграции газа. Его источником могут быть разрушающиеся нефтегазовые и газогидратные залежи, остаточная или продолжающаяся вулканическая деятельность [4].

В экспедиции 2011 г. в верхнем слое донных осадков обнаружена новая площадь газогидратов. В этом районе выполнен широтный газогеохимический профиль водной толщи с шельфа на склон, на котором обнаружен промежуточный слой воды с низкой температурой ($-0,5 \div -1,5^{\circ}\text{C}$) и сверх высоким содержанием метана (10000–11000 нл/л), превышающий фон в 1000 раз. Важно правильно оценивать эти данные в целях использования их для поиска газогидратов, нефтегазовых залежей, оценки экологического влияния аномалий метана на биоценоз донных осадков, водную толщу, и расчета объема поступления метана в атмосферу и его участия в процессе глобального изменения (потепления) климата.

Таким образом, согласно нашим исследованиям в Охотском море, следует сделать вывод, что основным источником метана в этом регионе является термогенный метан нефтегазодержащих слоев нефтегазовых месторождений. Метан по зонам разломов поступает из недр к поверхности и в зоне стабильности газогидратов, в районе метановых потоков в донных осадках, образуются газогидраты. Изотопный состав углерода метана изменяется (облегчается) в связи с его фракционированием в процессе микробной переработки термогенного метана – окисления и вновь образования в подповерхностных слоях донных осадков.

Проведенные исследования показывают, что выявленное в результате многолетнего мониторинга усиление газо-гидротермальной активности в Охотском море связано с общим тектоническим оживлением земной коры в переходной области от Азии к Тихому океану. Эманация и концентрации метана и сопутствующих газов в приповерхностных слоях коры могут служить своеобразной “смазкой” или “подушкой”, способствующей сдвигу и перемещению блоков коры в условиях сейсмической активизации при имеющихся тектонических напряжениях. Их следует рассматривать, как один из факторов усиления геодинамического эффекта. Поэтому газогеохимические поля и газо-гидротермальные источники можно использовать для оценки прогноза сейсмической активности региона,

землетрясений, картирования зон активных разломов, поиска залежей углеводородов и газогидратов.

В результате выполненных газогеохимических исследований в Дальневосточных морях в ТОИ ДВО РАН **сформирована школа фундаментальных и прикладных газогеохимических исследований**, которая активно продолжает изучение газогеохимических полей в литосфере, гидросфере и приземной части атмосферы в настоящее время. Фундаментальность их состоит в изучении закономерностей распределения природных газов в этих средах, их взаимодействие и взаимосвязи. Практическое направление связано в использовании природных газов как индикаторов: для поиска и прогноза газогидратов, нефтегазовых месторождений, картирование зон разломов и прогнозе сейсмотектонической активизации их и, как следствие, землетрясений и цунами, обнаружение источников поступления газа (метана) в атмосферу и оценки участие их в процессах глобального изменения (потепления) климата, поиска альтернативных источников углеводородов (например, газогидратов), объяснения появления в морях оазисов развития биоты в районе аномальных полей метана и углеводородов, оценки загрязнения окружающей среды и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Обжиров А.И. Газогеохимические поля придонного слоя морей и океанов. М.: Наука, 1993. 139 с.
2. Обжиров А.И., Казанский Б.А., Мельниченко Ю.И. Эффект звукорассеивания придонной воды в краевых частях Охотского моря // Тихоокеанская геология. 1989. № 2. С. 119–121.
3. Кулинич Р.Г, Бессонова Е.А, Обжиров А.И. О корреляции метановых эманаций со структурой фундамента северо-восточного шельфа и склона о. Сахалин и сейсмической активностью региона // Дальневосточные моря России. Кн. 3. М.: Наука, 2007. С. 277–285.
4. Обжиров А.И., Телегин Ю.А. Метан нефтегазодержащих пород – основной источник формирования газогидратов в Охотском море // Газохимия. 2011. № 1. С. 44–49.

Natural gases penetrate the Earth and participate in geological processes on Earth. Hydrocarbon gases (CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_4$) form gas hydrates, oil and gas deposits in the bottom sediments of the sea, create a reducing environment and contribute to the formation of various authigenic minerals, including sulfides, carbonates. Carbon dioxide (CO_2) promotes the formation of oxides, hydrogen and helium (H_2 , He) are indicators of deep gas migration along fault zones and the activation of seismic tectonic phenomena. The composition of gas components and their quantity are used as indicators for solving geological problems.

**Погодаева Т.В.¹, Поорт Дж.², Алойзи Дж.³, Макаров М.М.¹,
Хабуев А.В.¹, Казаков А.В.¹, Хлыстов О.М.¹**

(¹Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск, Россия e-mail: tatyana@lin.irk.ru;

²Сорбонский университет, Парижский институт наук о Земле, г. Париж, Франция;

³Парижский институт физики Земли, Сорбонский университет, г. Париж, Франция)

Количественные оценки параметров функционирования сипа «Красный Яр» (озеро Байкал)

**Pogodaeva T.V.¹, Poort J.², Aloisi G.³, Makarov M.M.¹, Khabuev
A.V.¹, Kazakov A.V.¹, Khlystov O.M.¹**

(¹Limnological Institute SB RAS, Irkutsk, Russia; ²Sorbonne Université, CNRS, Institut des Sciences de la Terre de Paris, ISTeP, Paris, France; ³Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, CNRS, Paris, France)

Quantitative estimates of the functioning parameters of the Krasny Yar methane seep (Lake Baikal)

Ключевые слова: метановый сип; газовые гидраты; донные отложения; потоки компонентов флюида; тепловые потоки; озеро Байкал

Проведен цикл геотермических измерений и геолого-geoхимического опробования, акустических и сейсмоакустических исследований активного сипа «Красный Яр» озера Байкал. С использованием числового моделирования geoхимических параметров количественно оценены ресурсы газовых гидратов, потоки флюида в осадочной толще, скорость адвекции флюида, диффузионный и пузырьковый потоки метана, время начала функционирования сипа.

Озеро Байкал, заполняя центральную рифтовую впадину, имеет длительную историю развития, большую глубину, многокилометровую толщу осадков, скопления газа, нефти и газовых гидратов. Наличие грязевых вулканов и сипов также делает его отчасти похожим на морские системы осадконакопления, и поэтому Байкал является уникальным объектом для изучения процессов подводной разгрузки газа и гидратообразования в пресноводном водоеме и сравнение их с морскими.

Метановый сип «Красный Яр» расположен в северо-восточной части южного бассейна озера Байкал, на западном склоне дельты реки Селенги на глубине 730–780 м (рис.). Высота факела 300 м [1]. По данным ГБО сип состоит из нескольких областей сильного обратного рассеяния [2]. На сейсмопрофилях отображались каналы газовой разгрузки (рис.).

70 кернов донных отложений были отобраны в июне-августе 2012–2017 гг. (рис.). Проведены геотермические и geoхимические исследования (определение анионного (HCO_3^- , CH_3COO^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) состава поровых вод выполнялось на борту судна методом ВЭЖХ немедленно после отделения вод от осадка).

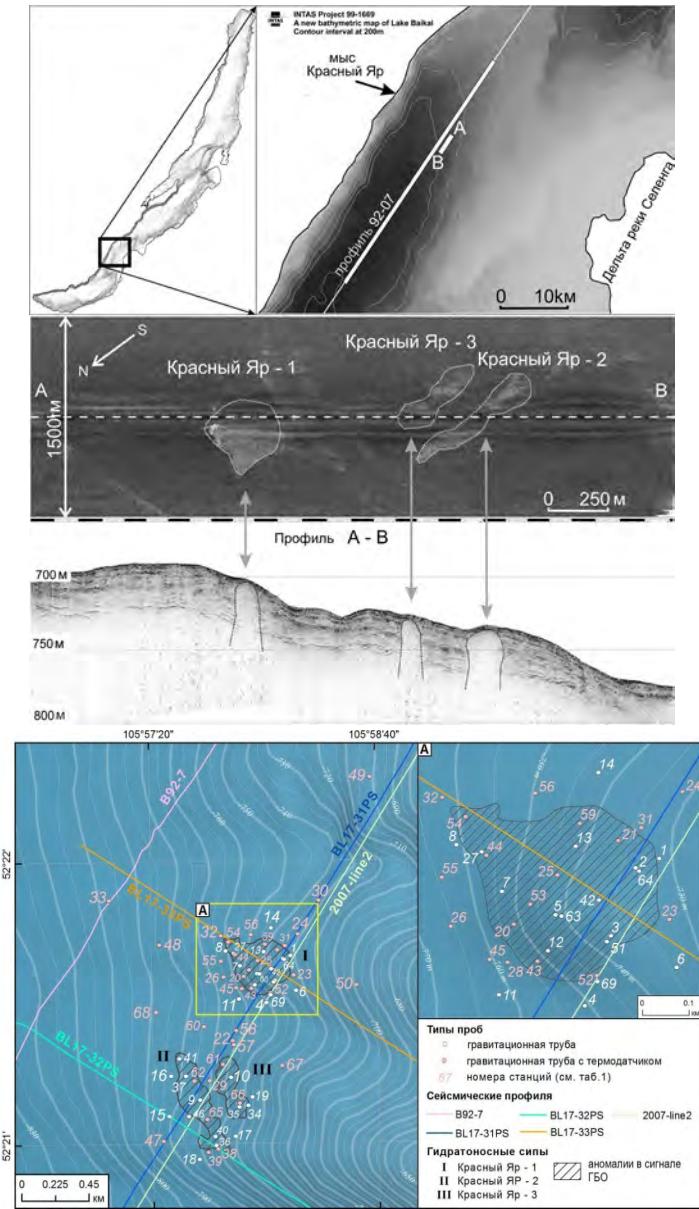


Рисунок. Карта-схема расположения сипа «Красный Яр» на склоне дельты реки Селенги. Мозаика сонара ГБО и сейсмопрофиль. Схема расположения станций отбора.

Площадь сипа определена по аномалии высокого значения в сигнале обратного рассеяния ГБО; глубинная граница тела сипа рассчитана по тепловому потоку на этой площади. Приняв, что гидраты распределены равномерно по всему «газовому каналу» и доходят до нижней своей границы стабильности газовых гидратов (BGHSZ), удалось более точно рассчитать ресурсы газа в данном сипе ($3,47 \text{ млн.м}^3$), что в два раза выше рассчитанного в 2017 г. [2], где для расчетов использовалась средняя глубина нижней границы стабильности газовых гидратов.

Потоки компонентов, вычисленные по адвекционно-диффузационной модели [3, 4] для вод с повышенной минерализацией сипа «Красный Яр» составили $64 - 438$ (для разных компонентов) $\text{мМ/м}^2 \text{ год}$, что хорошо согласуется с потоками компонентов флюидов в осадках морских холодных сипов [5]. По этой же модели впервые для байкальских сипов рассчитана скорость адвекции флюида (15 см/год). Полученная скорость типична и согласуется со скоростями адвекции флюида в холодных сипах морей и океанов (0,4–150 см/год) [5]. Оценка потоков метана проводилась с учетом как диффузационного, так и пузырькового потока. Диффузационный поток метана оценивался по закону Фика по [6]. Поток метана для сипа «Красный Яр» составил $1780 \text{ мМ/м}^2 \text{ год}$, что характерно для сипов и грязевых вулканов морей и океанов [7]. Так, поток метана в осадках г/в Карлос Рибьери оценивается $445 - 3614 \text{ мМ/м}^2 \text{ год}$ [5].

Пузырьковый поток метана оценивался с помощью акустического метода по методике [8], опирающейся на принцип некогерентного суммирования интенсивностей эхосигналов от большого числа рассеевателей (пузырьков), попадающих в импульсный объем эхолота. Современный поток метана – 5.4 мМ/сек . Современная средняя скорость всплытия пузырьков составила 15 см/сек.

Полученные данные восходящих потоков метана использовали для оценки возможного гидратообразования и гидраторазложения [9]. Для образования расчетного объема ресурсов гидратов в сипе потребуется около 100 тыс. лет. При возможном же растворении всех газовых гидратов и существующей пузырьковой разгрузке потребуется около 60 тыс. лет для удаления всего объема газа. Решая обратную задачу по определению времени удаления газа из области аномалии поднятия BGHSZ с такими же скоростями, получим приблизительный возраст начала функционирования данного сипа – 2400 лет. Все рассчитанные данные по сипу «Красный Яр» представлены в таблице.

Таблица. Количественные оценки параметров функционирования сипа «Красный Яр»

Параметр	Данные/Метод	Количественная оценка
Площадь сипа	По аномалиям сигнала обратного рассеяния гидролокатора бокового обзора; по градиенту бикарбоната иона вод разгрузки флюида	130 000 – 50 000 м ²
Минимальная глубина присутствия в осадках газовых гидратов (ниже поверхности дна)	По кернам осадков (68 кернов, 22 содержащих газовые гидраты)	0.5–5.0 м
Максимальная глубина присутствия в осадках газовых гидратов (ниже поверхности дна)	Залегание нижней границы зоны стабильности газовых гидратов (BHGSZ) по данным сейсмопрофилей и данными теплового потока	30–75 м
Среднее процентное содержание газовых гидратов в осадках	Содержание газовых гидратов в кернах донных отложений [2]	17 % (6–44%)
Общий объем газовых гидратов в сипе	Объем газовых гидратов в зоне стабильности, % содержание газовых гидратов	3.3–6.3* 10 ⁶ м ³
Количество газовых выходов (факелов)	Гидроакустические методы [1]	2 точечных источника
Скорость разгрузки метана в газовом факеле	Гидроакустический метод с учетом распределения пузырьков по размерам [8]	27–45 ммоль/сек 14–23 т/год
Диффузионный поток метана в осадках	По градиенту метана в осадках по [6]	1780 ммоль/м ² год
Скорость накопления газовых гидратов	По [9]	32 м ³ /год
Время, необходимое для образования расчетного объема газовых гидратов	Общий объем газовых гидратов в сипе к скорости гидратонакопления	100 000 лет
Скорость адvectionи флюида	Транспортная модель согласно геохимическому градиенту [4]	15 см/год
Поток компонентов разгрузки флюида	Адвективно-диффузионная модель [3]	64–438 ммоль/м ²
Тепловой поток (диффузионный)	Оконтурирование аномалий теплового потока	10–15 kW

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-55-150005), проекта Shy@Baikal (nr. 1072) и гос. задания РАН № 345–2016–0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Granin N.G., Muyakshin S.I., Makarov M.M. et al. Estimation of methane fluxes from bottom sediments of Lake Baikal // Geo-Mar. Lett. 2012. V. 32. P. 427–436. doi 10.1007/s00367-012-0299-6
2. Хабуев А.В., Ченский Д.А., Соловьева М.А. и др. Оценка ресурсов газовых гидратов геофизическими методами в зоне подводной разгрузки газа на сипе «Красный яр» // Известия Сибирского отделения РАН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. 2016. №1. С. 67–74.
3. Boudreau B.P. Diagenetic Models and their Implementation. Berlin: Springer, 1997. 414 p.
4. Aloisi G., Pogodaeva T.V., Poort J. et al. Biogeochemical processes at the Krasniy Yar seepage area (Lake Baikal) and a comparison with oceanic seeps // Geo-Marine Letters. 2019. V. 39. P. 59–75. <https://doi.org/10.1007/s00367-019-00560-8>
5. Vanneste H., Kelly-Gerrey B.A., Connelly D.P. et al. Spatial variation in fluid flow and geochemical fluxes across the sediment–seawater interface at the Carlos Ribeiro mud volcano (Gulf of Cadiz) // Geochim Cosmochim Acta. 2011. V.75. P. 1124–1144. doi:10.1016/j.gca.2010.11.017
6. Егоров А.В. Биогеохимия метана в осадках Балтийского и Черного морей: кинетические модели диагенеза // Океанология. 2000. Т. 40. № 5. С. 600–606.
7. Hensen C., Nuzzo M., Hornbrook E. et al. Sources of mud volcano fluids in the Gulf of Cadiz – indications for hydrothermal imprint // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. P. 1232–1248.
8. Muyakshin S.I., Sauter E.J. The hydroacoustic method for the quantification of the gas flux from a submersed bubble plume // Oceanology. 2010. V. 50. № 6. P. 995–1001.
9. Егоров А.В. Формирование и разложение газогидратов в осадках арктического подводного грязевого вулкана Хаакон Мосби. // Опыт системных исследований в Арктике. М.: Научный Мир, 2002. С. 511–521.

A series of geothermal measurements and geological and geochemical testing, acoustic and seismic acoustic studies of the active Krasny Yar methane seep of Lake Baikal was carried out. Using numerical modeling of geochemical parameters, the resources of gas hydrates, fluid flows in the sedimentary stratum, fluid advection rate, diffusion and bubble flows of methane, and the time of the start of operation of the Krasny Yar methane seep are quantified.

Суэтнова Е.И.

(ИФЗ РАН, Москва)

Некоторые особенности эволюции газогидратных скоплений в морских осадках в результате естественных изменения РТ условий во вмещающей среде

Suetnova E.I.

(IFE RAS, Moscow)

Some features of the evolution of gas hydrate clusters in marine sediments as a result of natural changes in RT conditions in the host environment

Ключевые слова: Газовые гидраты, температура, давление, время

Исследуются временные аспекты эволюции подводных газогидратных скоплений обусловленные процессами на поверхности морского дна. Анализ систем уравнений, описывающих изменения термобарических условий в морских осадках вследствие изменений РТ условий на их поверхности показывает различие времен запаздывания эволюции гидратных скоплений в зависимости от температуры и свойств осадков.

Газовые гидраты формируются в субаквальных осадках главным образом в результате фильтрации насыщающего флюида и биогенного и термогенного газа в зону осадков, где выполняются термобарические (РТ) условия стабильности газовых гидратов. Изменение термобарических условий вследствие геофизических и климатических процессов должно приводить и к эволюции газогидратных скоплений в силу зависимости состояния газовых гидратов от РТ условий и газо-, и флюидонасыщенности [1]. Результаты геофизических наблюдений морского дна в различных районах мирового океана свидетельствуют не только о наличии газовых гидратов в морских осадках, но и об эволюции гидратных скоплений [2]. Основными причинами полагаются изменения внешнего давления и изменения температуры морского дна [3]. Термобарическое воздействие на подводные газогидратные скопления исследуется для целей возможной добычи из них газа в будущем. В 1 м³ гидрата может содержаться 160 м³ метана при нормальных условиях, при этом объем занимаемый газом в гидрате не превышает 20%. Однако большое значение имеет исследование результатов термобарического воздействия на возможные газогидратные скопления естественных природных процессов, происходящих на океанском дне и особенно характерных времён реакции газогидратных скоплений на эти воздействия. Например, происходящее сейчас образование или разложение газовых гидратов может быть вызвано изменением температуры

или давления на морском дне некоторое время назад или происходящие сейчас изменения температуры и (или) давления могут вызвать разложение или образование гидратных скоплений в будущем. Временные масштабы эволюции газовых гидратов зависят от времени распространения в среде морских осадков возмущений температуры или давления, вызываемых геофизическими и (или) климатическими процессами, такими как например трансгрессия, таяние ледников, колебания уровня моря и (или) придонной температуры. Учитывая современные результаты геофизических наблюдений морского дна целесообразно провести оценку характерных масштабов времён распространения в подводную зону стабильности газовых гидратов возмущений внешнего давления и температуры морского дна, которые могут привести к эволюции гидратных скоплений.

Распространение возмущения давления насыщающего флюида в осадках в морском дне из-за изменения давления на поверхности осадков описывается следующим уравнением (1)

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \quad (1)$$

где $\chi = kK/m_0\mu$.

m – пористость; k – проницаемость осадков, являющаяся в общем случае функцией пористости и гидратонасыщенности μ – вязкость флюида; K – коэффициент сжимаемости пористой среды [4]; t – время; χ – пространственная координата.

при начальных и граничных условиях

$$p(t=0) = P_0; x=0 p=f(t); x=L.$$

При асимптотике $t \gg L^2/\chi$ получаем характерное время выхода на стационарный режим $\tau \approx L^2\chi^{-1}\pi^2$. Для типичных условий фильтрации в морских осадках при высокой проницаемости $\chi \approx 10^4 \text{ см}^2/\text{с}$ или равно 1–0.1 $\text{м}^2/\text{с}$, и для небольшой мощности вмещающего осадочного слоя и высокой проницаемости характерное время выхода давления флюида на стационарный режим составляет порядка часов и лет [5].

Для мощности потенциально гидратонасыщенного слоя равной 500м давление порового флюида в нём почвует изменение внешнего давления (на поверхности осадков) за время порядка приблизительно полмесяца, а для мощности 1000м через полгода. Соответственно в этих временных рамках можно ожидать либо разложения гидратных скоплений либо их наращивания, в зависимости от уменьшения или увеличения давления на поверхности поддонных осадков.

Для среды с низкой проницаемостью значения характерных времён может увеличиваться на один-два порядка [6].

Режим прогрева осадочного слоя при изменении температуры поверхности

осадков может быть при некоторых упрощениях описан уравнением (2), аналогичным уравнению (1).

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (2)$$

Начальные и граничные условия тепловой задачи записываются как $T(t=0) = T_0$

$$T(x=0, t) = T^0 \quad [7]$$

Здесь T - температура, κ - температуропроводность осадков. Характерный масштаб времени прогрева или распространения теплового возмущения на расстояние L оценивается как $\tau_1 \approx L^2 \kappa^{-1} \pi^2$. Типичное значение $\kappa = 10^{-6}$ м²/с.

Построенные оценки показывают, что для мощности потенциально гидратонасыщенного слоя осадков равной 500м распределение температуры за время порядка приблизительно 800 лет, а для мощности 1000м через 3000 лет в нём почувствует влияние изменения температуры на поверхности осадков. То есть за год увеличение температуры осадков может распространиться только приблизительно на 0.5 метр от поверхности осадков. Однако для оценки влияния изменений температуры поверхности осадков на эволюцию предполагаемых гидратных скоплений в осадках необходимо учитывать и скрытую теплоту фазового перехода , необходимую для протекания реакции разложения гидрата. Количество тепла втекающего в осадки при повышении температуры поверхности приводящее к изменению температуры осадочного слоя и , потенциально, к разложению газовых гидратов за время t оценивается как

$$Q = \frac{2k(T_2 - T_1)}{\sqrt{\kappa t}} \sqrt{t}$$

Здесь T_2, T_1 – изменённая и начальная температуры поверхности осадков, k – температуропроводность осадков, κ – теплопроводность осадков, t – время. Так как теплота разложения гидрата метана составляет 54 кДж/моль то можно посчитать для каждого конкретного участка морского дна, в котором обнаружены или предполагаются газовые гидраты, сколько времени должно пройти после повышения температуры морского дна до разложения насыщающих осадки газовых гидратов. Очевидно, требуемое для этого процесса время превышает время для простого прогрева дна. Количественные оценки показывают, что для случаев относительно мелкой локализации газовых гидратов в осадках их разложение вследствие повышения температуры дна произойдёт через время порядка 300 лет после подъёма температуры дна.

Соответственно в этих временных рамках можно ожидать либо разложения гидратных скоплений, либо их наращивания, в зависимости от уменьшения или увеличения температуры на поверхности поддонных осадков.

Таким образом, если геофизические наблюдения показывают выход газа из морских осадков, который по изотопным характеристикам может быть результатом разложения газовых гидратов, то причиной может быть как недавнее изменение внешнего давления (например, таяние ледника) так и существенно более раннее явление – изменение температуры поверхности морских осадков.

Кроме того возможна ситуация, когда изменение давления и температуры на поверхности осадков оказывают разнонаправленное действие на эволюцию поддонных газовых гидратов, влияя на изменение РТ условий стабильности. Например, не исключены случаи повышения температуры поверхности осадков и в то же время увеличения внешнего давления. В таком случае выход газа и разложение газовых гидратов маловероятно.

Изменение температуры осадков и давления насыщающего флюида происходит и в случае эрозии слоя осадков, в том числе и происходящей мгновенно (в геологическом масштабе времени).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases. N.Y.: Marcel Dekker, 1998. 705 p. 2ed.
2. Milkov A.V. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there? // Earth-Science Rev. 2004. V. 66. P.183–197.
3. Ruppel C.D., Kessler J.D. The interaction of climate change and methane hydrate. // Rav. Geophys. 2017. V. 55. P. 126–168. Doi:10.1002/2016RG000534.
4. Николаевский В.Н., Басниев К.С., Горбунов А.Т., Зотов Г.А. Механика насыщенных пористых сред. М.: Недра, 1970. 338 с.
5. Суэтнова Е.И. Аккумуляция газовых гидратов в окрестностях подводных грязевых вулканов // Геофизические исследования. 2016. Т. 17. № 4. С. 37–46.
6. Баренблatt Г.И., Ентов В.М., Рыжик В.М. Движение жидкостей и газов в природных пластах. М., Недра, 1984. 211 с.
7. Карслуо Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 488 с.

The temporal aspects of the evolution of underwater gas hydrate clusters due to processes on the surface of the seabed are studied. An analysis of systems of equations describing changes in thermobaric conditions in marine sediments due to changes in RT conditions on their surface shows the difference in the delay times of the evolution of hydrated accumulations from the temperature and the properties of the sediments.

Сырбу Н.С.

(Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильчева, г. Владивосток,
e-mail: syrbu@poi.dvo.ru)

Особенности газогеохимического режима термальных источников разломной зоны Красной реки (Северный Вьетнам): изучение взаимодействия литосферы, гидросферы и атмосферы

Syrbu N.S.

(V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Vladivostok)

Gas-geochemical mode of the thermal sources within Red River fault zone (North Vietnam): interaction of lithosphere, hydrosphere and atmosphere

Ключевые слова: термальные источники, метан, гелий, водород, рифт Красной реки, залив Тонкин, Северный Вьетнам

В марте 2019 г. сотрудниками лаборатории ТОИ ДВО РАН (г. Владивосток) совместно с Институтом морской геологии и геофизики (IMGG VAST, г. Ханой) были проведены исследования по распределению и потоку природных газов в термальных и источниках северо-западного Вьетнама. В районе исследований распространены термальные источники, газовый состав которых известен в самых общих чертах. Между тем, макро и микро газовые компоненты (углеводородные газы, кислород, азот, водород, гелий, углекислый газ, радон и др.) содержат информацию о генезисе проникаемых систем земной коры, глубинных источниках газов, их влиянии на геохимию окружающих ландшафтов и др.

В настоящее время в связи с истощением нефтегазового потенциала традиционных нефтегазоносных толщ, особую актуальность приобретает поиск новых потенциально нефтегазоносных объектов. Исследование термальных газовофлюидных источников с проявлениями углеводородных газов является актуальной и сложной задачей. Предлагаемый нами комплекс газогеохимических и геофизических методов отличается тем, что он позволяет выявить флюидно-газогеохимический режим изучаемого района с наибольшей полнотой характеристик.

Район исследований расположен в северной части залива Тонкин (ВасБо), включая бухту Халонг и острова КатБа и Кото.

Газогеохимические исследования на акваториях представляют особый интерес в настоящее время, так как позволяют быстро и эффективно выявлять и оконтуривать возможные залежи углеводородных газов (УВГ), а также устанавливать их связь с существующими разрывными нарушениями.

В Южно-Китайском море в нефтегазоносном отношении наиболее перспективен южный шельф Вьетнама, где открыт ряд крупных нефтегазовых

месторождений, причем основные запасы нефти и газа сосредоточены в кристаллическом фундаменте (Белый Тигр, Дракон, Донгнай).

Однако, на мелководном северном шельфе не проводились системные газогеохимические исследования. В настоящее время большое внимание уделяется изучению районов западной части Тихого океана, считавшихся ранее неперспективными в отношении нефтегазового потенциала, а также исследованию геологических структур и глубинных разломов, которые могут быть каналами поставки углеводородных газов. Тонкинский залив представляет особый интерес как район, сопряженный с крупнейшей рифтовой системой Красной реки и недостаточно изученный на предмет нефтегазоносности. Проект направлен на исследование химического состава природных газов и потоков парниковых газов – метана и углекислого газа, определения их источников, закономерностей формирования аномальных газогеохимических полей термальных источников, подземных вод и зон газонасыщения Северного Вьетнама, особенно в районе рифта Красной реки.

Вьетнам расположен в тектонически активном районе на стыке двух плит: Евроазиатской и Индийской. В результате особого тектонического режима сформировались активные разломные зоны . Эти разломные зоны, включая рифт Красной Реки, а также разом Диен-Биен – Лай Чау расположены в северо-западной части Вьетнама. Активные разломные зоны севера Вьетнама ранее исследовались только в аспекте сейсмических исследований и оползневых процессов. Термальные источники севера Вьетнама до сих пор остаются малоизученными.

В северо-западной части Вьетнама расположено около 79 горячих источников, которые составляют 29.4% от всех термальных ресурсов страны. Термальные воды в этом районе имеют температуру в среднем 35–38⁰С и относятся к тёплым и умеренно теплым. Температуры глубинных источников находится в пределах от 103⁰ до 232⁰С [1]. Термальные источники северо-западного Вьетнама расположены в провинциях Лай Чау, Сон Ла, Хоа Бинх, Иен Бай, Лао Кай и Фу Тхо (рис.). Все они приурочены к разломным зонам СЗ-ЮВ простирации.

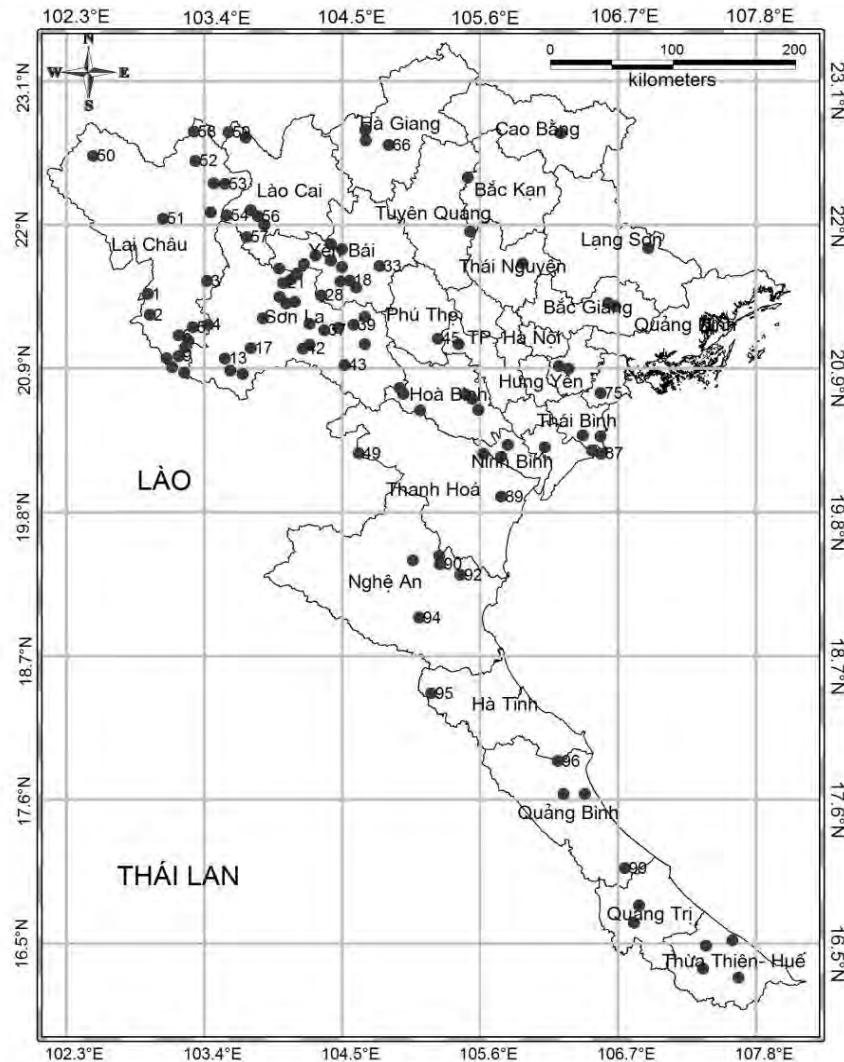


Рисунок. Точками обозначены термальные источники Северного и Центрального Вьетнама – целевые объекты газогеохимических, гидрохимических, микробиологических исследований.

Район северного Вьетнама является тектонически активным, здесь расположена главная активная сбросо-сдвиговая разломная зона юго-восточной Азии – рифт Красной Реки. Ежегодно в этом районе регистрируется

около 400 землетрясений [2]. Тектонические подвижки вдоль основных разломных зон создают условия для усиления потока глубинных флюидов и открытия новых проводящих каналов, особенно если регион находится под влиянием сильной неотектонической активности.

Проведенные исследования входят в состав совместных комплексных научных геолого-геофизических исследований на севере Южно-Китайского моря.

Впервые были получены уникальные данные о распределении метана и его летучих гомологов, азота, углекислого газа, гелия и водорода в воде термальных источников северного Вьетнама. Рассчитан поток метана и углекислого газа в атмосферу с поверхности. Взяты уникальные геологические образцы. На острове Катба приведены мониторинговые исследования вод гидрологических скважин пробуренных в карбонатных толщах.

Выходы термальных вод на северо-западе приурочены к системам разломов СЗ-ЮВ простирации: разлом Сонг Да, Тхуан Чау, Сонг Хонг и Сонг Чау. Источники, расположенные в провинции Лао Кай, находятся в гранитном массиве Фансипан. Исследуемые источники в районе северной Вьетнамской низменности (Ба Ви и Ким Бой) были обнаружены при разведочном бурении [1].

В провинции Hoa Binh (дельта Красной реки), находящейся в отдаленных пригородах Ханоя к юго-востоку от его центра, зафиксированы концентрации углекислого газа в воде до 42 %. Также рассчитан поток метана с поверхности источника в атмосферу и составляет 593 мкмоль/сутки. Воды источника Kim Boi обладают бальнеологическими свойствами, минеральный состав воды не уступает лучшим мировым брендам. Ее разливают в бутылки. Воду употребляют внутрь при заболеваниях желудка и кишечника. Принимают горячие ванны при ревматизмах. Вода помогает снижать кровяное давление.

В соседней провинции Phu Tho также зафиксированы высокие концентрации углекислого газа в воде до 50%. Концентрации метана также повышены и достигают 2150 нл/л. Поток метана в атмосферу составляет 100-400 мкмоль/сутки. Температура воды одного из источников доходила до 43 С. Тогда как температуры двух других приближалась к температуре окружающей среды, примерно 22-24 С.

В юго-восточных отрогах Гималаев в высокогорных провинциях Lai Chau и Lao Cai были обнаружены несколько термальных проявлений с температурой, колеблющейся около 34 С. При незначительных концентрациях углекислого газа, значения метана остаются повышенными до 150 нл/л. Также обнаружены тяжелые углеводороды до пентана включительно. Эти источники пока имеют местное значение. Иностранные и вьетнамские туристы, а также люди, лечащиеся от различных заболеваний, приезжают в провинцию Lai Chau реже, чем в другие. Это вызвано ее относительной удалённостью и крайним местоположением в стране.

Основываясь на тектонических данных и результатах проведенных анализов химического состава природных газов, можно утверждать, что выходы термальных вод в районе северо-западного Вьетнама приурочены к активным зонам разломов. Сейсмо-тектоническая активность региона оказывает влияние на их режим и химический состав газов. Газы исследуемых термальных источников имеют термогенное происхождение.

Повышенное содержание углекислого газа говорит об активности геологических структур, в пределах которых расположены источники. Все пробы содержат примеси тяжелых углеводородных газов, в основном пропан и бутан .

Район северного Вьетнам является сейсмически активным. Смещения вдоль основных разломных зон, способствуют увеличению проницаемости, облегчают продвижение тепла и термогенных газов к поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта ДВО 18-1-008 (QTRU02.01/18-19). Номер гос.регистрации AAAA-A18-118121090011-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nguen Thac Cuong, Cao Duy Giang, Tran Trong Thang. General evaluation of the geothermal potential in Vietnam and the prospect of development in the near future // Proceedings World Geothermal Congress, Antalya, Turkey, 2005.
2. Drogue C., Cat N.N., Dazy J. Geological factors affecting the chemical characteristics of the thermal waters of the carbonate karstified aquifers of Northern Vietnam // Hydrology and Earth System Sciences. 2000. V. 4 (2). P. 332-340.

In March 2019, employees of the POI FEB RAS laboratory (Vladivostok) in collaboration with the Institute of Marine Geology and Geophysics (IMGG VANT, Hanoi) carried out research on the distribution and flow of natural gases in the thermal and mineral sources of north-west Vietnam. Thermal sources are common in the research area, the gas composition is known in the most general terms. Meanwhile, macro and micro gas components (hydrocarbon gases, oxygen, nitrogen, hydrogen, helium, carbon dioxide, radon, etc.) contain information on the genesis of permeable Earth crust systems, deep gas sources, their influence on the geochemistry of surrounding landscapes, etc.

At present, due to the depletion of the oil and gas potential of traditional oil and gas-bearing strata, the search for new potentially oil and gas-bearing objects is becoming particularly urgent. The study of thermal gas-fluid sources with hydrocarbon gas manifestations is a pressing and complex task. The complex of gas-geochemical and geophysical methods proposed by us differs so allows to detect the fluid-gas-geochemical regime of the studied area with the most complete characteristics.

Туманов В.Р.

(ООО «Космические технологии», г.Казань, Россия, e-mail: geotech@list.ru)

Роль морских меловых отложений в нефтегазоносной системе Южного Сахалина

Tumanov V.R.

(Space technologies LTD, Kazan, Russia)

The role of marine Cretaceous sediments in the oil and gas South Sakhalin system

Ключевые слова: тектоника, нефть и газ, Южный Сахалин, космогеологические методы

На основе космических данных по тепловому излучению, относительной водонасыщенности недр и геологических данных предшественников предложена модель нефтегазоносной системы Южного Сахалина. Источники углеводородов известны в угленосной набутинской свите палеогена и предполагаются в мощной морской пелитовой быковской свите мела. В набутинской свите известно месторождение нефти Георгиевское, прогнозируется еще 4 мелких и средних месторождения. На порядок большие перспективы связываются с красноярковской свитой мела.

Изученная Невельская площадь находится на Южном Сахалине, в пределах листа L-54 (рис. 1).

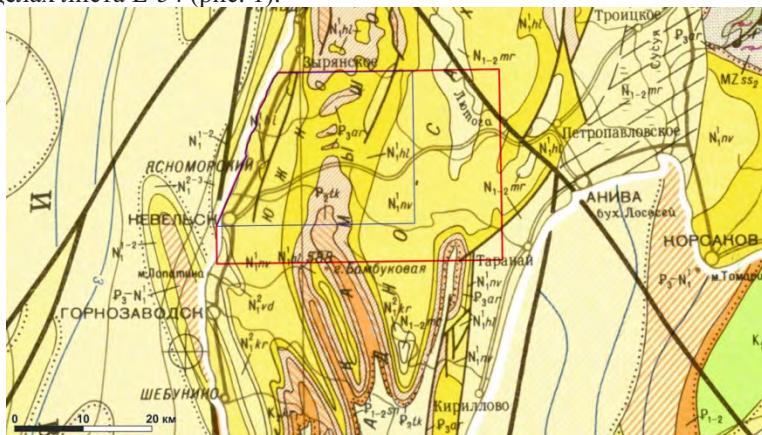


Рисунок 1. Фрагмент геологической карты масштаба 1:1 000 000

[Госгеолкарта-1000, 1994].

Святы на карте: $N_{1-2}mr$ – маруямская, N_1^2kr – курасийская, N_1^1vd – верхнедуйская, N_1^1nv – невельская, N_1^1hl – холмская, P_3ar – аракайская, P_2tk – такарадайская, $P_{1-2}sn$ – снежинкинская, $K_2-P_1kr_2$ – красноярковская.

С учетом результатов картирования стратотипов и бурения на смежных площадях упрощенная стратиграфическая последовательность следующая (снизу вверх).

Нижний мел. Аптский ярус. **Айская свита** ($K_{1,as}$). Чередование песчаников, алевролитов, аргиллитов. 1100-1300 м.

Нижний и верхний мел. Аптский-сеноманский ярусы. **Найбинская свита** ($K_{1,2,nb}$). Песчаники, чередующиеся песчаники и алеврито-глинистые породы; пластины и линзы конгломератов. 1100-1300 м.

Сеноманский – кампанский ярусы. **Быковская свита**. Преимущественно алевролиты и аргиллиты, редкие и маломощные пластины песчаников. 1050-2200 м. Делится на три подсвиты: K_2bk_1 , K_2bk_2 , K_2bk_3 . Наиболее песчанистая – средняя подсвита.

Кампанский – маастрихтский ярусы. **Красноярковская свита** (K_2kr). Песчаники и туффиты, пачки тонкозернистых пород, слои конгломератов. Верхняя граница несогласная. 600-1270 м.

Общая мощность меловых свит по минимальным цифрам – 4540 м, по максимальным – 6870. Все они содержат остатки морских окаменелостей. Наиболее важный литологический раздел находится между быковской существенно аргиллитовой и красноярковской существенно вулканогенной частями разреза, причем мощность красноярковской свиты возрастает с севера на юг. Мощность верхнемеловой части разреза 2220-4350 м.

Нечаюк [2017] со ссылкой на Пояркову (1987) оценивает мощность меловых образований Южного Сахалина около 5500 м (айская, найбинская, быковская и красноярковская свиты), из них верхний мел – 4500 м.

Палеоген. Верхний плиоцен – средний эоцен. **Найбутинская свита** ($P_{1,2,nb}$), ее аналог на поверхности – **снежинкинская свита**. Наиболее полный разрез этой угленосной свиты вскрыт скважиной Ловецкая 1. В нашей интерпретации – это интервал 1584-3540 м, мощностью 1956, из них лишь нижние 135 м безугольные. Также считает первооткрыватель ловецкой нефти Митасов В.И. (2006). Согласно Маргулису Л.С. и Маргулис Е.А. [2010], найбутинская свита с размывом залегает на верхнемеловых отложениях и трансгрессивно перекрывается такарадайской свитой. Свита сложена угленосными, фациально изменчивыми отложениями и содержит пластины угля. Характерна ритмичность чередования аргиллитов, алевролитов, песчаников, углистых алевропелитов, пластов угля, гравелитов, конгломератов

Верхний эоцен. **Такарадайская свита** (P_2tk). Морские аргиллиты, песчаники, алевролиты. 0-600 м.

Эоцен и олигоцен. **Аракайская свита** ($P_{2,3}ar$). Изменчивые морские вулканогенные псевофито-псаммитовые толщи чередуются с кремнистыми, алевролитовыми. 300-800 м.

Олигоцен – миоцен. **Холмская свита** (P_3N_1hl). По составу схожа с аракаевской, от 0 до 1250 м.

Нижний миоцен. **Невельская свита** ($N_1 nv$). Преимущественно пелит-алевритовые туффиты, туфы, андезитобазальты. 550 – 900 м. Местами с размывом покрывается **верхнедуйской свитой** ($N_1 vd$). Гравелиты, песчаники, алевропелиты, угли – до 120-200 м.

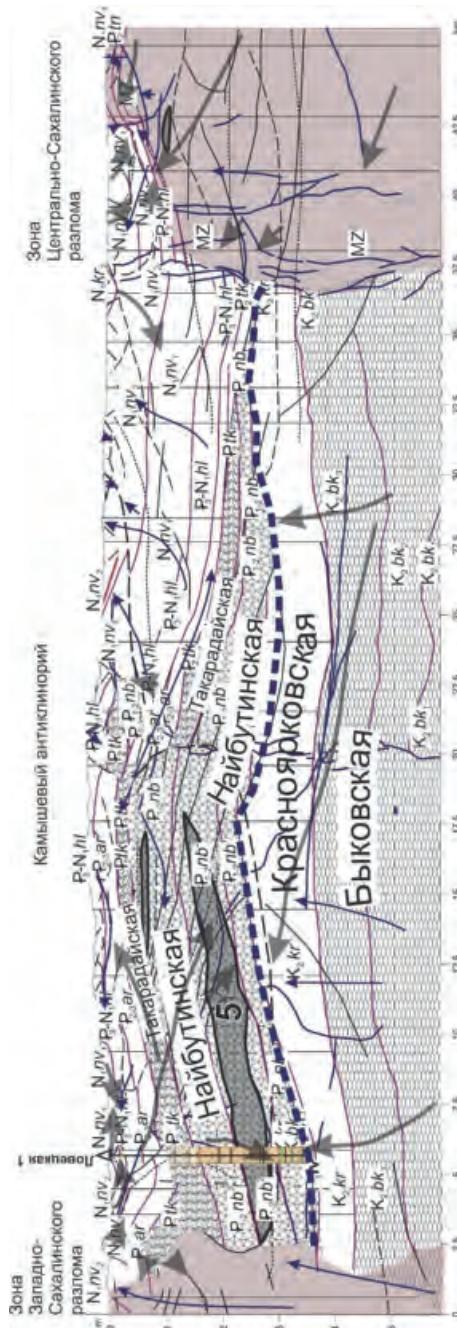
Средний и верхний миоцен. **Курасийская свита** ($N_1 kr$). Кремнистые алевропилиты, опоки, песчаники, гравелиты. 0 – 1420 м.

Верхний миоцен–эоплейстоцен. **Маруямская свита** ($N_{1-2} mr$). Алевролиты, туфоалевролиты, песчаники, лигниты. До 1500 м.

Нефтегазоносность Южного Сахалина определяется наличием источников, коллекторов и покрышек углеводородов (УГВ) и структурами для их накопления.

Наиболее важным, на наш взгляд, источником является быковская свита и низы красноярковской. Григоренко [2016] сообщает, что по заключению Т.К.Баженовой рассеянное органическое вещество (РОВ) в породах смешанное гумусово-сапропелевое с заметным вкладом континентального. Содержание Сорг. в породах колеблется от 0,4 до 2,2 %. Степень битуминизации ХБА составляет 1-20 %. По генетическому типу битумоиды сингенетические, в значительной степени остаточные, соответствуют главной зоне нефтеобразования (ГЗН) и относятся к категории нефтепроизводящих со средним, в значительной степени реализованным материнским потенциалом. Они достигли уровня ГЗН в эоцене-начале миоцена.

Красноярковская свита располагается непосредственно над быковским источником и представляется самым перспективным объектом, потенциал которого намного превышает запасы известного в палеогене Георгиевского месторождения. По Тютрину и др., [1990] на Большехолмской структуре (15 км севернее Невельской площади) во всех скважинах отмечены аномально высокие пластовые давления, высокодебитные притоки метана, бутана и воды, что свидетельствует о хороших коллекторских свойствах испытанных горизонтов. Важно подчеркнуть, что венчающее красноярковскую свиту несогласие непосредственно на Невельской площади весьма вероятно сопровождается тектоническим срывом и высокопроницаемыми зонами дробления, судя по отдельным ссылкам в производственных отчетах, с пористостью до 20–30% и проницаемостью до 32–183 мД. На соответствующих уровнях следует быть готовым к авариям при бурении.



Помощником Помощника Помощника Помощника Помощника

Расшифровка индексов дана в тексте. Разрез демонстрирует раздув на южном крыле Камышевого антиклинария и ее выклинивание на восточном крыле. Границы и разрывные нарушения отвечают неоднородностям сейсмического разреза, поля теплового излучения и относительной волнонасыщенности по результатам космогеологических исследований. Крупные размытые серые стрелки – это векторы тепла, а четкие узкие стрелки – векторы влаги. Толстым пунктиром показано главное структурное и термо-флюидное несогласие между мелом и палеогеном. Под несогласием ожидается красноярковская свита мела с псевдо-песчаниковыми породами, благоприятными для накопления углеводородного сырья. Расположенная ниже быковская свита сложена заведомо морскими алтеропелитами суммарной мощностью порядка 1-2 км, она располагается в низах нефтяного обнажения, в зоне генерации газа и газоконденсата, и могла служить и служит источником гигантских объемов углеводородного сырья, вероятно – легких нефтей, конденсата и газа, скопления которых ожидаются в красноярковской свите. Палеогеновая набайгинская свита сложена лагунно-дельтовыми угленосными отложениями, промышленного месторождения парафинистой вязкой нефти Георгиевское (контуры 5). Свод структуры бурением не изучен, необходима параметрическая скважина глубиной 4 км.

Судя по разрезу скважины Ловецкая 1, несогласие покрываются безугольной существенно глинистой пачкой найбутинской свиты мощностью более 135м. Это достаточно качественная покрышка над красноярским резервуаром. В средней части найбутинской свиты скважиной Ловецкая 1 пересечено Георгиевское месторождение парафинистой нефти. Источник нефти местный, запасы категорий С1 утвержденные геологические 17 млн. т, С2 по разным оценкам от 145 до 12 млн. т. Покрышкой служат морские аргиллиты такарадайской свиты.

В результате космогеологических работ в найбутинской свите определены еще 4 объекта, по сути это – локализованные ресурсы с суммарной оценкой 78 млн. т. нефти. Прогноз по красноярковской свите на порядок оптимистичнее, но поскольку месторождений на этом уровне на Сахалине пока не известно, нет и параметров для обоснованной оценки локализованных ресурсов.

Единичные незначительные, вероятно газовые объекты выделены и в аракаевской свите, ресурсы в них не определялись. Аналогов Анивских газовых месторождений в маруя姆ской свите на Невельской площади не прогнозируется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григоренко Ю.Н. Краснов О.С. Геолого-экономическая оценка Георгиевского нефтяного месторождения. ООО «НАЦ ВНИГРИ-НЕФТЕГАЗ». СПб, 2016. <http://mikmoscow.com/wp-content/uploads/2017/05/KHNG-1.pdf>
2. Нечаюк А. Е. Геологическое строение и динамика формирования осадочных бассейнов Татарского пролива и Западного Сахалина. Дис. канд. канд. геол.-мин. наук. Дальневосточный геологический институт ДВО РАН. Владивосток, 2017. 99
3. Тютрин И. И., Шапошников А. В., Запивалов Н.П. Новое направление поисков нефти и газа на Сахалине / Геология нефти и газа. № 3, 1990.
4. Tumanov V.R., Cheban V.D. Application of method of heat vision generalization for the estimation of terms of accumulation of hydrocarbons in the Western desert of Egypt.
http://www.naftogaz.com/files/journal/3a_2013_preview.pdf

On the basis of satellite data of the thermal radiation, subsoil's relative water saturation and geological data of predecessors, the model of oil and gas system of South Sakhalin has been proposed. Sources of hydrocarbons are known in the coal-bearing Naibutinsk Formation of the Paleogene and are assumed to be in the powerful marine pelitic Bykovskaya Formation of Cretaceous. The Georgievskoye oil field is known in the Naybutinskaya Formation, another 4 small and medium-sized fields are predicted. An order more prospects are associated with the Krasnoyarsk Formation.

Яцук А.В., Гресов А.И., Сырбу Н.С.

(Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильчева ДВО РАН,
г. Владивосток, e-mail: yatsuk@poi.dvo.ru)

Газогеохимические особенности донных осадков северного сектора Японского моря

Yatsuk A.V., Gresov A.I., Syrbu N.S.

(V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute Far Eastern Branch of the Russian Academy
of Sciences, Vladivostok, Russia)

Gas-geochemical features of bottom sediments in the northern sector of the Sea of Japan

Ключевые слова: донные осадки, метан, углеводородные газы, Татарский пролив, Японское море

В работе представлены результаты газогеохимических исследований донных осадков северного сектора Японского моря. Уточнены фоновые уровни концентраций метана в поверхностном слое (0–15 см) осадков и обнаружены районы с аномальными концентрациями углеводородных газов в осадках.

В настоящее время проблема исследования распределения и изменчивости газогеохимических полей и потоков природных газов в морских акваториях и переходных зонах суши – океан является одной из наиболее сложных и актуальных. Планомерные исследования в этой области дают уникальную информацию о составе, генезисе, механизмах распространения природных газов и количественных параметрах их миграции.

Целью наших исследований было изучение распределения природных газов в донных осадках Японского моря. Основной задачей исследований было выявление возможных источников и участков фонового и аномального поступления природных газов в донные осадки, а также их площадное распределение.

Методика газогеохимических исследований сводится к следующим операциям: отбору пробы, извлечению из неё газа, анализу газа, компьютерной обработке и интерпретации данных.

Отбор осадков осуществлялся в морских экспедициях гравитационными и гидростатическими трубками. После изъятия керна из трубки, его разрезали вдоль на две части. Осадок сразу же отбирался в склянки, объемом 43 мл, заполненные насыщенным раствором NaCl с добавлением консерванта (0.5 мл хлоргексидина биглюконата 0.05%). Затем доливался солевой раствор, и склянки закрывались завинчивающимися пробками с мембранным верхом.

Извлечение газа из осадка проводилось методом «Headspace». Определение газовых компонентов в пробе осуществлялось на отечественном газовом хроматографе «КРИСТАЛЛЮКС-4000М» (ЗАО «МЕТАХРОМ», г. Йошкар-Ола) непосредственно на борту судна.

Первые сведения о распределении природных газов в донных осадках исследуемого района были получены в рамках российско-корейско-японского проекта «САХАЛИН» 2012-2015 (SSGH – Sakhalin Slope Gas Hydrate Project). В рамках этого проекта за период 2012 – 2015 годов было выполнено четыре экспедиции LV59, LV62, LV67, LV70 на НИС «Академик М.А. Лаврентьев» в южную часть Татарского пролива [1]. Основные работы выполнялись в восточной части Южно-Татарского осадочного бассейна, Татарского пролива, Японского моря (рис.).

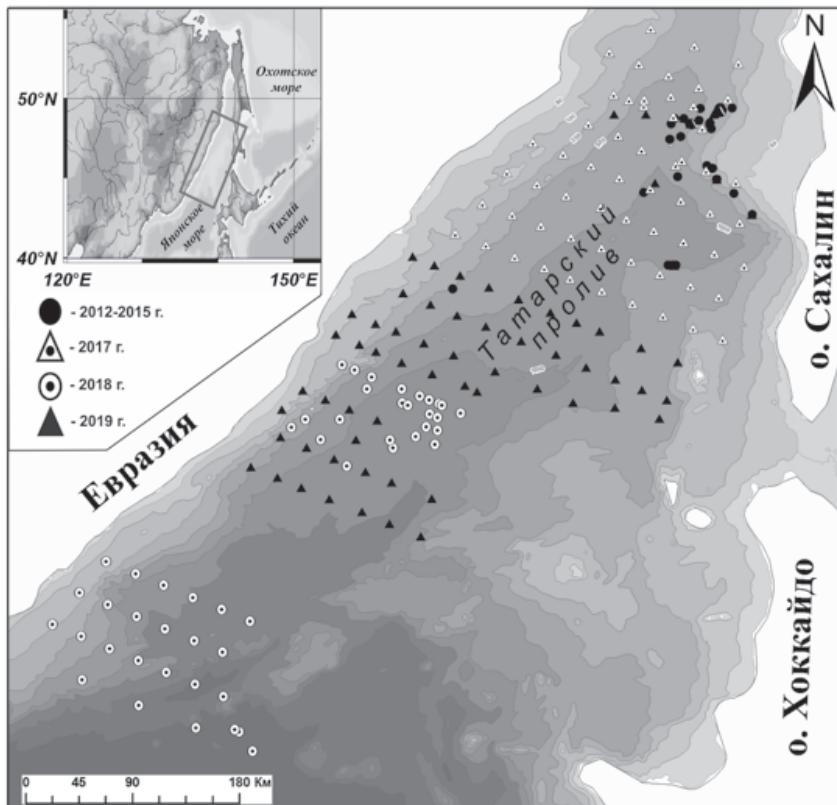


Рисунок. Схема расположения станций отбора донных осадков в северном секторе Японского моря

Всего за данный период было отобрано 60 трубок. Длина кернов до 530 см. В ходе этих экспедиций на восточном континентальном склоне Татарского пролива на глубине 320–330 м и 600 м в донных отложениях

были открыты газогидраты. Газогидраты обнаружены в районе, где были впервые зафиксированы многочисленные (свыше 200 газовых факелов) потоки пузырей метана из донных отложений в воду [1].

В 2017 году в ТОИ ДВО РАН возродилась традиция ежегодного проведения комплексных геолого-геофизических экспедиций (руководитель к.г.-м.н. Валитов М.Г.) [2]. В рамках данных работ впервые в Татарском проливе была проведена площадная газогеохимическая съемка (рис. 1). Работы выполнялись в рейсе OP54 на НИС «Академик Опарин» [3]. Средний шаг между станциями на профилях составил около 20 км, между профилями около 30 км. Всего было отобрано 59 трубок. Длина кернов до 335 см. В последующие годы равномерной съёмкой (экспедиции LV81, LV85) были покрыты глубоководные районы сочленения Татарского трога с Центральной котловиной Японского моря [4].

В результате выполнения газогеохимических работ был создан информационный представительный реестр данных, содержащий сведения по углеводородным газам донных осадков субаквальных осадочных бассейнов Японского моря, полученным за период с 2012 по 2019 год. Реестр содержит: данные по 288 станциям отбора донных осадков; данные 2632 анализов проб методом «Headspace»; 509 анализов проб термовакуумной дегазации (ТВД).

В Татарском проливе, Южно-Татарском осадочном бассейне распределение газогеохимических полей природных газов неоднородно. В пределах северо-восточной части Татарского пролива в районах обнаружения структур газовых выходов («каналов») во многих кернах осадков зафиксированы признаки газонасыщения, концентрации метана в свободной фазе превышали 5% об., отмечалось «вздутие» осадка и потрескивание при нажатии из-за лопающихся газовых пузырьков, признаки аутогенной карбонатной минерализации [1, 5].

В донных осадках Южно-Татарского осадочного бассейна метан установлен во всех пробах, в концентрациях от 0.35 ppm до 14.9% (медиана – 176 ppm). Общей тенденцией по всем отобранным кернам является чёткая закономерность увеличения концентраций метана с глубиной опробования. Обнаружены также положительные корреляционные связи с этаном и пропаном. Градиент возрастания концентраций был максимальным в кернах, содержащих газогидраты и газонасыщенные слои осадка. В целом, содержание метана в нижних горизонтах опробования было от 1 до 5 порядков выше, чем в верхнем слое осадков. В поверхностных пробах (0–15 см) донных осадков содержание метана варьировало в концентрациях от 0.35 ppm до 683 ppm (медиана – 5.25 ppm). Наименьшие концентрации CH₄ были установлены в западной части и глубоководной акватории Татарского пролива, и не превышали 4 ppm. Максимальные содержания метана в поверхностном горизонте (0–15 см) были обнаружены в северо-восточной

части Тернейского прогиба (Татарский пролив), в кернах, отобранных в районе газопроявлений и скоплений газогидратов. Углеводородные газы по площади распространены локальными аномалиями и обширным аномальным газохимическим полем в северо-восточной части акватории. В данной области также зафиксирован максимальный поток метана на границе вода-атмосфера [5]. Обширная площадь повышенных значений метана (до 12 ppm) в поверхностном слое осадков, находится в центральной осевой части Татарского пролива. Остальные аномалии метана в поверхностном слое донных осадков распространены локальными участками в северо-западной, западной, юго-западной и южной части Южно-Татарского осадочного бассейна. Как правило, эти аномалии приурочены к зонам поднятий и к тектоническим нарушениям различного ранга. На наличие восходящего глубинного флюида могут указывать аномалии углеводородных газов, гелия и водорода. В результате многолетних исследований гелия и водорода в данном районе (2012–2017 гг.) в районах метановых сипов и газонасыщенных структур в приповерхностном слое осадков их содержание носит весьма изменчивый характер [1].

В донных осадках глубоководной акватории Татарского пролива и районе сочленения с Центральной котловиной Японского моря метан также установлен во всех пробах в концентрациях от 0.07 ppm до 15.78% [4]. Основные исследования проводились тут на двух площадных полигонах (южном и северном). Наименьшие концентрации CH₄ были установлены в районах глубоководной котловины Японского моря и Южного полигона. Максимальные содержания метана до 11.54–15.78% были установлены на континентальном склоне Северного полигона: скачок концентраций (на 1–2 порядка) наблюдался с горизонта 100 см ниже дна. Общей тенденцией по всем отобранным кернам является также чёткая закономерность увеличения концентраций метана с глубиной опробования. Различным был только градиент возрастания, который был больше в колонках Северного полигона. В районе исследований были выявлены многочисленные субвертикальные зоны газонасыщенных осадков (*chimney*), а также другие сейсмоакустические аномалии в осадочной толще южной части Татарского трога [4]. В исследованных глубоководных районах Японского моря впервые подняты колонки донных отложений, являющихся потенциально газогидратоносными. Обнаруженное аномальное газосодержание (CH₄ > 16 об. %), увеличенный градиент роста концентраций метана по глубине керна и термобарическими условиями (0–2°C), может быть благоприятно для образования и накопления газогидратов. В отдельных колонках обнаружены повышенные содержания гомологов метана (этана до 90 ppm, пропана до 1 ppm), что может говорить о наличии газоматеринских источников в пределах сочленения глубоководной Центральной котловины и трога Татарского пролива Японского моря.

Полученные данные представляют ценную информацию для постановки дальнейших работ для поиска нефтегазовых месторождений, скоплений газогидратов, оценки потоков парниковых газов в регионе.

Авторы признательны профессору, д.г.-м.н. Обжирову, д.г.-м.н. Шакирову и к.г.-м.н. Валитову М.Г. за помощь и поддержку в ходе проведения исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 18-35-00047_мол_a, а также гостемы № №0271-2019-0006 «Газогеохимические поля морей Востока Азии, геодинамические процессы и потоки природных газов, влияющие на формирование геологических структур с залежами углеводородов и аутогенной минерализации в донных осадках».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шакиров Р.Б., Обжиров А.И., Сырбу Н.С. Распределение гелия и водорода в отложениях и воде на склоне о. Сахалина // Литология и полезные ископаемые. 2016. № 1. С. 1-14.
2. Шакиров Р.Б., Валитов М.Г., Яцук А.В., Аксентов К.И. Комплексные геолого-геофизические научные экспедиции как часть стратегии морского развития России на Дальнем Востоке // Журнал Записки общества изучения Амурского края. РГО. Изд-во ВГУЭС. Т. 45. 2018. С. 94–97.
3. Valitov M.G., Shakirov R.B., Yatsuk A.V. et al. Integrated Geological and Geophysical Expedition aboard the R/V Akademik Oparin to the Tatar Strait, Sea of Japan (Cruise 54, 2017) // Oceanology. 2019. V. 59. № 2. P. 283–286.
4. Валитов М.Г., Шакиров Р.Б., Яцук А.В. и др. Комплексные геолого-геофизические, газогеохимические и океанографические исследования в Японском море и Татарском проливе в 81-ом рейсе НИС «Академик М.А. Лаврентьев» // Тихоокеанская геология. 2019. Т. 38. № 4. С. 97–105.
5. Shakirov R.B., Valitov M.G., Obzhirov A.I. et al. Methane anomalies, its flux on the sea–atmosphere interface and their relations to the geological structure of the South-Tatar sedimentary basin (Tatar Strait, the Sea of Japan) // Marine Geophysical Research. DOI:10.1007/s11001-019-09389-3.

The paper presents the results of gas-geochemical studies of bottom sediments in the northern sector of the Sea of Japan. Background levels of methane concentrations in the surface layer (0-15 cm) of sediments were specified and areas with abnormal concentrations of hydrocarbon gases in the sediments were detected.

**БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В
МОРЯХ И ОКЕАНАХ**

**BIOGEOCHEMICAL PROCESSES IN THE
SEAS AND OCEANS**

Авдонин В.В.¹, Жегалло Е.А.², Сергеева Н.Е.¹

(¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, e-mail: avdonin@geol.msu.ru ; ²Палеонтологический институт им. А.А. Борисяка РАН, г. Москва)

Фоссилизированные бактериальные сообщества оксидных железомарганцевых руд океанского дна

Avdonin V.V.¹, Zhegallo E.A.², Sergeeva N.E.¹

(¹Moscow state university, Moscow; ²Paleontological institute of Russian Academy of Sciences, Moscow)

Fossilized bacterial communities of oxide ferromanganese ores on ocean bed

Ключевые слова: оксидные руды океана, фоссилизация, биопленки.

Оксидные руды благодаря особенностям фоссилизации сохранили основные черты внутреннего строения, что позволило выявить в биопленках нитчатые и кокковидные бактерии и установить образование в них наноминералов.

Основой современных представлений о процессах седиментогенеза, осадочного и вулканогенно-осадочного рудогенеза, происходящих в океане, является учение о биосфере В.И. Вернадского.

Согласно этому учению, живая и неживая природа Земли составляют единую систему и тесно взаимодействуют. В биосфере протекают биохимические процессы, геологическим следствием которых являются в частности созданные живым веществом «биогенные породы».

За девять десятилетий, прошедших со времени опубликования знаменитой монографии («Биосфера», 1926 г.) учение получило широкое развитие в трудах многочисленных исследователей.

В настоящее время имеются многочисленные свидетельства того, что бактерии играют огромную роль в геологических процессах [1].

В последние годы авторами выполнены детальные работы по изучению с помощью современных технических средств (электронных микроскопов EVO 50 (фирма Zeiss) и TESCAN VEGA II XMU (фирма Tescan) с микроанализаторами INCA ENERGY (Oxford Instruments Analytical)) текстурных и структурных особенностей оксидных руд. Основными объектами послужили железомарганцевые конкреции провинции Кларион-Клиппертон и кобальтоносные корки Магеллановых гор в Тихом океане.

Изученные нами руды обладают уникальными особенностями. Несмотря на то, что это фоссилизированные остатки, ни в одном случае не было обнаружено никаких признаков наложенных процессов замещения. Фоссилизация вслед за микробиологами рассматривается как биоминерализация органической ткани.

Сохранность, ненарушенность всех тончайших деталей строения поразительны. Ранние слои корок древнее верхних на 60 млн лет, но по степени «свежести» между ними нет заметной разницы. Особенность этих объектов состоит в том, что наблюдаемое строение их практически полностью соответствует прижизненному состоянию. Отсюда следует вывод о том, что фоссилизация происходила в процессе жизнедеятельности бактериальных сообществ. Последующие процессы преобразования первично отложенных оксидов и гидрооксидов железа и марганца в более стабильные минеральные формы (ферроксигит, вернадит и другие минералы, спектр которых достаточно широк) ни мало не нарушили первично образованные структуры. Поэтому наблюдаемый ныне структурный рисунок в точности отражает первичную, прижизненную картину, а изменчивость текстурного рисунка позволяет восстановить все основные этапы жизни этих организмов.

Особенности фоссилизации бактерий и геологические следствия этого феномена детально рассмотрены А.Ю. Розановым, установившим, что микроорганизмы, и особенно бактерии, очень часто прекрасно фоссилизируются и великолепно сохраняются в ископаемом состоянии.

Этот вывод подтвержден серией лабораторных опытов по фоссилизации цианобактерий [3]. Вследствие этого сегодня бактерии присутствуют во всех осадочных породах, встречаются везде, в любых средах и на любых поверхностях, и без их участия не обходится ни выветривание, ни перенос материала, ни седиментация, ни диагенез осадков.

Уникальная сохранность бактериальных клеток позволяет распознавать бактериальную природу разнообразных горных пород различного возраста. В связи с этим ряд исследователей предлагают использовать термин «бактериолит» для пород, образованных с участием микробиальных организмов. В качестве примеров приводятся строматолитовые, джеспилитовые, фосфоритовые, карбонатные, наконец, железомарганцевые и другие бактериолиты [1]. По мнению некоторых исследователей, бактерии участвуют в трансмутации химических элементов [2]. Выдающаяся роль бактерий в рудообразовании признается многими исследователями.

В.И. Вернадский считал, что концентрация железных и марганцевых руд происходила при ведущей роли бактерий.

В истории развития земной коры известны две эпохи грандиозного накопления оксидных железных и железомарганцевых руд. Это архей-протерозой и мезокайнозой.

Оксидные железомарганцевые руды, представленные двумя самостоятельными формациями – строматолитами и онколитами – являются наглядным примером фоссилизированных бактериальных сообществ.

Структурная основа руд – бактериальные маты, представляют собой чередование бактериальных пленок.

Использование современных технических средств позволяет выявить и изучить многие детали строения пленок.

Среди нитчатых бактерий, фоссилизированные остатки которых постоянно встречаются в биопленках строматолитов и онколитов, можно условно выделить три группы: переплетения длинных тонких форм (рис. 1), скопления мелких трихом (рис. 2), относительно крупные трубчатые оболочки, покрытые щетками биогенных наноминералов (рис. 3).

Кокковидные бактерии встречаются значительно реже и не являются активными строителями строматолитов, их можно найти в нишах и на поверхности плотных слойков, в рыхлых слойках они встречаются вместе с нитчатыми бактериями. Обычно кокковидные бактерии имеют шаровидную форму, размером 1-3 до 5 микрон. В редких случаях они образуют шаровидные колонии. Бактерии сферической формы – кокки – довольно разнообразны. Как правило, это отдельные, разобщенные шарообразные индивиды диаметром около 1,5 мкм. В других случаях наблюдаются скопления, грозьевидные обособления кокков. Поверхность кокков неровная, бугристая; видно, что они состоят из мельчайших комочеков размером менее 0,1 мкм. Изредка почти идеальная сферическая форма осложняется небольшим углублением – вмятиной. Часто кокки покрыты тончайшими пленочками, состоящими из игольчатых наноминералов.

Функциональная роль кокков в биопленках строматолитов и онколитов пока остается неясной. Установлено, что бактерии играют важную роль в образовании ряда минералов. Эта проблема обстоятельно рассмотрена А.Ю. Розановым, который анализируя многочисленные работы по бактериальному обогащению руд, опубликованные в последние 25–30 лет, отмечает, что при активном участии бактерий могут образовываться многочисленные минералы. Так внутри клеток обнаружено образование таких минералов, как магнетит или сульфиды железа. В чехлах бактерий образуются фосфатные и другие минералы. Часто одновременно и внутри, и снаружи клетки накапливаются марганцевые минералы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антошкина А.И. Бактериальное породообразование – реальность современных методов исследований // Ученые записки Казанского ун-та. Т. 153. Кн. 4. С. 114–126.
2. Высоцкий В.И., Корнилова А.А. Ядерный синтез и трансмутация изотопов в биологических системах. М.: Мир, 2003. 304 с.
3. Розанов А.Ю. Ископаемые бактерии, седиментогенез и ранние стадии эволюции биосфера. Палеонтологический журнал. 2003. № 6. С. 41–49.

Oxide ores due to fossilization specifics preserve the main features of their inner structure, which permit us to reveal the filar and coccal bacteria in biofilms and to register the formation of nanominerals in them.

Батурин Г.Н.

(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: galibatur@list.ru)

Ассоциация урана и редких земель в костном детрите со дна океана

Baturin G.N.

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

Association of uranium and rare earths in bone detritus from the sea floor

Ключевые слова: уран и редкие металлы, биопродуктивность, массовые заморы фауны, костный детрит, рудные ресурсы

Костные брекчии, распространённые на дне прибрежных участков дна океана, накапливают уран и редкоземельные элементы из морской воды вплоть до рудных концентраций, что характерно для современного и древних океанов и стимулирует продолжение исследований этого явления в современном океане.

Морские геохимические исследования показали, что осадки биопродуктивных зон прибрежного апвеллинга обогащены тяжёлыми металлами, что подтверждено открытием урановых и полиметаллических месторождений в Прикаспии, где на бывшем дне усохшего океана Тетис были открыты редкometальные месторождения [1-4].

Материалом настоящего исследования является костный детрит со дна океана и образцы древних костей отработанного месторождения Меловое, собранный геологами ВИМС и автором. Состав материала определялся методом ИСП-МС в ИПТМ РАН под руководством В.К. Карапанова.

Обзор основного состава образцов (табл. 1) показал, что самыми фосфатоносными являются современные и четвертичные образцы с шельфа Намибии с содержанием 30.4–32.5% P_2O_5 при 19–29% в остальных образцах. Содержание оксидов натрия и калия колеблются в пределах 0.9–2.3% и 0.16–1.18%; CaO – 33–47%; MgO – 0.67–2.5%; SiO_2 – 2.4–31.6%; Al_2O_3 – 0.5–5.5%; CO_2 – 2.7–13.7% и C_{opr} – 0.35–1.50 %.

Судя по основному составу выделяются три пробы с повышенным содержанием оксида фосфора (29–32%). Доля фосфатной фазы в фосфоритах составляет от 45–50 % (шельфы Перу, Чили, Марокко, банки Агульяс) до 77% (два типа современных и частично фоссилизированных образцов с внутреннего (мелководного) и внешнего (глубоководного) шельфов Намибии (табл. 1)).

Наиболее фосфатные образцы обогащены органическим углеродом до 0.9–1.5% при содержании фосфатной фракции от 45 до 77%.

Распределение редкоземельных элементов в современных костях (табл. 2) показывает, что в зоне шельфа Намибии их минимальное содержание

характерно для материала с внутреннего шельфа и максимально – для материала с внешнего более глубоководного шельфа. Вероятно, это связано с тем, что мелководные прибрежные воды обеднены тяжелыми металлами в связи с влиянием на их состав притока опресненных вод с континента, а более глубинные могут обогащаться микроэлементами за счет их поставки из поровых вод донных осадков.

Таблица 1. Основной состав биогенных фосфатов (%)

Ком- по- нент	Нами- бия-1	Нами- бия-2	Шель Чили	Шель Перу	Шель Марок	Плат Блей	Банка Агуль	Корей- ская возв.	Подн Чатам
P_2O_5	30.4	32.5	20.6	21.1	20.4	23.5	19.1	29.3	21.8
Na_2O	2.3	0.48	2.20	2.06	0.95	0.98	0.91	1.7	2.0
K_2O	0.16	0.20	0.90	0.85	0.90	1.02	0.49	0.32	1.18
CaO	47.0	47.7	34.7	34.0	39.76	36.5	33.3	40.8	34.0
MgO	2.0	0.92	1.2	1.9	2.5	1.10	0.75	0.67	1.20
SiO_2	2.45	2.70	31.6	20.3	6.85	11.7	5.88	4.29	16.5
Al_2O_3	0.50	0.90	5.40	5.48	1.70	1.90	1.53	1.04	5.10
TiO_2	0.08	0.03	0.26	0.25	0.09	0.34	0.16	0.061	0.24
Fe_2O_3	0.35	1.3	1.80	1.70	5.40	4.70	5.57	0.72	3.70
MnO	0.03	0.007	0.022	0.02	0.04	0.2	0.7	0.09	0.17
CO_2	6.4	5.4	3.02	3.57	13.71	6.39	5.72	4.75	2.74
$C_{\text{опр}}$	1.50	0.90	0.71	0.95	0.52	0.41	0.33	1.15	0.60
Фос-- фат	72	77	49	50	45	56	45	69	57

В табл. 2 приведены данные о содержании микроэлементов в осадках мелководной и глубоководной части шельфа Намибии и других районов, что демонстрирует минимальное и максимальное содержание редких земель в осадках в зависимости от местоположения образцов, на состав которых может влиять рельеф дна, изменчивость вдольберегового течения и прочие явления в прибрежной зоне.

Одним из актуальных вопросов является сочетание повышенного содержания урана и редких земель, что определяется отношением суммы редкоземельных элементов к содержанию урана в пробе и может быть использовано для дальнейших интерпретаций. В данном случае оценка связи среднего содержания урана и редкоземельных элементов, которые накапливаются в морских фосфоритах [5–9], показывают, к какому первоисточнику тяготеет уран, что отражает табл. 2.

Судя по этим данным, содержание суммы РЗЭ минимально в современных свежих костях мелководного шельфа Намибии (21 г/т) и максимально (78 г/т) в глубоководной части внешнего шельфа (начало континентального склона), где вдольбереговое течение более интенсивно. При этом среднее отношение суммы редких земель к содержанию урана составляет 2.0. Олигоценовый десерит обогащен металлами значительно больше (табл. 3).

Таблица 2. Содержание РЗЭ и урана в четвертичных костях, г/т

Элемент	Н а м . 1 вну.	Н а м . 2 внешн	Перу	Чили	Б а н к а АГУЛ	Марокко	К а л и - форни.	П л а т о Блэйк	Чагам
La	5.5	147	15.3	10	44.7	7.1	56	40.3	12
Ce	10.1	303	37.2	20	93.8	10.8	102	23.4	7.6
Pr	1.3	34	4.8	2.5	10.4	1.8	14.5	6.4	2.0
Nd	4.5	141	17.5	10	43.6	8.6	57	29.3	7.0
Sm	0.9	31	3.6	2.1	9.5	1.7	11.2	5.3	1.6
Eu	0.17	6.8	0.69	0.42	1.9	0.38	2.8	1.3	0.36
Gd	0.91	32	3.4	2.0	9.4	1.9	15	7.6	1.8
Tb	0.11	-	0.50	0.40	1.3	0.27	2.1	1.1	-
Dy	0.75	29	2.9	1.6	6.8	1.6	12.3	6.8	1.7
Ho	0.16	6.2	0.49	0.31	1.3	0.46	3.3	1.3	0.38
Er	0.45	17.1	1.20	0.87	7.7	0.90	9.0	4.8	1.2
Tm	0.08	-	0.17	0.13	0.6	0.10	1.0	0.61	-
Yb	0.54	15.7	1.3	1.0	3.7	0.75	6.7	3.7	1.1
Lu	0.08	2.5	0.19	0.14	0.57	0.12	1.2	0.52	0.22
Σ TR	21	760	90	50	113	31	309	126	37
U	24	78	57	31	79	16	77	119	30
Σ TR/U	0.9	9.7	1.6	1.6	2.8	2	4	1	1.2

Таблица 3. Состав редких земель в гранулометрических фракциях олигоценовой руды, г/т

Эле- мент	Штуф	Гранулометрические фракции, проанализированные на все стандартные элементы						П и - рит
		3-2	2-1	1-0.5	0.25-0.1	0.1-0.05	0.05-0.01	
La	598	509	490	602	550	212	340	13
Ce	949	788	789	979	920	516	610	26
Pr	140	95.4	89.7	114	120	53.9	82	3.2
Nd	611	400	376	513	580	205	360	13
Sm	130	80.2	74	87.6	120	43.6	80	3.4
Eu	30	19.9	18.7	24.4	33	9.6	20	0.81
Gd	189	112	97.4	140	160	50.7	100	3.7
Tb	25	16.5	14.5	20	26	7.5	16	0.49
Dy	154	96.6	85.7	126	140	43.2	100	2.7
Ho	39.9	20.8	18.6	24.5	32	9.0	20	0.55
Er	88	59.0	51.7	69	90	25.6	49	1.3
Tm	11.7	7.7	7.0	9.4	10	3.5	7	0.19
Yb	82.6	50.9	42.3	62.4	70	22.7	46	1.0
Lu	11	7.5	6.0	9.4	10	3.4	6.8	0.13
Σ TR	3059	2264.5	2160.6	2780.7	2761	1205.7	1836.8	69.5
Ce*	0.72	0.77	0.81	0.81	0.78	1.06	0.81	0.89
Eu*	0.82	0.90	0.95	0.90	0.93	0.83	0.90	0.99
U	1484	1053	411	1066	3400	95	2000	273
Σ TR/U	2.06	2.15	5.2	2.6	0.811	1.26	0.92	0.25

Примечание: Ce*, Eu* - юрьевская и европиевая аномалии

Процессы редкометального рудогенеза на биопродуктивных шельфах океанов позволяют сопоставить современный и олигоценовый эпизоды редкометального рудогенеза в океане Тетис на примере шельфа Намибии, где формируется новая рудная костная брекчия. Для более полного анализа были проанализированы все гранулометрические фракции штуфа для оценки наиболее продуктивных фракций (табл. 3). Полученные результаты показали, что наиболее продуктивными являются крупные фракции, в которых содержание урана вдвое выше, чем в мелких.

Этот вопрос не раз обсуждался многими участниками проведённых исследований, которые предлагали свои гипотезы, из которых наиболее популярна схема переменных процессов инфильтрации и эксфильтрации поровой морской воды, содержащейся в осушаемом осадке, что якобы обогащает морскую воду микроэлементами, которые сливаются с берега обратно в море, что нереально и противоречит общей геохимии поровых вод, детально исследованных О.В. Шишкойной [10], в работах которой явление миграции поровых вод из усыхающих морских осадков обратно в море не упоминалось по причине ее отсутствия.

В действительности биопродуктивность вод усыхающего Тетиса была очень высока за счет увеличения стока с континента, о чем свидетельствует невиданное количество костного дегрита мелких и крупных рыб, акул, китов и кашалотов, обогащенных металлами, ресурсы которых будут возрастать по мере роста спроса на металлы.

Биогенный костный фосфат характеризуется умеренным или повышенным содержанием фосфата, повышенным содержанием органического и карбонатного углерода, а также повышенной концентрацией алюминия (вероятно, терригенного происхождения).

Наиболее низкие содержания (менее 1 ч/млн) характерны для серебра, висмута, рения, теллура и таллия. Низкие содержания в пределах нескольких частей на миллион свойственны бериллию, кадмию, цезию, гафнию, ниобию, сурье, скандию, олову, таллию, теллуру и вольфраму; в следующую группу входят элементы с содержанием более 10 ч/млн, включая медь, молибден, никель, свинец, цинк и цирконий.

Приведенные данные свидетельствуют, что накапливающийся на дне морских бассейнов биогенный фосфатный материал подвергается фоссилизации параллельно с накоплением серии микроэлементов, причем концентрация суммы редкоземельных элементов превышает концентрацию урана в среднем в два раза, ресурсы которых могут достигать рудного уровня.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коченов А.В., Зиновьев В.В. Распределение редкоземельных элементов в фосфатных остатках рыб из майкопских отложений. // Геохимия. 1960. № 8. С. 714–725.

2. Коченов А.В., Мстиславский М.М., Столяров А.С. Ископаемые металлоносные залежи ископаемых костного детрита рыб. // Состояние и задачи советской литологии. М.: Наука, 1970. С. 165–171.
3. Шарков А.А. Литология рыбной подсвиты верхнего олигоцена Южного Маньышлака. // Литология и полез. ископаемые. 1963. № 2. С. 262–272.
4. Шарков А.А. О генезисе органогенно–фосфатных месторождений урана и редких земель Маньышлака. // Отечеств. геология. 2005. № 6. С. 29–41.
5. Батурин Г.Н. Уран в современном морском осадкообразовании. // М.: Атомиздат, 1975. 150 с.
6. Батурин Г.Н. О геохимических последствиях массовых заморов рыб в океане. // Океанология. 1974. № 3. С. 101–105.
7. Батурин Г.Н. Руды океана. // М.: Наука, 1993. 304 с.
8. Батурин Г.Н. Уран и торий в фосфатизированных костных остатках со дна океана. // Литология и полез. ископаемые. 2001. № 2. С. 115–122.
9. Батурин Г.Н. Фосфатонакопление в океане. // М. Наука, 2004. 464 с.
10. Шишкина О.В. Химия морских и океанических иловых вод. // М.: Наука, 1972. 228 с.

The association of uranium and rare earth elements in phosphatic matter is a wide spread phenomenon in the oceanic bone detritus, which may contain up to 0.1% of uranium along with equal accumulation of rare earth elements.

Батурина Г.Н.

(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: galibatur@list.ru)

Биопродуктивность вод и металлоносность осадков морей и океанов

Baturin G.N.

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

Bioproductivity of waters and metalliferous sediments of seas and oceans

Ключевые слова: биопродуктивность морей и океанов, массовые заморы морской фауны, костный фосфат, геохимия и концентрация рудных элементов

Исследование биопродуктивности морей и океанов и металлоносности их осадков выявило общий характер размещения элементов на шельфах. В осадках морей обнаружены локальные повышенные содержания металлов. Содержание элементов в осадках биопродуктивных зон Тихого и Атлантического океанов показало, что в целом максимальные содержания большинства микроэлементов тяготеют к океану, за исключением селена, кадмия, таллия, молибдена, урана и олова.

Биопродуктивность как стимул металлоносности осадков морей и океанов является важнейшим фактором седиментогенеза и осадочного рудообразования. Для познания этого процесса целесообразно сравнить биопродуктивность вод и металлоносность осадков морей и океанов в связи с их освоением в качестве сырьевого ресурса.

Рассматриваемый материал собран из двух источников – костного дегрита отработанного олигоценового прикаспийского месторождения Меловое и со дна Атлантического и Тихого океанов в экспедициях Института Океанологии им. П.П. Ширшова РАН. Анализы выполнены методом ИСП-МС в ИПТМ РАН под руководством В.К. Карапеташева [1]. Полученные результаты по основному и микроэлементному составу образцов (табл. 1, 2) показали, что существенная доля металлов в морских отложениях накапливается в глубоководной зоне, а в океане – в мелководной шельфовой зоне, что показано в таблицах 1 и 2.

Океанские осадки в прибрежных отложениях обогащены органическим веществом и фосфором [2, 3], что позволяет сопоставить полные составы осадков и ассоциирующих костных брекчий. Для сопоставления состава образцов морских и океанских осадков использованы средние содержания элементов в карбонатах, глинах и углеродистых осадках Чёрного, Балтийского и Каспийского морей, а также сланцев [4].

Содержание основных элементов (табл. 1) состава рассматриваемых элементов приводится совместно со средним составом углеродистых

сланцев в порядке увеличения атомного веса. В работах, посвящённых биопродуктивности морей и океанов, отмечается ведущая роль апвеллингов как стимуляторов обогащения осадков металлами [2, 3]. По характерным особенностям своего состава особенно выделяются глинистые породы и углеродистые сланцы.

Сероводородное заражение вод, влияющее на осадкообразование, перманентно в глубинах Чёрного и Балтийского морей, а в водах биопродуктивных шельфов океана сероводород появляется спорадически как следствие нарушения нормального режима циркуляции вод (шельфы Намибии, Перу, Чили и Калифорнии). Наиболее значительные геохимические аномалии сопряжены с сероводородным заражением водной толщи. В первую очередь это относится к Чёрному морю.

Накопление в костном дегритре урана произошло в олигоцене в позднем Паратетисе, что вызвало формирование крупного скопления костного дегрита, использованного в середине прошлого века в качестве атомного сырья.

Залежи металлоносных костей в СССР были открыты в середине прошлого века близ восточного побережья Каспия, а в дальнейшем в ряде районов Среднего Прикаспия и Калмыкии, что привлекло особое внимание геологов-рудников в связи с потребностью в урановом сырье. В результате активных поисковых работ коллективов геологов было открыто крупнейшее месторождение ураноносных костных брекчий близ восточного побережья Среднего Каспия, а также мелких рудопоявлений Северного Прикаспия и Калмыкии, где обнаружили поле радиоактивности, которое оказалось огромным скоплением костного дегрита рыб и морских млекопитающих, содержащих до 0.01- 0.1% урана.

Генезис месторождений костных брекчий геологи затруднялись объяснить, но после публикации статьи [5] о заморах рыб в прибрежных водах океана, получили представление о заражении морских вод сероводородом и гибели фауны.

Сообщение об этой версии не вызвало одобрения многих геологов, что побудило автора принять участие в океанологической экспедиции для исследования юго-восточной зоны Атлантического океана, где эпизодически происходят массовые заморы фауны и на дне накапливаются кости. В результате гипотеза массовых заморов была подтверждена коллекцией ураноносных костей, содержащих также цветные металлы.

В результате процесс морского биогенного уранового рудообразования включает в себя шельфовую зону высокой биопродуктивности, что сопровождается массовыми заморами фауны в результате сероводородного заражения вод при эпизодах нарушения циркуляции течений, накопления на дне массы костей, которые активно сорбируют уран из морской воды, где

ресурсы урана неисчерпаемы благодаря его поставке в составе речного стока. Столь же постоянны вдольбереговые течения и вертикальный водообмен в прибрежной зоне, что исключает возможное представление об истощении уранового ресурса в океане.

Максимальная биопродуктивность приуроченной к вдольбереговым течениям, где при взаимодействии со сгонными ветрами эпизодически происходит подъем к поверхности глубинных вод, обогащенных фосфором, которым питается планктон, поедаемый мелкой рыбой, которая в свою очередь служит пищей для более крупной рыбы. Эпизодически эта цепь прерывается в результате массовых заморов фауны и накоплению на дне груды костей рыб и морских млекопитающих [5], которые активно сорбируют из морской воды цветные и тяжелые металлы [3]. Это явление имеет глобальный характер и распространено в осадочных бассейнах. Стимулами накопления металлов в осадках являются повышенные содержания органического углерода и биогенного фосфата, диагенетических фосфоритов, и органического вещества, которые все вместе являются сорбентами ряда металлов, растворенных в омывающих осадки водах.

Биопродуктивность океанских вод меняется в зависимости от многих факторов: климата, содержания и поставки нутриентов из воды, интенсивности потребления, возобновляемости ресурса, циркуляции вод [6]. Отдельным типом отложений на океанских шельфах являются залежи костных брекчий.

Средние данные по основному составу осадков (табл. 1) показывают, что терригенный кремнезём превалирует только в осадках Балтийского и Каспийского морей, а на биопродуктивных шельфах, главным образом Намибии - за счет диатомовых илов. Алюминием и титаном обогащены осадки Чёрного, Балтийского и Каспийского морей и также, но в меньшей степени, шельфов Перу и Чили. Оксидами железа обогащены глинистые осадки Чёрного, Балтийского и Каспийского морей (6.73 и 5.5%). Оксидом фосфора максимально обогащены шельфовые осадки Намибии и Чили (1.68 и 2.8%); серой обогащены осадки всех рассматриваемых океанских шельфов (1.3–2.15%). Органическим углеродом обогащены осадки Каспийского моря (3%), шельфа Намибии (4.37%), и черноморских сапропелей (16.8%).

Табл. 1 Средний основной состав морских и океанских осадков (%)

Компонент	Осад. породы		Осадки морей			Осадки шельфов океана				
	Глины	Карбонат	Черн. море, кокк	Черн. моргл.	Балт. море	Каспий мор.	Намибия	Перу	Чили	Кали- форни.
SiO ₂	57.6	12.67	11.8	23.6	54.7	48	71	35.0	33.8	17.3
Al ₂ O ₃	16.7	2.23	3.2	9.4	14.1	12.5	2.3	10.3	9.8	6.0
TiO ₂	0.85	0.13	0.17	0.37	0.64	0.60	0.13	0.48	0.36	0.30
Na ₂ O	1.38	0.30	2.5	4.9	3.5	1.9	1.7	3.7	5.8	4.1
K ₂ O	3.3	0.55	0.57	1.52	4.1	2.3	0.52	1.7	1.8	1.6
CaO	3.1	38.4	35.0	5.1	1.2	9.6	4.1	2.4	16.6	18.3
MgO	2.75	5.76	1.03	2.37	2.85	3.2	0.85	2.1	2.0	1.9

Fe ₂ O ₃	6.73	1.56	2.45	4.47	6.7	5.5	1.23	3.54	2.75	2.35
MnO	0.12	0.09	0.04	0.03	1.42	0.25	0.65	0.44	0.29	0.02
P ₂ O ₅	0.18	0.09	0.16	0.27	0.17	0.22	1.68	0.42	2.8	0.40
S общ	0.25	0.18	1.75	2.45	0.24	0.62	2.15	1.3	1.5	-
C опр	0.1	10	5.57	16.8	4.0	до 3	4.37	4.14	4.7	7.0

Примечание: состав глинистых пород – по данным [7].

Таблица 2. Среднее содержание микроэлементов (г/т) в осадках и породах

Элемент	Морские осадки				Осадки шельфов океана			
	Чер.м кок.ил	Чер.м сапр.	Балт. море	Касп.море	Нами- бия	Перу	Чили	Калиф. залив
Re	0.049	0.15	<0.02	0.03	0.15	<0.02	0.10	0.088
Te	<0.3	0.21	<0.3	0.07	<0.3	<0.3	0.3	<0.3
Au	0.007	0.01	0.004	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Hg	<0.07	<0.07	0.16	0.20	<0.07	4.0	<0.07	0.13
Ag	0.23	0.3	0.26	0.05	0.62	0.44	0.68	1.1
Se	4.6	6.5	2.3	1.6	<4	8.6	<5	20.5
Bi	0.09	0.30	0.56	0.48	0.11	0.20	1.0	0.11
Cd	0.64	1.55	1.8	0.30	36	32	21	12.5
Sb	1.2	3.5	3.4	3.05	0.5	2.8	3.0	2.0
Tl	0.17	0.8	1.9	0.50	13	16	3.6	1.26
Ta	0.20	0.40	1.0	0.73	0.28	0.46	0.26	0.38
Mo	38	130	32	5.8	70	37	24	30
W	0.54	2.05	2.1	3.3	1.1	1.2	2.1	80
Be	0.5	1.5	2.7	1.85	0.75	1.5	1.9	0.74
Sn	0.57	1.22	4.8	3.9	1.2	1.6	2.5	2.5
U	18	17	8.3	7.1	30	10.5	49.8	17
Hf	0.6	1.8	3.4	2.2	0.60	1.05	1.5	1.2
As	13	20	23	12.3	20	20	28	10
Cs	1.5	4	6.8	6.3	2.1	9	3.6	3.5
Th	1.9	6.5	13.4	8.4	3	7.5	4.4	4.2
Nb	3	5	12	19	4.3	6.8	3.2	3.5
Pb	7	18	63	21	5.5	18.5	15.6	8.3
Sc	4	11	13.3	12.4	5.2	9.6	9.2	7.5
Ga	3	14	20	15	5.3	12.3	7.8	7.3
Co	24	22	20	17.6	4.3	7.6	37	5.6
Y	10	16	28	17	10.5	16.5	32	16
Cu	45	150	60	81	42	43	42	67
Li	9.7	17	51	50	15	34	13.5	26
Ni	55	130	57	93	77	57	120	116
Zn	35	120	252	100	78	98	60	113
Cr	20	58	89	84	98	100	86	114
V	70	240	130	125	148	120	110	98
Rb	16	50	138	81	29	73	52	33
Zr	25	60	112	87	32	47	67	32
Sr	1300	220	106	767	300	250	69	580
Ba	450	600	528	744	260	334	235	570
C опр %	5.57	16.8	4.0	2.5	4.4	3.3	5.3	6.2

Выполнено комплексное исследование металлоносных залежей костных брекчий океана Тетис в Среднем Прикаспии. Показано, что рудный процесс, подобный описанному, происходит в биопродуктивных зонах современного Мирового океана. Исследованные костные брекчи обогащены ураном и сопутствующими микроэлементами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карандашев В.К. и др. Использование высокообогащенных стабильных изотопов в массовом анализе образцов горных пород, грунтов, почв и донных отложений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 7. С. 6–15.
2. Батурина Г.Н. Фосфориты на дне океанов. // М. Наука, 1978. 230 с.
3. Батурина Г.Н. Фосфатонакопление в океане // М. Наука, 2004. 460 с.
4. Юдович Я.Ю., Кетрис М.П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург. Наука, 1994. 304 с.
5. Brongersma-Sanders M. Mass mortality in the sea // Mem. Geol. Soc. Amer. Mem. 1957. V. 67(1). P. 941–1010.
6. Романкевич Е.А. Геохимия органического вещества в океане // М. Наука, 1977. 256 с.
7. Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть земной коры // Геохимия. 2003. № 7. С. 785–792.

The bioproductivity of marine waters and metalliferous sediments are often found together on shallow parts of marine basins owing to coastal upwelling and high biologic productivity of coastal waters producing metalliferous sediments enriched in organic matter and phosphorus. Basing on new results of elements analysis the more detailed scheme of minor elements distribution in sediments is done.

Белевич Т.А., Ильяш Л.В.

(Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва,
e-mail: belevich@mail.bio.msu.ru)

Вклад пикоформ в биомассу фитопланктона шельфовой зоны арктических морей – возможное влияние на вертикальный поток углерода

Belevich T.A., Ilyash L.V.

(Lomonosov Moscow State University, Moscow)

The contribution of picoforms to the phytoplankton biomass in the shelf zone of the Arctic seas – a possible effect on the vertical carbon flow

Ключевые слова: пикофитопланктон, Карское море, море Лаптевых, Восточно-Сибирское море, хлорофилл

С целью определить возможное влияние пиководорослей на вертикальный поток углерода дана оценка вклада пикоформ фитопланктона в суммарное содержание хлорофилла «а» фитопланктона на шельфе трех арктических морей – Карского, Лаптевых и Восточно-Сибирского. Показано, что вертикальный поток пигментов пикофракции может достигать 9–25% от суммарного потока пигментов фитопланктона.

Размерная структура фитопланктона оказывает существенное влияние на поток углерода в морских экосистемах [1]. Принято считать, что доля пикофракции планктона в нисходящем потоке взвешенного органического углерода относительно мала по сравнению с вкладом крупного фитопланктона, например, диатомовых водорослей [2]. Однако, последние исследования показали, что мельчайшие фотоавтотрофы могут вносить существенный вклад в экспорт взвешенного углерода за счет образования агрегаций и включения в фекальные пеллеты [1, 3]. Пикофитопланктон (ПФ, цианобактерии и эукариоты с размером клеток менее 3 мкм) играет значительную роль в арктических экосистемах. В Арктике мелкоклеточные фотосинтезирующие водоросли составляют 60–90% от содержания хлорофилла «а» в районах с мощным ледовым покрытием и низкой первичной продукцией [4]. Вклад пикофракции в первичную продукцию в арктических водах колеблется в широких пределах и может достигать 97% [5]. Прогнозируется, что изменения пелагической морской среды, происходящие в арктическом регионе под влиянием климатического тренда, приведут к возрастанию роли пикоформ в формировании первичной продукции фитопланктона и увеличению доли этих мельчайших фотоавтотрофов в суммарной биомассе планктонных водорослей [6]. Увеличение численности и биомассы ПФ в последние десятилетия уже выявлено в ряде арктических

районов, в частности в море Бофорта [7]. Изменения размерной структуры фитопланктона может сказаться на потоках вещества в арктических экосистемах. Все это делает актуальной и важной с прогностической точки зрения оценку вклада пикофракции в потоки вещества в разных биотопах арктических морей.

Целью наших исследований было оценить вклад ПФ в суммарное содержание хлорофилла «а» фитопланктона на шельфе трех арктических морей – Карского, Лаптевых и Восточно-Сибирского с целью определить возможное влияние на вертикальный поток углерода в этих морях.

Материал был получен в ходе 69-го рейса НИС “Академик Мстислав Келдыш” в августе-сентябре 2017 г на 61-й станции поверхностного горизонта на шельфе Карского, Лаптевых и Восточно-Сибирского морей и на семи станциях, где пробы отбирали на нескольких горизонтах. Такие станции были расположены как в центральных районах исследуемых морей (ст. 5586, 5587, 5635, 5605) так в районах, подверженных влиянию стока крупных сибирских рек Оби, Хатанги и Индигирки (ст. 5588, 5591_2, 5598) (рис. 1). Всего отобрано и проанализировано 80 проб.

Концентрацию суммарного хлорофилла «а» ($XL_{сум}$) и хлорофилла «а» пикофракции ($XL_{пик}$) определяли флуориметрически в ацетоновом экстракте [8], используя флуориметр Trilogy Turner Designs (США) по протоколу [9].

В поверхностном горизонте значения $XL_{сум}$ и $XL_{пик}$ в пределах каждого моря существенно различались. Максимальные значения $XL_{пик}$ отмечены в Восточно-Сибирском море (табл.), однако средние значения этого параметра во всех трех морях статистически не различались и составляли $0,13 \text{ мг}/\text{м}^3$.

Таблица. Концентрация суммарного хлорофилла «а» ($XL_{сум}$) и хлорофилла «а» пикофракции ($XL_{пик}$) в Карском море, море Лаптевых и Восточно-Сибирском море в поверхностном слое в августе-сентябре 2017 г. (числитель – минимальные и максимальные значения, знаменатель – средние значения).

Район исследования	$XL_{сум}, \text{мг}/\text{м}^3$	$XL_{пик}, \text{мг}/\text{м}^3$
Карское море	<u>0,07–1,33</u> $0,50 \pm 0,38$	<u>0,03–0,3</u> $0,13 \pm 0,09$
море Лаптевых	<u>0,04–2,21</u> $0,40 \pm 0,57$	<u>0,02–0,4</u> $0,13 \pm 0,12$
Восточно-Сибирское море	<u>0,03–1,21</u> $0,31 \pm 0,33$	<u>0,02–0,56</u> $0,13 \pm 0,15$

Вклад $XL_{пик}$ в суммарный хлорофилл фитопланктона в поверхностном слое варьировал по морям и достигал в Карском море 76% (ст. 6901), в море Лаптевых – 57% (ст. 6951), в Восточно-Сибирском море – 59% (ст. 5614) (рис. 1).

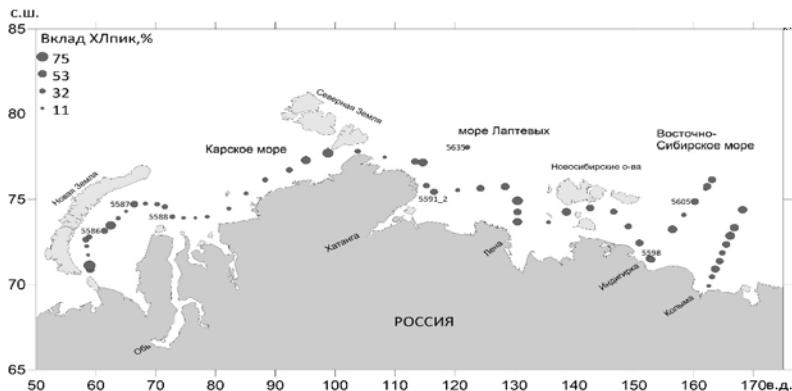


Рисунок 1. Схема расположения станций (номера указаны для станций с отбором проб с нескольких горизонтов) и вклад пикофракции в суммарный хлорофилл “а” фитопланктона в поверхностном слое Карского моря, моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря в августе-сентябре 2017 г.

Интегральное содержание ХЛ_{пик} было наибольшим в восточной части Карского моря (ст. 5586) (рис. 2а). Средние значения ХЛ_{пик} для эвфотического слоя были выше на станциях, расположенных в районах эстуариев крупных сибирских рек Оби, Хатанги и Индигирки – ст. 5588, 5591_2 и 5598 соответственно (рис. 2б). Вклад ХЛ_{пик} в суммарное содержание хлорофилла в море Лаптевых и Восточно-Сибирском море был наибольшим также в эстuarных зонах, в то время как в Карском море максимальная доля ХЛ_{пик} выявлена на станции 5586 в районе Новоземельской впадины. (рис. 2в). Относительно высокий вклад пикоформ в суммарное содержание хлорофилла «а» можно рассматривать как свидетельство возможного значимого вклада пикоформ в вертикальный поток пигментов на шельфе арктических морей, особенно в эстuarных районах. Хотя седиментация пигментов микрофитопланктона (>20 мкм) происходит более эффективно, чем пикофракции. Так в субарктических районах Тихого океана [10], пигменты микрофитопланктона составляли в среднем $69\pm19\%$ от суммарного вертикального потока пигментов, но $32\pm24\%$ от содержания пигментов в микрофракции. Тогда как поток пигментов пикоформ составлял $31\pm19\%$ от суммарного вертикального потока пигментов, но только $32\pm24\%$ от содержания пигментов в пикофракции.

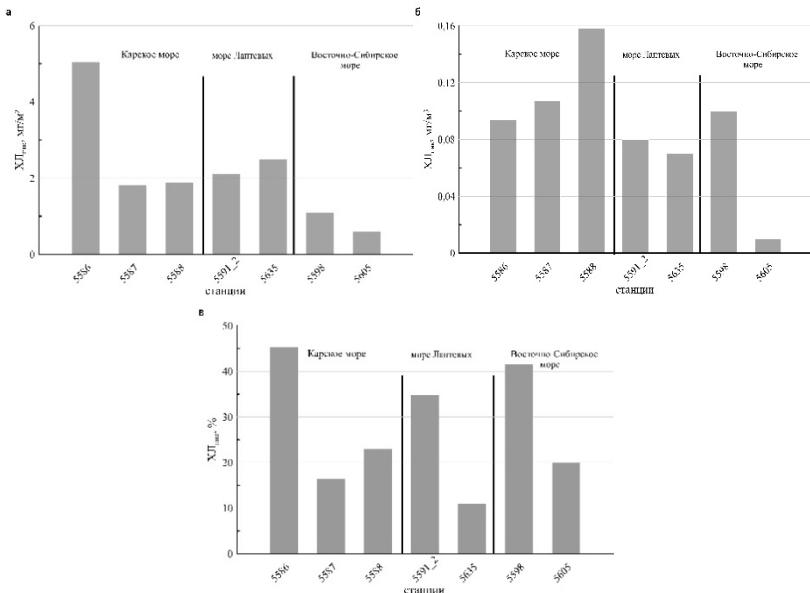


Рисунок 2. Интегральное содержание хлорофилла пикофитопланктона (а) в эвфотическом слое, среднее содержание хлорофилла пикофитопланктона (б) в эвфотическом слое, вклад хлорофилла пикофитопланктона ($XЛ_{пик}$, %) в суммарное содержание хлорофилла (в).

Таким образом, учитывая концентрацию $XЛ_{пик}$ на шельфе арктических морей, вертикальный поток пигментов пикофракции может достигать 9–25% от суммарного потока пигментов фитопланктона. Эта оценка может быть выше с учетом клада пикоформ в суммарную первичную продукцию, поскольку вклад пикоформ в вертикальный поток пропорционален их вкладу в первичную продукцию в поверхностном горизонте [3]. Вклад пикофракции в вертикальный поток по-видимому выше в западной части Карского моря и в Восточно-Сибирском море по сравнению с таковым в море Лаптевых. Следует, однако, подчеркнуть, что представленные оценки вклада пикоформ относятся только к летне-осеннему периоду, когда шельф морей свободен ото льда и типичные ледовые диатомовые водоросли не вносят определяющий клад в вертикальный поток пигментов и органического углерода [11].

Авторы признательны члену-корреспонденту РАН В.М. Флинту и всем, кто помогал в проведении исследований. Экспедиционные работы выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-05-60069 Арктика), обработка и анализ полученных результатов – РФФИ (проект № 19-04-00026а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lomas M.W., Moran S.B. Evidence for aggregation and export of cyanobacteria and nano-eukaryotes from the Sargasso Sea euphotic zone // Biogeosciences. 2011. № 8. С. 203–216.
2. Michaels A.F., Silver M.W. Primary production, sinking fluxes and the microbial food web // Deep-Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap. 1988. 35. P. 473–490.
3. Richardson T.L., Jackson G.A. Small phytoplankton and carbon export from the surface ocean // Science. 2007. 315. P. 838–840.
4. Gosselin M., Levasseur M., Wheeler P.A. et al. New measurements of phytoplankton and ice algal production in the Arctic Ocean // Oceanography. 1997. V. 44. № 8. P. 1623–1625, 1627–1644.
5. Lee S.H., Yun M.S., Kim B.K. et al. Contribution of small phytoplankton to total primary production in the Chukchi Sea // Continental Shelf Research. 2013. V. 68. P. 43–50.
6. Li W.K.W., Carmack E.C., McLaughlin F.A. et al. Space-for-time substitution in predicting the state of picoplankton and nanoplankton in a changing Arctic Ocean // J. Geophys. Res. Oceans. 2013. V. 118. P. 5750–5759.
7. Blais M., Ardyna M., Gosselin M. et al. Contrasting interannual changes in phytoplankton productivity and community structure in the coastal Canadian Arctic Ocean // Limnol. and Oceanogr. 2017. V. 62. № 6. P. 2480–2497.
8. Arar E.J., Collins G.B. Method 445.0. in vitro determination of chlorophyll “a” and pheophytin “a” in marine and freshwater algae by fluorescence. Revision 1.2. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency. 1997. 22 p.
9. Белевич Т.А., Ильяш Л.В., Арашкевич Е.Г., Флинт М.В. Пикофитопланктон моря Лаптевых в осенний период // ДАН. 2019. Т 484. № 5. С. 619–623.
10. Mackinson B.L., Moran S.B., Lomas M.W. et al. Estimates of micro-, nano-, and picoplankton contributions to particle export in the northeast Pacific // Biogeosciences. 2015. 12. P. 3429–3446.
11. Lalande C., Nöthig E.-M., Somavilla R. et al. Variability in under-ice export fluxes of biogenic matter in the Arctic Ocean // Global Biogeochem. Cycles. 2014. 28. P. 571–583.

The contribution of picophytoplankton to the total concentration of phytoplankton chlorophyll “a” on the shelf of three Arctic seas — the Kara, Laptev, and East Siberian, was estimated in order to determine the possible effect of picoalgae on the vertical carbon flow. It has been shown that the vertical flow of picophytoplankton pigments can reach 9–25% of the total flow of phytoplankton pigments.

Ветров А.А.

(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: vetrov@ocean.ru)

Растворенный органический углерод в Северном

Ледовитом океане (распределение, потоки, обмен)

Vetrov A.A.

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

Dissolved organic carbon in the Arctic Ocean (distribution, fluxes, exchange)

Ключевые слова: потоки органического вещества, растворенный органический углерод, Северный Ледовитый океан

Проведено модельное построение распределения и потоков растворенного органического углерода (РОУ) в летний период в Северном Ледовитом океане (СЛО) на 38 горизонтах от поверхности до дна (0 до 4156 м). Оценены годовые потоки РОУ, его экспорт/импорт между СЛО, Тихим и Атлантическим океанами. Импорт РОУ в СЛО оценен 206 ± 17 Тг С год $^{-1}$, а экспорт в 194 ± 23 Тг С год $^{-1}$.

Используя технику множественной линейной регрессии, рассчитаны ожидаемые значения растворенного органического углерода (РОУ) с разрешением $1 \times 1^\circ$ в различных типах вод Северного Ледовитого океана (СЛО) от поверхности до дна. Основой явились международные базы данных, включающие РОУ (2200 определений) в водах СЛО (рис. 1 и 2).

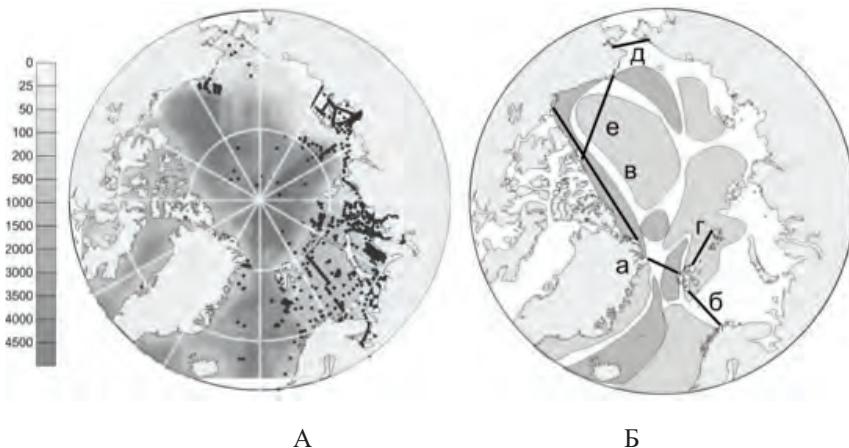


Рисунок 1. Места отбора проб (А); расположение разрезов с районированием водных масс СЛО и прилегающих акваторий [1] (Б).

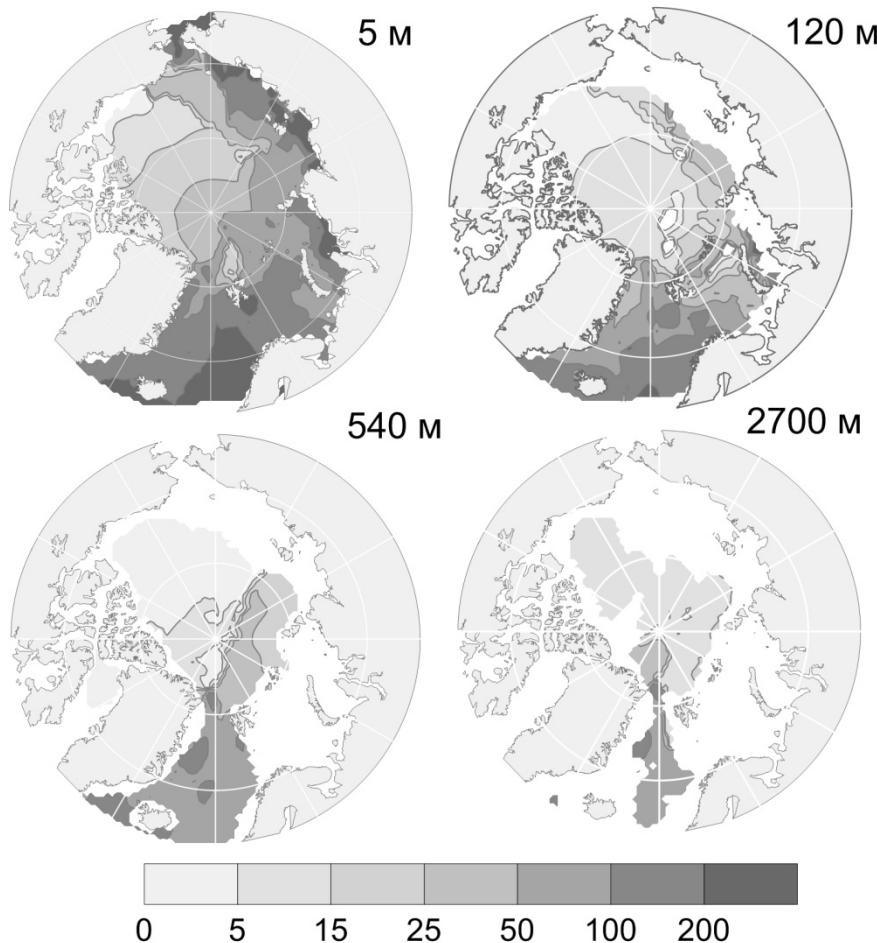


Рисунок 2. Примеры распределения РОУ (г м^{-3}) на горизонтах 0–4156 м, осредненных на период июнь–октябрь 2014 г.

С использованием среднемесячных скоростей течений (модель ORA S4) рассчитаны потоки РОУ на 38 горизонтах от 0 до 4156 м (рисунок 3) и их потоки через 13 вертикальных разрезов в проливах, на границах шельфовых морей и в Центральном бассейне (рис. 4).

Суммарное поступление РОУ в СЛО оценено в 206 ± 17 Тг С/год. Оно складывается из поступлений РОУ с суши 25 ± 2 , потоков РОУ из Тихого 23±2 и Атлантического 155 ± 15 Тг С/год океанов. Вынос РОУ в Атлантический океан составляет 194 ± 23 Тг С/год. Рассчитанный импорт–

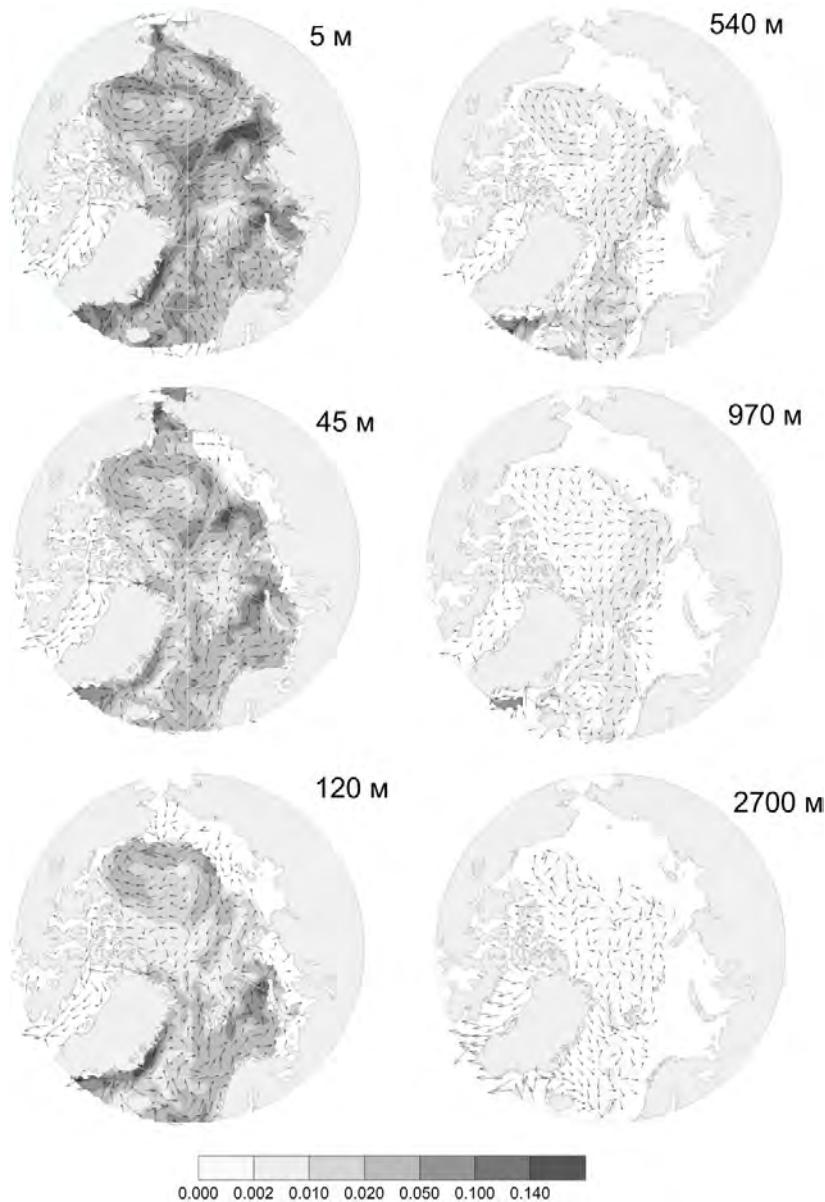


Рисунок 3. Примеры распределений латеральных потоков РОУ ($\text{г м}^{-2} \text{с}^{-1}$) на горизонтах 0–4156 м, осредненных на период июнь–октябрь 2014 г.

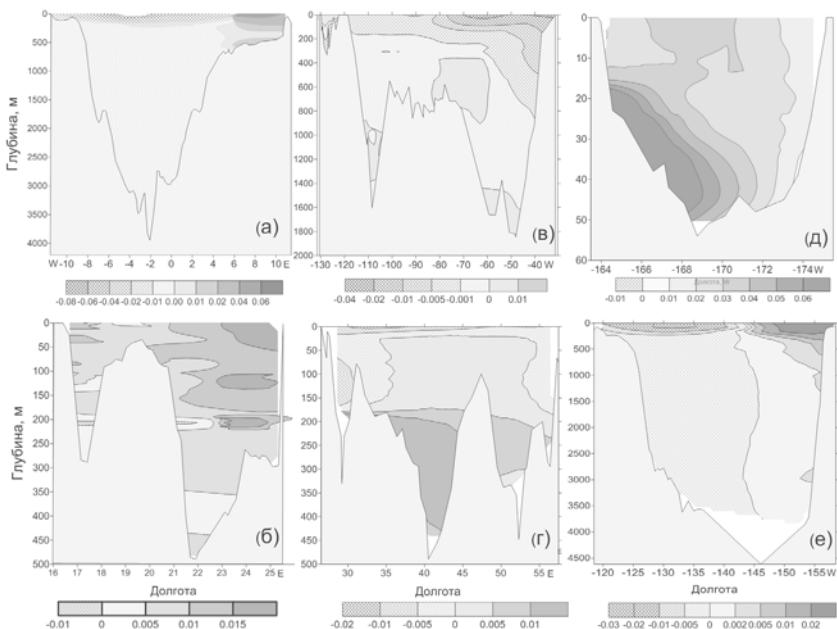


Рисунок 4. Вертикальные профили потоков РОУ ($\text{мг м}^{-2} \text{с}^{-1}$) через разрезы: пролив Фрама (а), Нордкап–Серкап (б), Канадский архипелаг (в), Шпицберген–Земля Франца Иосифа (г), Берингов пролив (д), Бофортов круговорот (е). См. рис. 1Б.

экспорт РОУ отличается от оценок 282 и 264 Тг С/год [2], соответственно, и 253 ± 14 и 244 ± 14 Тг С/год, [3].

Дисбаланс экспорта/импорта РОУ (12 Тг С/год) частично компенсируется минерализацией поступившего терригенного ТРОУ микроорганизмами (5.1 ± 1.3 Тг С/год) с константой разложения первого порядка 0.24 ± 0.07 год⁻¹ [4] для поступившего из Евразийских рек и 0.097 год⁻¹ [5] – из р. Маккензи и Юкона, а также под действием солнечной радиации (полурастра 1-5 лет). Приблизительно 1.3 Тг С/год ТРОУ переходит в ВОУ в результате флокуляции (5-10%).

Доля ТРОУ в поверхностных водах Восточно-Гренландского течения оценивается в 9-27% [6], а рассчитанный сток ТРОУ через пролив Фрама в слое 0-200 м составил -6 ± 3 Тг С/год. Учитывая содержание ТРОУ в Канадском бассейне ~ 6% [6], сток его через проливы Канадского архипелага в слое 0-200 м составит 3.5 ± 0.5 Тг С/год. Поступающее с морскими водами РОВ представлено в основном полулабильным терригенно-планктоногенным ОВ с временем жизни до 200-500 лет и ТРОУ ~0.02 мг/л [7]. Его поступление

в СЛО оценивается в 178 ± 15 Тг С/год (155 Тг С/год из Атлантического океана и 23 ± 2 Тг С/год из Тихого), а сток в 184 ± 22 Тг С/год. Таким образом, в пределах ошибок измерений и расчетов импорт-экспорт потоков РОУ в целом сбалансирован.

Авторы благодарят Integrated Climate Data Center (University Hamburg) за предоставленные данные (ORA S4).

Отбор проб и измерения РОУ выполнены в рамках государственного задания ФАНО России (тема № 0149-2019-0006). Результаты обобщения накопленных данных, построения карт и балансовых расчетов получены за счет средств РФФИ (проект № 16-05-00032).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горшков С.Г., Алексеев В.Н., Фалеев В.И. (ред.) Атлас океанов. Северный Ледовитый океан. Л.: ГУНИО МО СССР, 1980. 189 с.
2. Amon R.M.W. The role of dissolved organic matter for the Arctic Ocean carbon cycle // The organic carbon cycle in the Arctic Ocean / R. Stein, R.W. Macdonald (eds.). Berlin: Springer-Verlag, 2004. P. 83–99.
3. Anderson L.G., Amon R.M.W. DOM in the Arctic Ocean // Biogeochemistry of marine dissolved organic matter / D.A. Hansell, C.A. Carlson (eds). Calveston: Elsevier, 2015. P. 609–633.
4. Letscher R.T., Hansell D.A., Kadko D. Rapid removal of terrigenous dissolved organic carbon over the Eurasian shelves of the Arctic Ocean // Marine Chemistry. 2011. V. 123. P. 78–87.
5. Hansell D.A., Kadko D., Bates N.R. Degradation of terrigenous dissolved organic carbon in the western Arctic Ocean // Science. 2004. V. 304. P. 858–861.
6. Opsahl S., Benner R., Amon R.M.W. Major flux of terrigenous dissolved organic matter through the Arctic Ocean // Limnol. Oceanogr. 1999. V. 44. P. 2017–2023.
7. Amon R.M.W., Bude'us G. Dissolved organic carbon distribution and origin in the Nordic Seas: Exchanges with the Arctic Ocean and the North Atlantic // Journ. Geophys. Res. 2003. P.108.

A model of the distribution and fluxes of dissolved organic carbon (DOC) in the Arctic Ocean was constructed on 38 horizons from surface to bottom (0 to 4156 m). Annual DOC fluxes, and export / import between the Arctic, Pacific and Atlantic oceans are estimated. . The import of DOC in the Arctic Ocean is estimated to be 206 ± 17 Tg C yr⁻¹, and the export is 194 ± 23 Tg C yr⁻¹.

Виноградова Е.Л.¹, Дамм Е.², Пнюшков А.³

(¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, e-mail: vinogradova@ocean.ru;

²Институт полярных морских исследований Альфреда Вегенера, г. Бремерхафен;

³Международный центр Арктических исследований, Университет Аляски, г. Фэрбэнкс)

Растворенный метан над Евразийским континентальным склоном Северного Ледовитого океана

Vinogradova E.¹, Damm E.², Pnyushkov A.³

(¹Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Science; ²Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, Bremerhaven, Germany; ³International Arctic Research Center, University of Alaska Fairbanks, Fairbanks, AK, USA)

Dissolved methane over the Eurasian Arctic continental slope

Ключевые слова: растворенный метан, потоки метана, Евразийский склон Северного Ледовитого океана

Пересыщение метаном арктических поверхностных вод над Евразийским континентальным склоном Северного Ледовитого океана летом 2013 г. превышало пересыщение им вод Атлантики, вод нижнего и холодного галоклинов. Пересыщение метаном вод последнего контролируется зимним содержанием растворенного метана. Величины потоков метана над внешним шельфом моря Лаптевых позволяют считать эти континентальные окраины Арктики источником метана.

Основной пул метана в Северный Ледовитый океан (СЛО) вносят воды Атлантики (АВ) [1], впадающие через проливы Фрама и Св. Анны, распространяющиеся вдоль континентального склона до хребта Ломоносова, где часть их ответвляется, распространяясь воль хребта [2]; основное течение сохраняет направление на восток вдоль склона [3]. Галоклиновые воды (ГВ), изолирующие АВ от поверхностных арктических вод (ПАВ) [4], препятствуя потоку метана из АВ в ПАВ, распространяются в том же направлении [5]. ГВ формируются в Баренцевом, Карском морях и в море Лаптевых; в полыньях морей Карского и Лаптевых [5]. Мелководные шельфы этих морей отличаются высокой эмиссией метана в следствии разрушения шельфовых газогидратов [6–10], органического вещества подводной мерзлоты [11–15] или просачиваний по глубинным разломам [16, 17]. Но, анаэробное окисление метана в осадках ограничивает его поток в придонные воды [18], а большая часть метана, достигшего поверхности осадков, окисляясь у дна и в промежуточных водах, не попадает в ПАВ [19]. ПАВ пересыщены растворенным метаном относительно его содержания равновесного с атмосферным [20, 21] вследствие продукции метана в анаэробных микронишах зоопланктона и взвешенных частиц [22–24], разложения метилированных соединений бактерио- и фитопланктона [20],

25, 26] или выделением его из льда [21, 27–30]. Роли метана разного генезиса в его балансе в СЛО не ясны.

Нами были получены профили распределения растворенного метана по 10 меридиональным разрезам вдоль континентального склона от пр. Св. Анны до Восточносибирского моря в рейсе НИС «Академик Федоров» (август–сентябрь 2013 г.) рамках проекта NABOS II (Nansen and Amundsen Basins Observational System).

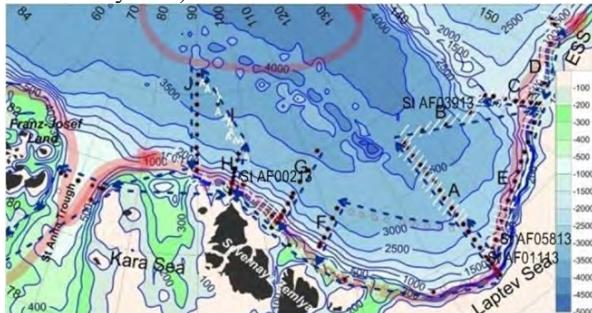


Рисунок 1. Расположение станций. Красными кружками обозначены станции отбора проб с поверхности, черными кружками – станции с профилями до глубин 1000 м и более. Белыми буквами А обозначены поля скоплений айсбергов. Белая штриховка отражает районы покрытые льдом. Синими стрелками обозначено направление НИС. Розовыми стрелками распространение атлантических вод.

Теплые АВ воды пересыщены метаном относительно содержаний равновесных с атмосферными (в среднем 103%), за исключением нескольких станций, где содержание растворенного метана варьировалось в пределах $\pm 10\%$. В ограниченных галоклиническими водами от взаимодействия с поверхностными и плотными холодными подстилающими водами с придонными АВ содержание метана менялось по мере его окисления, выхолаживания вод при смешении с водами нижнего галоклина (ВНГ) и, локально, в местах интрузий холодных, более насыщенных метаном шельфовых вод в прибрежных секторах разрезов. При понижении температуры атлантических вод по мере продвижения их на восток с 2.598°C (разрез J вдоль 90° в.д.) до 1.410°C (разрез D вдоль 155° в.д.) емкость насыщения вод метаном выросла лишь на 3.4%. Насыщение АВ метаном на разрезе G (100° в.д.) было 94.8%, а на разрезе D – 105.2%. Учитывая изменение емкости насыщения вод метаном вследствие выхолаживания, по мере распространения вдоль склона окисляется 13.8% растворенного в АВ метана.

Изначально сформированные в результате выхолаживания и распреснения АВ талыми водами западнее Северной Земли воды нижнего галоклина (ВНГ)

по мере распространения на восток смешиваются с метеорными водами и рассолом, отжимаемым при формировании льда, поступающих с шельфа, и распределяясь с $34.4 \leq S \leq 34.5$ psu до $34.2 \leq S \leq 34.3$ psu, трансформируются в ВХГ [4]. Восточнее хребта Ломоносова биогенным состав ВХГ проявляет слабый сигнал денитрификации, типичной для придонных вод моря Лаптевых, маркируя влияние шельфа.

Пересыщение ВНГ метаном чуть выше, чем АВ. Будучи изолированными от ПАВ, ВНГ практически не подвержены влиянию ледового режима. При незначительной разнице температур, насыщение этих вод метаном в западном секторе слегка превышает их насыщение восточнее хребта Ломоносова. Изменение содержания метана здесь, распределение которого носит рассеянный характер, определяется интенсивностью его окисления.

Насыщение более холодных ВХГ метаном слегка превышает его в ВНГ и значительно в АВ. Подстилающие ПАВ, эти воды более подвержены влиянию ледового режима. Наличие талых вод в составе ВХГ подтверждается более низкими величинами общей щелочности, чем в ВХГ, при этом тенденция роста содержания метана и уменьшением щелочности в галоклинических водах прослеживалась и в ВНГ и в ВХГ по мере продвижения их на восток. Содержание метана в ВХГ в восточном секторе района исследований превышало его содержание западнее 126° в.д., что объясняется, помимо роста насыщения в результате выхолаживания, наличием плотных, обогащенных метаном, шельфовых вод в составе. Сохранение низких температур ВХГ по мере распространения на восток позволяет нам считать зимнее содержание метана контролирующим параметром, определяющим повышенное насыщение метаном этих вод.

Распределение метана в наиболее насыщенными им ПАВ, обуславливающими малый, но устойчивых поток метана в атмосферу ($3 \text{ нмоль}/\text{м}^2 \text{ день}$), контролируется ледовым режимом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леин А. Ю., Иванов М. В. Биогеохимический цикл метана в океане. Наука. 2009. 576 с.
2. Woodgate R. A. et al. The Arctic Ocean boundary current along the Eurasian slope and the adjacent Lomonosov Ridge: water mass properties, transports and transformations from moored instruments // Deep-Sea Res. 2001. I. 48. P. 1757–1792.
3. Aksenov Ye. et al. The Arctic circumpolar boundary current // J. Geophys. Res. 2011. V. 116. C09017. Doi: 10.1029/2010JC006637.
4. Alkire M.B. et al. Combining physical and geochemical methods to investigate lower halocline water formation and modification along the Siberian continental slope // Ocean Sci. 2017. V. 13. P. 983–995. Doi: 10.5194/os-13-983-2017.

5. Rudels B., Jones E. P., Schauer U., Eriksson P. Atlantic sources of the Arctic Ocean surface and halocline waters // *Polar Research*. 2004. 23(2). P. 181–208.
6. Judd A.G. Natural seabed gas seeps as sources of atmospheric methane // *Environmental Geology*. 2004. V. 46. P. 988–996. Doi: 10.1007/s00254-004-1083-3.
7. Reagan M. T., Moridis G. J. Large-scale simulation of methane hydrate dissociation along the West Spitsbergen Margin // *Geophys. Res. Lett.* 2009. V. 36. L23612. Doi: 10.1029/2009GL041332.
8. Rekant P., Vasiliev A. Distribution of subsea permafrost at the Kara Sea shelf // *Cryosphere of the Earth*. 2011. XV(4). P. 69–72.
9. Darnell K. N., Flemings P. B. Transient seafloor venting on continental slopes from warming-induced methane hydrate dissociation // *Geophys. Res. Lett.* 2015. V. 42. P. 10765–10772. Doi: 10.1002/2015GL067012.
10. Ruppel C. Permafrost-associated gas hydrate: Is it really approximately 1% of the global system? // *J. Chem. Eng. Data*. 2015. V. 60(2). P. 429–436. Doi: 10.1021/je500770m.
11. Shakhova N. et al. Extensive Methane Venting to the Atmosphere from Sediments of the East Siberian Arctic Shelf // *Science*. 2010. V. 327. P. 1246. Doi: 10.1126/science.1182221.
12. Shakhova N. et al. Ebullition and storm-induced methane release from the East Siberian Arctic Shelf // *Nat. Geosci.* 2014. V. 7. P. 64–70. Doi: 10.1038/ngeo2007.
13. Shakhova N. et al. The East Siberian Arctic Shelf: towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice // *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* 2015. V. 373 (2052). 20140451. Doi: 10.1098/rsta.2014.0451.
14. Portnov A. et al. 2013. Offshore permafrost decay and massive seabed methane escape in water depths >20 m at the South Kara Sea shelf // *Geophys. Res. Lett.* V. 40. P. 3962–3967. Doi: 10.1002/grl.50735.
15. Kosmach D. A. et al. Methane in the surface waters of Northern Eurasian marginal seas // *Dokl. Chem.* 2015. 465. V. 2. P. 281–285. Doi: 10.1134/S0012500815120022.
16. Григоренко Ю. Н., Соболев В. С., Жукова Л. И. Особенности нефтегазонакопления в морских районах Западной Арктики (Российский сектор) // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2011. Т. 6. С. 31–44.
17. Ступакова А. Структура и нефтегазоносность Баренцево-Карского шельфа и прилегающих территорий // Геология нефти и газа. 2011. Т. 6. С. 99–115.
18. Overduin P. P. et al. Methane oxidation following submarine permafrost degradation: measurements from a central Laptev Sea shelf borehole // *J. Geophys. Res. Biogeosciences*. 2015. V. 120(2). P. 965–978. Doi: 10.1002/2014JG002808.

19. Myhre Lund C.L. et al. Extensive release of methane from Arctic seabed west of Svalbard during summer 2014 does not influence the atmosphere // *Geophys. Res. Lett.* 2016. V. 43. Doi: 10.1002/2016GL068999.
20. Damm E. et al. Methane production in aerobic oligotrophic surface water in the central Arctic Ocean // *Biogeosciences*. 2010. V. 7. P. 1099–1108. Doi: 10.5194/bg-7-1099-2010.
21. Damm E. et al. Methane excess in Arctic surface water- triggered by sea ice formation and melting // *Scientific Reports*. 2015. V. 5. P. 16179. Doi: 10.1038/srep16179.
22. Oremland R. S. Methanogenic activity in plankton samples and fish intestines: A mechanism for in situ methanogenesis in oceanic surface waters // *Limnol. Oceanogr.* 1979. 24(6). P. 1136–1141. Doi: 10.4319/lo.1979.24.6.1136.
23. De Angelis M. A., Lee C. Methane production during zooplankton grazing on marine phytoplankton // *Limnol. Ocean*. 1994. V. 39(6). P. 1298–1308.
24. Karl D. M., Tilbrook B. D. Production and transport of methane in oceanic particulate organic matter // *Nature*. 1994. V. 368 (6473). P. 732–734. Doi: 10.1038/368732a0.
25. Steinle L. et al. Water column methanotrophy controlled by a rapid oceanographic switch // *Nat. Geosci.* 2015. 8. P. 378–382. Doi: 10.1038/NGEO2420.
26. Karl D. M. et al. Aerobic production of methane in the sea // *Nat. Geosc.* 2008. V. 1. P. 473–478. Doi: 10.1038/ngeo234.
27. Zhou J. et al. Physical controls on the storage of methane in landfast sea ice // *The Cryosphere*. 2014. V. 8. P. 1019–1029. Doi: 10.5194/tc-8-1019-2014.
28. Thornton B.F. et al. Methane fluxes from the sea to the atmosphere across the Siberian shelf seas // *Geophys. Res. Lett.* 2016. V. 43. P. 5869-5877. Doi: 10.1002/2016GL068977.
29. Damm E. et al. The Transpolar Drift conveys methane from the Siberian Shelf to the central Arctic Ocean. *Scientific Reports* // *Nature*. 2018. V. 8. P. 4515. Doi: 10.1038/s41598-018-22801-z.
30. Krumpen T. et al. Arctic warming interrupts the Transpolar Drift and affects longrange transport of sea ice and icerrafted matter // *Scientific Reports*. 2019. V. 9. P. 5459. Doi: 10.1038/s41598-019-41456-y.

Methane supersaturation in the Polar surface water over the Eurasian continental slope of the Arctic Ocean in the summer of 2013 exceeded its supersaturation in the Atlantic, in the lower and cold halocline waters. The methane supersaturation in the cold halocline water is controlled by the winter content of dissolved methane. Methane fluxes over the outer shelf of the Laptev Sea (3.0 nmol/m² day) allow considering these continental margins as a source of methane.

Гарькуша Д.Н.¹, Фёдоров Ю.А.¹, Тамбиева Н.С.²

(¹Институт наук о Земле Южного федерального университета, Ростов-на-Дону,
e-mail: gardim1@yandex.ru; ²ФГБУ «Гидрохимический институт», Ростов-на-Дону)

Основные источники и баланс метана в водной толще Азовского моря

Gar'kusha D.N.¹, Fedorov Yu.A.¹, Tambieva N.S.²

(¹Institute of Earth Sciences, Southern Federal University, Rostov-on-Don; ²FGBI
«Hydrochemical Institute», Rostov-on-Don)

The main sources and balance of methane in the water column of the Sea of Azov

Ключевые слова: метановый цикл, концентрация метана, скорость окисления и эмиссия метана, сток метана, водная толща, Азовское море

Выполнена количественная оценка основных элементов баланса метана в водной толще Азовского моря, установлены основные его источники и их вклад в формирование уровня концентраций и потоков метана.

В настоящей работе на основе обобщения и анализа данных многолетних и масштабных теоретико-экспериментальных исследований выполнена количественная оценка основных элементов баланса метана в водной толще Азовского моря, установлены основные его источники и их вклад в формирование уровня концентраций и потоков метана (таблица).

Основными составляющими приходной части баланса метана в воде Азовского моря являются его эмиссия из донных отложений (73% от всей приходной части), а также непосредственное образование метана в водной толще (25%). Среди оставшихся 2% приходной части баланса метана наиболее значимый объем притока газа в море приходится на его сток в составе вод р. Дон (примерно 0.3%) и эмиссию метана тростниковой формацией (0.8%). Однако, большая часть метана, выделяемого через тростниковую растительность, поступает непосредственно в атмосферу [1], минуя водную толщу, тем самым, делая вклад этого источника в приходную часть баланса существенно меньше. Основными составляющими расходной части баланса метана являются его эмиссия из воды в атмосферу (92.0% от всей расходной части) и окисление в водной толще (7.75%). Остальные доли процента приходятся на сток метана через Керченский пролив в Черное море (0.23%) и сток через пролив Тонкий в залив Сиваш (0.005%).

Суммарно приходная и расходная части баланса метана от всех источников в водной толще моря составляют соответственно 1079.3 тыс. м³/сутки и 230.8 тыс. м³/сутки, а разность между ними равняется 848.5 тыс. м³/сутки. Эта величина соответствует количеству метана,

содержащемуся единовременно во всей водной толще моря, при средней его концентрации 2.7 мкл/дм³, которая взята для расчетов эмиссии метана с водной поверхности в атмосферу и количества метана, окисляющегося в течение суток в воде моря [2]. То есть суточный баланс метана в водной толще Азовского моря сходится.

Таблица. Общий баланс метана в водной толще Азовского моря

Состав баланса CH ₄	Приходная часть CH ₄ , м ³ /сут %	Расходная часть CH ₄ , м ³ /сут %	Источник данных
Общий объем CH ₄ в водной толще, м ³ (при средней концентрации CH ₄ в воде моря – 2.7 мкл/дм ³)	848500	-	[2]
Поступление CH ₄ с речным стоком, в том числе:	<u>3492</u> 0.324	-	данные не опубликованы
сток р. Дон (ст. Раздорская)	<u>2940</u> 0.272	-	данные не опубликованы
сток р. Кубань	<u>365</u> 0.034	-	данные не опубликованы
сток малых рек	<u>187</u> 0.017	-	данные не опубликованы
Поступление CH ₄ с атмосферными осадками	<u>53</u> 0.005	-	[3]
Поступление CH ₄ с подземным стоком	<u>0.14</u> 0.00001	-	данные не опубликованы
Поступление CH ₄ с водами из Черного моря	<u>290</u> 0.027	-	данные не опубликованы
Поступление CH ₄ с водами из залива Сиваш	<u>3</u> 0.0003	-	данные не опубликованы
Поступление CH ₄ при дреджинге и дампинге грунтов	<u>433</u> 0.040	-	[4]
Поступление CH ₄ при абразии берегов	<u>2</u> 0.0002		данные не опубликованы
Поступление метана с промышленно-бытовыми стоками	<u>254</u> 0.024		данные не опубликованы
Эмиссия CH ₄ из донных отложений	<u>792378</u> 73.416	-	[2]
Эмиссия CH ₄ тростниковой формацией побережья моря	<u>8652</u> 0.802	-	[1]
Эмиссия CH ₄ из подводных грязевых вулканов в спокойные периоды	<u>1000</u> 0.093	-	[5]
Образование CH ₄ в водной толще (до 32% от количества CH ₄ , содержащегося в воде Азовского моря)	<u>269244</u> 24.946	-	данные не опубликованы

Сток в Черное море	-	<u>533</u> 0.231	данные не опубликованы
Сток в залив Сиваш	-	<u>11</u> 0.005	данные не опубликованы
Эмиссия CH_4 из воды в атмосферу	-	<u>212367</u> 92.016	[2]
Окисление CH_4 в водной толще	-	<u>17882</u> 7.748	[2]
<i>Итого</i>	<i>1079293</i>	<i>230793</i>	
<i>Разность между приходной и расходной частью</i>	<i>848500</i>	<i>-</i>	

Примечания. В знаменателе приведены величины притока и стока CH_4 в % соответственно от сумм приходной и расходной частей.

Однако, исходя из представленного баланса, ежесуточно 848.5 тыс. m^3 метана остается (накапливается) в воде моря, тем самым увеличивается концентрация данного газа в ней. Основным механизмом, посредством которого происходит периодический «сброс» накопившегося в водной толще моря метана и, как следствие, снижение его концентрации является повышение ветровой активности, существенно увеличивающей эмиссию метана с поверхности моря в атмосферу, а также скорость его окисления в водной толще за счет усиления аэрации. Так, при скоростях ветра свыше 3.4 м/с начинается динамическое перемешивание водной массы, тем самым ускоряется молекулярно-диффузный механизм газообмена, как за счет увеличения площади поверхности границы раздела «вода – атмосфера» при обрушении волн и образовании брызг, так и за счет активизации транспорта газа от зон генерации к поверхности [6]. После штилевых погодных условий усиление ветра и волнения в первое время приводит к резкому увеличению потока метана в атмосферу, а затем, из-за быстрого снижения концентрации метана в водной массе, его поток уменьшается до минимальных значений [6]. Данный эффект получил название – эффект «метанового дыхания» (по [7]). После штормов, происходит снижение содержания метана и его гомогенизация, как по площади акватории, так и по вертикали затронутых перемешиванием водных масс.

Кроме этого, снижение температуры воды [8], в том числе, в результате выпадения атмосферных осадков, будет уменьшать скорость образования и диффузии метана, как в воде, так и донных отложениях, и как результат, снижать уровень содержания и скорость потоков метана в системе «донные отложения – вода – атмосфера».

Весь комплекс выполненных работ показывает, что распределение концентраций метана в воде моря в пространстве и во времени контролируется главным образом интенсивностью его образования и окисления в донных отложениях и водной толще, а также скоростью эмиссии метана в этих средах

и на границах их раздела. Интенсивность метанообразования, в свою очередь, зависит от количества и лабильности органических веществ, содержания в воде растворенного кислорода и температуры воды. Важным фактором является ветровое перемешивание, значительно ускоряющее эмиссию метана в системе «вода – атмосфера» и, как следствие, способствующее снижению его концентраций и их гомогенизации в водной толще моря. Влияние остальных источников и факторов не имеет определяющего значения. В то же время в районах дреддинга и дампинга грунтов, в зонах сброса промышленно-бытовых стоков и впадения притоков, содержащих высокие концентрации метана, а также в районах проявления грязевулканической активности отчётливо фиксируется локальное повышение концентраций метана, относительно фоновых участков.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-05-00976).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А., Сухоруков В.В. Эмиссия метана тростниковой формацией побережья Азовского моря // Вода: химия и экология. 2019. №3–6. С. 78–85.
2. Гарькуша Д.Н., Фёдоров Ю.А., Тамбиева Н.С. Расчет элементов баланса метана в водных экосистемах Азовского моря и Мирового океана на основе эмпирических формул // Метеорология и гидрология. 2016. № 6. С. 48–58.
3. Гарькуша Д.Н., Фёдоров Ю.А., Тамбиева Н.С. Глобальный сток метана в составе атмосферных осадков и его влияние на формирование концентраций метана в водных экосистемах // Международный научно-исследовательский журнал. 2016. № 9(51). Часть 3 (сентябрь). С. 16–20.
4. Гарькуша Д.Н., Фёдоров Ю.А., Тамбиева Н.С. Влияние дноуглубительных работ на концентрацию метана в Таганрогском заливе // Метеорология и гидрология. 2019. №5. С. 69–79.
5. Гарькуша Д.Н., Фёдоров Ю.А. Влияние подводных выбросов грязевых вулканов Керченско-Таманского региона на концентрации и потоки метана в Азовском море // В коллективной монографии «Устойчивое развитие горных территорий Кавказа» по материалам Всероссийской научно-практической конференции. Том I / Под. ред. И.А. Керимова, В.А. Снытко, В.А. Широковой. М.: ИИЕТ РАН, 2018. С. 6–11.
6. Гарькуша Д.Н., Фёдоров Ю.А., Тамбиева Н.С. Влияние ветровых условий на формирование уровня содержания метана в водных экосистемах и его

- эмиссию в атмосферу // Матер. тр. VII Междунар. научно-практ. конф. «Экологические проблемы. Взгляд в будущее». Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2015. С. 94–99.
7. Мишуков В.Ф., Мишукова Г.И., Верещагина О.Ф. Изменчивость потоков метана на границе вода-атмосфера на акваториях впадины Дерюгина, шельфа и склона о-ва Сахалин Охотского моря // Материалы XIX Междунар. научн. конф. (Школы) по морской геологии «Геология морей и океанов». Т. III. М.: ГЕОС, 2011. С. 53–57.
8. Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А. Температура, как фактор формирования концентраций метана в водных экосистемах // Матер. II Междунар. научно-практ. конференции «Географические аспекты устойчивого развития регионов» [Электронный ресурс]. Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2017. С. 442–447.

A quantitative assessment of the main elements of methane balance in the water column of the Sea of Azov is carried out, its main sources and their contribution to the formation of the level of concentrations and fluxes of methane are established.

Гурский Ю.Н.

(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, e-mail: yurgur@list.ru)

Закономерности поведения микроэлементов в системе иловая вода – осадки Черного моря

Gursky Yu.N.

(P.P. Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

Patterns of behavior of trace elements in the system of interstitial water – precipitation of the Black Sea

Ключевые слова: Черное море, донный осадок, иловая вода, микроэлементы, диагенез, химический состав, факторный анализ.

Приведены данные многолетних исследований геохимии иловых вод и осадков Черного моря. Работали на Ялтинском, Сочинском полигонах, во впадине, профиле от Керченского пролива на ЮВ. Изучено поведение биогенных элементов (N, P, Si), B, J, Br и 18 элементов - металлов по данным ISP и ISP-MS. Рассчитаны средние содержания элементов для 3-х стратиграфических горизонтов. При обработке данных применен факторный анализ.

Открытия, связанные с изучением Черного моря, создали ему славу естественной природной лаборатории. Это уникальный водоем, в котором можно наблюдать природные явления и процессы, позволяющие выявить закономерности, характерные не только для внутренних морей, но и для океана в целом. Главная гидрохимическая особенность Черного моря — заражение сероводородом водной толщи на глубине 90–160 м и ниже. Анаэробная зона занимает около 87% от всего объема моря и существенно влияет на поведение элементов в толще донных отложений Черного моря.

С 1960–1970-х гг. и до настоящего времени мы исследовали геохимию процессов седиментации и диагенеза донных отложений Черного моря и проводили анализ иловых вод [1–3]. Основной материал был собран в 1971–91 гг. Был изучен химический состав иловых вод на фациальных профилях и полигонах в Крымском, Таманском, Рионском, Сочинском районах, и у Босфора, и во многих частях глубоководной впадины (рис. 1).

Состав придонных и иловых вод исследован в колонках отложений длиной до 8 м за период с 1971 по 1996 г. в 929 пробах на 201 станции. В большинстве проб изучен состав и распределение биогенных компонентов: N-NH₄, P, Si. Специально исследовали геохимию бора, йода и брома.

Осадочный материал. Осадки Черного моря весьма разнообразны. Современные отложения представлены микрослоистыми кокколитовыми илами белого или серого цвета. Под ними залегают древнечерноморские серые глинистые и черные сапропелевые илы с большим количеством

органического вещества (OB) — до 22,5% Сорг [1]. В новоевксинских илах выявлены серые и черные илы с гидротроилитом, сульфидами и малым количеством OB. Сорг редко превышает 1,5%. Встречаются оползневые илы на крутых склонах, а также глубинный материал из грязевых вулканов.

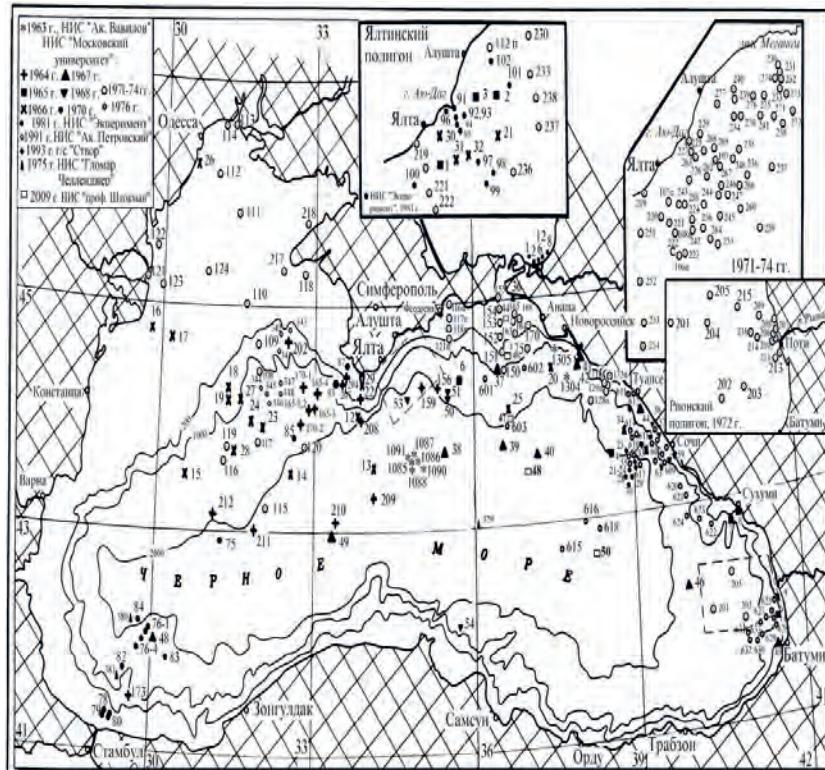


Рисунок 1. Схема расположения станций в Черном море

Цель и задачи исследования. Главная цель — оценка того, как условия седиментации и фациальные, возрастные, диагенетические преобразования в жидкой и твердой фазах отложений — могут повлиять на поведение тех или иных микроэлементов. Конкретные задачи были посвящены изучению отдельных групп микроэлементов и выявлению их связей с макросоставом и химическим типом вод, с литологией, стратиграфией, региональными и фациальными различиями илов, с количеством Сорг, величинами pH и Eh. Работы проводили на НИС МГУ имени М.В. Ломоносова, Института океанологии имени П.П. Ширшова РАН и ряда других учреждений. При определении элементов в жидкой и твердой фазах использовали различные

методы химического анализа: объемные, колориметрические, атомно-эмиссионную спектроскопию, методы ICP, ICP-MS [1–3].

Результаты исследований. *Биогенные элементы.* Поведение биогенных элементов (N, P, Si) связано с минерализацией ОВ. По данным из северного, восточного и ЮЗ районов Черного моря, наибольшие их содержания в иловых водах (мг/л): (NH_4) N 85, (PO_4) P 7, (SiO_3) Si до 30 (на севере и ЮВ) и до 56 у Босфора. Концентрация N (NH_4) растет сверху вниз по колонкам, отражая степень минерализации ОВ. Наибольшее количество N (NH_4) в нижних слоях иловой воды. В сапропелевых слоях появляются локальные максимумы азота. Наибольшее количество N (NH_4) на шельфе и склоне в подзонах аккумуляции осадков, при максимумах седimentации и ОВ.

Это касается и других биогенных элементов, на поведение которых заметно влияют и колебания Eh и pH в илах. Накопление фосфора часто связано с наличием костного дегрита. Его содержание растет при резкой смене условий седimentации, на шельфе и в подзоне аккумуляции на круtyх склонах. Кремний изменяется более плавно на фациальных профилях, чем фосфор. Наблюдается снижение концентрации Si в нижних новоэвксинских слоях вместе с опреснением иловой воды.

Распределение микроэлементов. Закономерности поведения бора, йода и брома в иловых водах и осадках Черного моря детально исследованы в 1960–80-х гг. В табл. 1 и 2 приведены средние содержания В и J в осадках, придонной и иловой воде. Бор заключен в основном в твердой фазе осадка. В иловой воде от 1 до 8%, в среднем 3% всего бора в илах. Распределение бора в осадках зависит от литологии, химического состава, содержания ОВ, способствующих накоплению бора. Бор входит в состав глинистых минералов. Подвижные кислоторастворимые формы бора составляют от 10 до 50%. При диагенезе и прямой метаморфизации иловой воды бор вовлекается в процесс аутогенного минералообразования, входя в решетки глинистых минералов, и его количество в иловой воде постепенно снижается в нижних горизонтах колонок приблизительно в 1,5–3 раза.

При среднем содержании йода и Br в осадках (10^{-30}) J=3,29 и Br=2,90 ($n=30$), в иловой воде было от 1 до 60% (в среднем 16%) йода и от 42 до 88% (в среднем 80%) брома от их общего количества, заключенного в осадке с натуральной влажностью. При содержании в воде Черного моря йода 0,025 мг/л, брома 35 мг/л, в иловых водах значения их средней концентрации составляют $1,73 \pm 0,10$ ($n = 171$) и $37 \pm 1,2$ мг/л соответственно. Количество водорастворимых соединений бора, которые при определенных условиях способны перейти в жидкую фазу, достигает 20–30%. Поведение Br отражает влияние двух факторов: он связан с Cl и колебаниями солености, но может накапливаться при минерализации ОВ. В глубоководной впадине на Сочинском полигоне по данным ISP и ISP-MS определено среднее

содержание 18 элементов (Табл. 3): Sr, B, Si, Li, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Mo, Ba, W, Pb, U. Рассчитаны их концентрации в придонной и иловой воде из трех стратиграфических горизонтов. На профиле в СВ части моря (НИС «Проф. Штокман», 2009 г.) изучено поведение 10 элементов - металлов в осадках методом AAC [3].

Таблица 1. Среднее содержание бора в иловых водах и осадках Черного моря

№	Фациальная характеристика	Осадок		Придонная и иловая вода		
		n	B×10 ^{-4%}	n	мг/л	B×10 ⁴ /Cl
1.	Шельф	88	81±2	47	3,67±0,32	3,35±0,31
1а.	Придонная вода	—	—	4	2,60±0,29	2,40±0,31
2.	Континентальный склон и глубоководная впадина	388	115±3	253	3,29±0,27	3,62±0,23
2а.	Придонная вода	—	—	23	2,96±0,07	2,38±0,05
2б.	Современные отложения	126	92±3	85	3,88±0,19	3,17±0,16
2в.	Древнечерноморские отложения	147	146±6	87	3,59±0,11	2,95±0,08
2г.	Новоэвксинские отложения	115	100±4	79	2,01±0,08	1,74±0,07
3.	Все отложения моря	476	108±3	300	3,35±0,24	2,82±0,20

Примечание (здесь и везде): № - номера средних совокупностей; n – число проб.

Таблица 2. Среднее содержание йода в иловых водах и осадках Черного моря

№	Фациальная характеристика	Осадок		Иловая вода		
		n	10 ^{-4%}	n	мг/л	I×10 ⁴ /Cl
1.	Шельф	8	12,9±3,4	36	2,64±0,25	2,42±0,23
2.	Континентальный склон и глубоководная впадина	22	40,2±12,6	135	1,48±0,11	1,28±0,10
2а.	Придонная вода	—	—	7	0,05±0,01	0,044±0,1
2б.	Современные отложения	11	41,9±9,5	42	0,56±0,06	0,46±0,05
2в.	Древнечерноморские отложения	5	73,6±40,3	42	1,29±0,12	1,09±0,11
2г.	Новоэвксинские отложения	6	9,2±2,6	43	2,10±0,22	1,86±0,19
3.	Все отложения моря	30	32,9±10,1	171	1,73±0,10	1,50±0,08

Факторный анализ установил ведущую роль солевого состава иловых вод, величин Сорг, pH и Eh. Распределение микроэлементов связано с наличием H₂S-барьера, состоянием карбонатной системы и содержанием ОВ. Отмечено повышенное содержание Fe, других металлов и бора в зонах тектонических нарушений, связанное с грязевым вулканизмом.

Таблица 3. Среднее содержание микроэлементов в иловых водах Черного моря

Элементы	п.в.	с.о.	д.о.	н.о.
Sr	5,1	4,9	4,8	4,8
B	2,2	3,0	2,7	2,9
Si	5,9	11,9	10,0	7,8
Li	109	141	90	63
Al	18	146	82	21
Cr	42	60	72	29
Mn	203	70	56	38
Fe	5	14	49	32
Co	0,9	2,1	2,3	1,8
Ni	23	25	22	51
Cu	15	28	21	25
Zn	79	48	34	33
Rb	76	104	101	67
Mo	6	178	732	95
Ba	89	504	2256	1036
W	1,5	13	10	6
Pb	4	5	4	3
U	2	14	20	13

Примечание: Аналитические определения методами ISP, ISP-MS. Sr-Si – в мг/л, Li-U – в мкг/л. п.в. – придонная вода, с.о. – современные осадки, д.о. – древнечерноморские отложения, н.о. – новоэвксинские отложения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 1. Методы изучения и процессы формирования химического состава иловых вод в отложениях Черного и других морей. М.: ГЕОС, 2003. 332 с.
- Гурский Ю.Н. Распределение микроэлементов в иловой воде и донных осадках Черного моря // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2019. С. 13–24.
- Розанов А.Г., Гурский Ю.Н. Геохимические особенности осадков северо-восточной части Черного моря // Океанология. 2016. Т. 56, № 5. С. 1–16.

The data of long-term studies of the Geochemistry of silt water and sediments of the Black sea are presented. He worked in Yalta, Sochi polygons in the cavity, the profile from the Kerch Strait in the Southeast. The behavior of biogenic elements (N, P, Si), B, J, Br and 18 metal elements according to ISP and ISP-MS is studied. The average content of elements for 3 stratigraphic horizons is calculated. Factor analysis was applied during data processing.

Демина Л.Л., Новичкова Е.А., Козина Н.В.

(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, e-mail: l_demina@mail.ru)

Геохимические индикаторы позднечетвертичного осадконакопления во время ледниковых циклов в Северной Атлантике

Demina L.L., Novichkova E.A., Kozina N.V.

(Shishov Institute of Oceanology of RAS, Moscow, e-mail: l_demina@mail.ru)

Geochemical proxies of the Late-Quaternary sedimentation during glacial-interglacial cycles in the North Atlantic

Ключевые слова: геохимические индикаторы, палеосреда осадконакопления, Северная Атлантика, рентгено-флюоресцентный анализ.

На основе интерпретации полученных геохимических данных и седиментологических показателей протестированы некоторые геохимические индикаторы, которые используются для реконструкции палеосреды осадконакопления. Установлены вариации геохимических характеристик палеосреды в период от середины плейстоцена до голоцен, охватывающие МИС 6–МИС 1 (до 190 тыс. кал. лет).

Изменения природной среды и климата, в наибольшей степени проявляющиеся в северном полушарии, вызывают необходимость детального исследования условий позднечетвертичного осадконакопления в Северной Атлантике. Важным инструментом палеореконструкции среды осадконакопления служит изучение разрезов донных осадков, в которых изменения условий седиментации фиксируются в виде литолого-геохимических и микропалеонтологических показателей. Поступление осадочного материала в пелагическую часть Северной Атлантики происходит разнообразными путями: осаждение аэрозолей, материала ледово-айсбергового разноса и гидротермальных плюмов, вертикальные потоки биогенного и терригенного вещества (три ступени биологического фильтра); при этом накопление осадков контролируется вдоль-склоновыми плотностными и контурными течениями [1–3].

В докладе представлено обобщение многокомпонентных исследований колонок дрифтовых осадочных тел, взятых из области к юго-востоку от Гренландии, которые сформированы под влиянием исландско-шотландского контурного течения. В этой области происходит смешение полярных вод с теплым Северо-Атлантическим течением, интенсивность и направление которого резко изменились в течение климатических циклов потепления и охлаждения в течение шести морских изотопных стадий (МИС) 1–6. Активное проникновение относительно теплых и соленых атлантических вод в Северный Ледовитый океан в межледниковые периоды и дегляциация

привели к нагреву поверхностных вод и их переносу в более высокие широты, что способствовало интенсификации глобального океанического конвейера и таянию арктических льдов [4–6].

Исследован многоэлементный состав (на основе рентгенофлюоресцентного анализа), включая как породообразующие, так и малые элементы, а также органический и карбонатный углерод, биогенный кремнезем в колонке дрифта Снорри (ст. АИ-3378), охватывающей МИС 1–6, выделенные по изотопному составу кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) карбонатных раковин планктонных фораминифер *Neogloboquadrina pachyderma* (≥ 30 проб со средним размером ~ 150 μm). Ритмическое чередование в колонках высоких (до 6000 зерен/г осадка) и низких (ниже 200) концентраций литогенных частиц (ice-rafterd debris, IRD) очевидно свидетельствует о систематическом поступлении терригенного материала ледового разноса в Северную Атлантику, что приводило к замедлению глубинной циркуляции [7].

Геохимические данные выявили ритмичность и асинхронность в накоплении терригенного и биогенного осадочного материала, поступавшего в район исследования в результате ледового и айсбергового разноса, а также приносимого придонными течениями. Интенсивность и направление придонных течений, по-видимому, резко изменялись при смене периодов потепления и похолодания на протяжении шести морских изотопных стадий. Выявлена синхронная вариация терригенных показателей: содержания зерен ледового разноса (IRD), породообразующих элементов (Si, Al, Fe) и тяжелых элементов-примесей (Ti, Cr и Zr); их концентрации заметно выше в ледниковые стадии (МИС 2, 4 и 6) по сравнению с более теплыми межглациалами (МИС 1, 3 и 5). Вариации по колонкам концентраций этих элементов а также отношений Al/Si, Ti/Al, Fe/Al происходили асинхронно с биогенными показателями (CaCO_3 , $\text{SiO}_{2\text{амор}}$); последние обычно используются в качестве индикаторов (роху) биологической продуктивности карбонато- и кремнеформирующего фито- и зоопланктона поверхностных вод, а также $\delta^{18}\text{O}$ (Рисунок). Теплые МИС 3 и 5 обычно подразделяются на несколько подстадий в соответствии с пиками ледниковых или межледниковых основных параметров, связанных, с одной стороны с событиями Хайнриха, и повышениями биопродуктивности вод, с другой. Подразделение МИС на такие подстадии подтверждается нашими геохимическими данными по вертикальному распределению породообразующих и малых элементов, а также некоторых их отношений [8, 9].

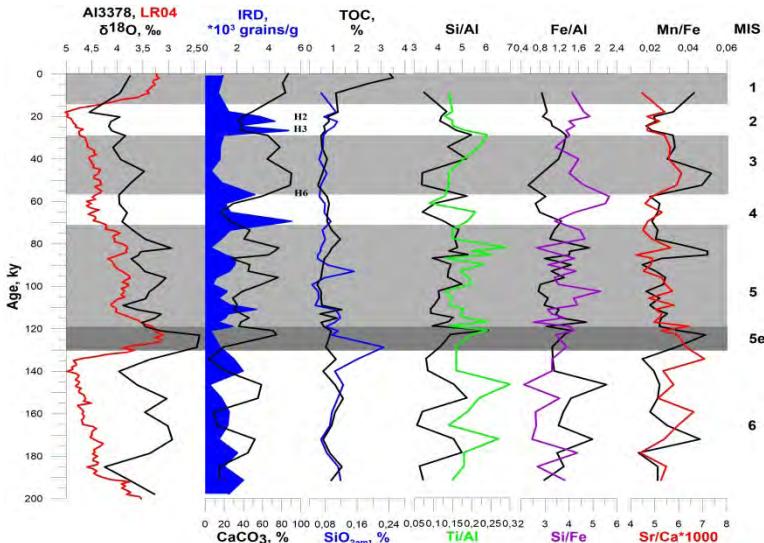


Рисунок. Показатель материала ледового разноса IRD, изотопно-кислородная кривая в сопоставлении со стандартом LR 04 [10], распределение CaCO_3 , $\text{C}_{\text{opr}}(\text{TOC})$, $\text{SiO}_{2\text{амор}}$, отношений Si/Al , Ti/Al , Fe/Al , Si/Fe , Mn/Fe и $(\text{Sr}/\text{Ca})1000$ в колонке донных осадков контуритового дрифта Снорри (ст. АИ-3378), Северная Атлантика. Серым цветом залиты теплые МИС, из которых МИС 5е относится к периоду гидробиологического оптимума (потепление и повышение биопродуктивности вод).

Максимальное содержание $\text{SiO}_{2\text{амор}}$ (до 3 мас.%) было найдено на горизонте 360 см, предположительно относящемся к началу МИС 5е (около 130 тыс. кал. лет назад). Этот максимум можно объяснить миграцией Полярного фронта в изучаемую область во время дегляциации, когда продуктивность вод возрастила на границах гидрологических фронтов. В большинстве случаев в колонке отмечено синхронное возрастание $\text{SiO}_{2\text{амор}}$ и CaCO_3 , однако на некоторых горизонтах их вариации не совпадают, что возможно указывает на поступление холодных опресненных вод. Такое же явление было отмечено для ст. AMK-4453, взятой также из дрифта Снорри, где на основании снижения вниз по колонке показателя IRD и повышения значения сортированного мелкозернистого алеврита (SS 18–23 μm), установлено усиление контурных течений во время МИС 1, 3 и 5е [11].

Относительно высокое отношение Si/Fe и облегченное значение $\delta^{18}\text{O}$ показывает более теплые условия и в Северной Атлантике используется как индикатор усиленного поступления глинистых минералов, приносимых в

составе тонкозернистого осадочного материала вдольсклоновыми потоками с талыми ледниковыми водами [12]. В колонке дрифта Снорри отношение Si/Fe характеризуется асинхронным по отношению к Si/Al, Ti/Al, Fe/Al и IRD распределением (рисунок). По нашему мнению, отношение Si/Fe более применимо для индикации относительного потепления на границах МИС, т.е. при переходе от холодных к теплым периодам.

Отношение Mn/Fe, отражающее их различающуюся кинетику восстановительно-окислительных процессов, проявляло наибольшую ковариацию с CaCO₃ и соответствовало пониженному значению IRD в более теплые периоды. В колонке АИ-3378 дрифта Снорри: отмечены относительно высокие значения Mn/Fe во время более теплых МИС 1, 3, 5 и 5e. Можно предположить более высокую относительно Fe интенсивность диагенетического окисления Mn, что приводило к более высоким его концентрациям и повышению Mn/Fe в осадках.

Вариации отношения Sr/Ca в валовом осадке из южной Атлантики отражают климатические изменения между ледниковыми периодами и межледниковьем, причем в холодные периоды значения минимальны, при дегляциации они повышаются, и максимальны — в наиболее теплые периоды [13]. По другим данным [14], на характер распределения Sr/Савлияет перекристаллизация арагонита в кальцит на шельфе, что приводит к возрастанию значения Sr/Ca в периоды гляциальных максимумов. Наши данные показывают ритмичное чередование повышенных и пониженных значений Sr/Ca, не выявляя четко выраженных пиков (рисунок). Вариации распределения по колонке Sr/Ca синхронны с терригенными показателями IRD, Si, Al, Ti, Cr. Противоречивость в характере распределения отношения Sr/Ca не позволяет отнести его к числу палеоклиматических индикаторов условий осадконакопления в районе дрифта Снорри.

Авторы признательны академику А.П. Лисицыну за поддержку работы.
Работа выполнена в соответствии с Госзаданием ФАНО по теме № 0149-2019-0007, сбор материала в экспедиции проведен при финансовой поддержке РНФ, проект № 14-50-00095 по направлению “Взаимодействие геосфер и минеральные ресурсы Мирового океана” (руководитель академик А.П. Лисицын).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисицын А.П. Процессы океанской седиментации. М.: Наука, 1978. 392 с.
2. Lisitzin A.P. Sea-ice and iceberg sedimentation in the World Ocean: present and past. Springer Verlag. Berlin, 2002. 563 р.
3. Лисицын А.П. Современные представления об осадкообразовании в

океанах и морях. Океан как природный самописец взаимодействия геосфер Земли // Мировой океан. Т. II. Физика, химия и биология океана. Осадкообразование в океане и взаимодействие геосфер Земли / Под общ. ред. чл.-корр. РАН Лобковского Л.И. и академика Нигматулина Р.И. М.: Научный мир, 2014. С. 331–571.

4. Gordon A.H. Intercean exchange of thermocline water // *J. Geophys. Res.* 1986. V. 101. P. 12217–12237.
5. McManus J.F., Oppo D.W., Keigwin L.D. et al. Thermohaline circulation and prolonged interglacial warmth in the North Atlantic // *Quat. Res.* 2002. V. 58 (1). P. 17–21.
6. Wright A.K.; Flower B.P. Surface and deep ocean circulation in the subpolar North Atlantic during the mid-Pleistocene revolution // *Paleoceanography*. 2002. V. 17 (4). P. 3–16.
7. Moros M., Kuijpers A., Snowball I. et al. Were glacial iceberg surges in the North Atlantic triggered by climatic warming? // *Mar. geol.* 2002. V. 192 (4). P. 393–417.
8. Demina L.L., Novichkova E., Kozina N.V. Chemostratigraphy of the Snorry Drift in the North Atlantic // *Oceanology*. 2019. V. 59 (3). P. 425–431.
9. Новичкова Е.А., Саввичев А.С., Баширова Л.Д. и др. Литологобиогеохимические исследования седиментосистемы Северной Атлантики (по материалам 49 рейса НИС «Академик Иоффе») // *Океанология*. 2019. Т. 59 (4). С. 641–655.
10. Lisiecki L.E., Raymo M.E. A Pliocene–Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records // *Paleoceanography*. 2005. V. 20. PA1003. doi: 10.1029/2004PA001071.
11. Сивков В.О., Дорохова Е.В., Баширова Л.Д. Контурные течения Северной Атлантики в последнем ледниковом цикле // *Океанология*. 2015. Т. 55. № 6. С. 994–1000.
12. Erbs-Hansen D.R., Knudsen K.L., Olsen J. et al. Paleoceanographical development of Sisimiut, West Greenland, during the mid- and late Holocene: A multiproxy study // *Mar. Micropaleontol.* 2013. V. 102. P. 79–97.
13. Wien K., Kolling M., Schulz H. Close correlation between Sr/Ca ratios in bulk sediments from the Southern Cape basin SPECMAP record // *Geo-Mar. Lett.* 2005. V. 25. P. 265–271.
14. Stoll H.M., Schrag D.P. Are seawater Sr/Ca variations preserved in Quaternary foraminifera? // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1999. V. 63 (21). P. 3535–3547.

For sediment core AI-3378 sampled at the western slope of the contourite drift Snorri, some chemostratigraphic features during MIS 1-6 (about 190 cal. kyr) was identified. The downcore rhythmic distributions of Si, Al, Ti, Cr, and Zr, as well as Al/Si, Ti/Al, Fe/Al ratios exhibit an opposite trend with that of $\delta^{18}\text{O}$ values, biogenic components (CaCO_3 , BioSiO_2), and Si/Fe, and Mn/Fe ratios.

Доценко И.В., Федоров Ю.А., Михайленко А.В.

(Институт наук о Земле Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону,
e-mail: fedorov@sfedu.ru)

**Роль антропогенной трансформации в изменении уровней
содержания микроэлементов в донных отложениях**

Азовского моря в историческом аспекте

Dotsenko I.V., Fedorov Yu.A., Mikhailenko A.V.

(Institute of Earth Science Southern Federal University, Rostov-on-Don)

**The role of anthropogenic transformation in changing the
levels of trace elements in the Azov Seas bottom sediments in a
historical aspect**

Ключевые слова: микроэлементы, Азовское море, донные отложения, тяжелые металлы

В работе проанализировано распределение микроэлементов (Pb, Cu, Cr, Hg, Ni, Zn, As, Mn) в древнеэвксинских, карадагских и новоазовских донных осадках Азовского моря. Отмечается рост содержания ряда загрязняющих веществ в современных отложениях по отношению к более древним.

Важную роль в накоплении и распределении загрязняющих веществ играет состав донных отложений. В акватории Азовского моря были проведены экспедиционные исследования [1], в ходе которых выполнено описание донных осадков, а также определение содержания в них микроэлементов. Определено, что донные отложения района исследования представлены илами, ракушей и смешанными отложениями, такими как песок с примесью ракуши, ила, а также ил с примесью песка. При этом было отмечено, что около 60% площади донных осадков приходится на долю илов. Они распространены в центральной и западной части Таганрогского залива, а также в южной и юго-западной части собственно Азовского моря.

Элементный состав морских (Азовское море и оз. Чокрак) четвертичных отложений (древнеэвксинские отложения) с помощью спектрального анализа исследованы в работе [2]. Они были представлены глинами, алевритами и песком. Содержание марганца варьировало в пределах 30-400 мкг/г с.м. Максимальными концентрациями характеризовались глины (в среднем 230 мкг/г с.м.), а минимальными пески и известняки. Содержание никеля изменялось в пределах 3-20 мкг/г с.м. (в среднем 13 мкг/г с.м.). В глинах и алевритах его содержание было максимальным и составило (в среднем 14 мкг/г с.м.). Содержание хрома изменилось в пределах 10-100 мкг/г с.м. (в среднем 70 мкг/г с.м.). В глинах и алевритах его концентрация была также выше и составила (в среднем 80 мкг/г с.м.). Медь характеризовалась

вариациями от 1 до 60 мкг/г с.м. (в среднем 18 мкг/г с.м.). В глинах и алевритах её содержание было несколько ниже (в среднем 9.0 мкг/г с.м.). Содержание свинца изменялось от 3 до 20 мкг/г с.м. (в среднем 13 мкг мкг/г с.м.). В этих отложениях его содержание было одинаковым и составляло в среднем 10 мкг/г с.м. Древнеэвксинские террасовые отложения характеризовались содержанием Mn – 300, Ni – 3, Cr – 10, Cu – 30, и Pb – 3 мкг/г с.м. Караганские отложения представлены песком, песчаниками, известняками-ракушечниками, алевритами. Концентрации свинца в них варьировали от 3.0 до 10.0 мкг/г (в среднем 7.4 мкг/г), а меди от 3.0 до 20.0 мкг/г (в среднем 8.8 мкг/г). Содержание хрома находилось в пределах 10-100 мкг/г (в среднем 37 мкг/г), никеля - 3.0-20.0 мкг/г (в среднем 8.9 мкг/г).

В работе [2] были также изучены современные донные осадки. Исследовалось содержание свинца, меди, хрома, никеля, марганца и мышьяка. Распределение мышьяка носило двумодальный характер. Максимальные концентрации этого элемента отмечаются в «чистых илах», где фракция менее 0.001 мм составляет 70% и более. Для его распределения характерно наложение полей повышенных концентраций, что указывает на наличие прямо пропорциональной зависимости. Кривые распределения марганца имеют такой же характер распределения, как и мышьяка. Повышенные содержания меди и никеля приурочены к глинистым илам, что объясняется их склонностью к сорбции.

Анализ данных о содержании свинца и ртути в новоазовских отложениях в период с 1991 по 1997 гг. [3] показал, что содержание этих тяжелых металлов изменилось от 2.0 до 68.0 мкг/г с.м. (в среднем 20.0 мкг/г с.м.) и от 0.01 до 5.0 мкг/г с.м. (в среднем 0.17 мкг/г с.м.). Стоит отметить, что в 1996 и 1997 гг. содержание Pb было значительно ниже и варьировало от 4.9 до 24.1 мкг/г с.м. (в среднем 11.4) и от 2.2 до 25.6 мкг/г с.м. (в среднем 11.1 мкг/г с.м.) соответственно. Концентрации Hg в 1995 г. варьировали от 0.005 до 1.25 мкг/г с.м., а в среднем составили 0.36 мкг/г с.м., в 1996 от 0.08 до 0.54 мкг/г с.м., в среднем – 0.16 мкг/г с.м., а в 1997 от 0.01 до 0.75 мкг/г с.м., а в среднем – 0.29 мкг/г с.м.

Согласно данным полученным в ходе экспедиционных исследований летом 2006 года содержание свинца в донных осадках Азовского моря в целом изменилось от 11.0 до 43.0 мкг/г с.м., а в среднем составило 17.7 мкг/г с.м., меди от 9.0 до 49.0 мкг/г с.м. (в среднем-23.2 мкг/г с.м.), хрома от 37.0 до 88.0 мкг/г с.м. (в среднем 53.3 мкг/г с.м), никеля от 30.0 до 85.0 мкг/г с.м. (в среднем 49.1 мкг/г с.м.), мышьяка от 0.1 до 12.1 мкг/г с.м. (в среднем 2.4 мкг/г с.м.), а марганца от 52.0 до 559.0 мкг/г с.м [4-6]. Анализ данных, полученных во время осеннего рейса 2006 года показал, что содержание свинца варьировало от 12.0 до 43 мкг/г с.м. (в среднем 22.7), меди от 10.0 до 54.0 мкг/г с.м. (в среднем 24.2), хрома от 34.0 до 88.0 мкг/г с.м. (в среднем

44.0), цинка от 10.0 до 120.0 мкг/г с.м. (в среднем 85.0), мышьяка от 0.1 до 13.1 мкг/г с.м. (в среднем 2.4), а марганца от 52.0 до 559.0 мкг/г с.м. (в среднем 533.0 мкг/г с.м.).

Проведено сравнение данных о содержании микроэлементов в древнеэвксинских и караганских отложениях и в современных донных осадках. Отмечено, что наблюдается отчетливое возрастание концентраций свинца, меди и никеля в современных отложениях по отношению к более древним. Содержание хрома в современных донных осадках и более древних отложениях близко к концентрациям, установленных нами для верхних слоев новоэвксинских отложений, однако несколько ниже приведенных в работе [7].

Полученные нами данные по содержанию мышьяка хорошо сопоставимы с приведенными в работе [8]. По его сведениям, интервал значений составил 3.2–12.7 мкг/г с.м., а среднее – 7.6 мкг/г с.м. Однако данные о содержании этого металла в донных отложениях приведенные в работе [7] значительно превышают наши и варьируются от 9 до 53 мкг/г с.м., а в среднем составили 18 мкг/г с.м. По нашему мнению, повышение содержания свинца и меди в верхних слоях современных донных осадках по сравнению с более древними отложениями произошло под влиянием антропогенного воздействия. Большая роль в загрязнении моря принадлежит городам, расположенным на побережье и в дельте реки Дон – Азов, Таганрог, Ейск, Приморско-Ахтарск, Темрюк, благодаря сбросу недостаточно очищенных сточных вод. Стоит также отметить вклад портов, судоходства, свалок и дампинга грунта.

Сравнение данных, полученных в ходе экспедиционных исследований со средним содержанием микроэлементов земной коре показало, что средние концентрации меди, хрома, никеля и марганца не превышают кларки и может сложиться впечатление, что антропогенное воздействие отсутствует. Однако, содержание антропогенного свинца, меди и никеля можно оценить соответственно величинами 58, 63 и 20%, приняв средние значения в более древних отложениях (древнеэвксинских) за природные фоновые. Такой подход, наряду с теми, которые традиционно используются для выявления техногенного влияния на донный ландшафт путем сравнения с кларками концентраций элементов, условно «фоновыми» уровнями содержаний и/или Диапазонами воздействия (Национальное Управление по исследованию океанов и атмосферы, США), дает возможность получить более достоверные результаты.

Полученные результаты распределения содержания тяжелых металлов в донных отложениях Азовского моря в историческом аспекте с учетом как природных, так и антропогенно обусловленных особенностей их миграции между компонентами водной среды, имеют важное значение для оценки экологического состояния всей экосистемы и перспектив его изменения.

Исследования в Азовском море выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-17-01229). Интерпретация данных выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-6548.2018.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров Ю.А., Сапожников В.В., Агатова А.И. и др. Комплексные экосистемные исследования в российской части Азовского моря (18–25 июля 2006 г.) // Океанология. 2007. Т. 47. № 2. С. 316–319.
2. Шнюков Е.Ф., Орловский Г.Н., Усенко В.П. и др. Геология Азовского моря. Киев: Наукова думка, 1974. 247 с.
3. Федоров Ю.А., Хансиварова И.М., Предеина Л.М. Особенности распределения ртути и свинца в донных отложениях Таганрогского залива и юго-восточной части Азовского моря. // Водное хозяйство. 2003. Т. 5. № 6. С. 51–58.
4. Тяжелые металлы в компонентах ландшафта Азовского моря: монография / А.В. Михайленко, Ю.А. Федоров, И.В. Доценко; Южный федеральный университет. Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2018. 214 с.
5. Fedorov Yu.A., Dotsenko I.V., Mikhailenko A.V. Mercury and organic matter in bottom sediments in the profile Don river – Sea of Azov // Conference Proceedings of 14-th International Multidisciplinary Scientific GeoConference &EXPO Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection, SGEM 2014. Bulgaria. 2014. V. II. P. 717–723.
6. Fedorov Yu.A., Dotsenko I.V., Mikhailenko A.V. Regular patterns of distribution and behavior of trace elements in aquatic landscapes along the continuum of «the mouth of the Don River – Sea of Azov» // Conference Proceedings of 15th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM 2015. Bulgaria. 2015. V. I. P. 721–726.
7. Азовское море в конце XX – начале XXI веков: геоморфология, осадконакопление, пелагические сообщества. Т.Х // Отв.ред. Г.Г. Матишов; Мурман. мор. биол. ин-т КНЦ РАН. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2008. 295 с.
8. Федосов М.В. Доклады АН СССР. 1940. Т. 27. № 3.

The paper analyzes the distribution of trace elements (Pb, Cu, Cr, Hg, Ni, Zn, As, Mn) in the ancient Euxinian, Karadag and Novo-Azov bottom sediments of the Azov Sea. There is an increase in the content of a number of pollutants in modern sediments relative to older ones.

Дубинин А.В.

(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: dubinin@ocean.ru)

Редкоземельные элементы в океане: новые исследования и результаты

Dubinin A.V.

(PP Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

Rare Earth Elements in the Ocean: New Research and Results

Ключевые слова: редкоземельные элементы, Fe-Mn корки, конкреции, микроконкремции, стратиграфические металлы, взвесь, Черное море, изотопы неодима

Представлены актуальные проблемы геохимии редкоземельных элементов в океане. Показано, что редкоземельные элементы в железомарганцевых отложениях рассматриваются как сырьевая база для добычи полезных ископаемых. Такими отложениями считаются металлоносные осадки, Fe-Mn корки, микроконкремции и конкреции. В связи с этим рассматриваются формы нахождения РЗЭ в корках и различия в составе корок между океанами. Приведены первые данные по изотопному составу неодима в микроконкремциях. Показано, что они близки к изотопному составу водных масс. Обсуждается «Nd парадокс», показано, что заметное влияние на изотопный состав неодима в океанской воде оказывают донные отложения и поровые растворы. Приводятся первые данные по составу РЗЭ во взвеси Черного моря.

Около 97% мировой добычи редкоземельных элементов находится в Китайской народной республике. Являясь мировым монополистом, Китай диктует цены на рынке, в то время как растет спрос на использование РЗЭ в новейших технологиях в экономически развитых странах. В попытке найти новые ресурсы РЗЭ развитые страны обращают свое внимание на океанские отложения, и прежде всего на металлоносные осадки, пелагические глины (микроконкремции) и железомарганцевые корки и конкреции. Примерно с начала 60-х годов прошлого столетия все эти отложения были предметом интенсивного изучения. Актуальность их исследования сохранилась до сих пор. Однако направленность проводимых исследований изменилась, вырос их масштаб и интенсивность.

В настоящее время выросла интенсивность исследования корок в Атлантическом океане, особенно в его наименее изученной южной части. Для исследования механизма накопления РЗЭ в корках предпринимаются попытки изучения форм их нахождения. Для этого используются последовательные химические вытяжки [1] или физические методы с использованием синхротронного излучения XANES [2]. Химические последовательные вытяжки после работы [1] получили широкое распространение, однако они имеют серьезный недостаток, так как не учитывают химические свойства

РЗЭ, которые относятся к элементам гидролизатам. Мы применили параллельные вытяжки, которые основаны на обмене РЗЭ с протоном, но при этом либо полностью растворяют марганцевую фазу, либо ее не затрагивают [3]. Интенсивное исследование корок в Атлантическом океане позволило на основании нового обширного материала, решить вопрос о различиях состава корок между Тихим и Атлантическим океанами. Ранее полагали, что корки Атлантического океана в целом более железистые. Причина этого заключалась в большем терригенном модуле Атлантического океана и, как следствие, меньшей пелагичности донных отложений. Мы показали, что общий механизм окислительной сорбции кобальта и церия приводит к тому, что в корках Атлантического океана они тесно коррелируют друг с другом. Этого не наблюдается в корках Тихого океана. Причиной является более высокое накопление кобальта, что связано большим содержанием марганца относительно суммы Fe+Mn. Причиной более низкого накопления церия в корках Тихого океана, по-видимому, является гидротермально-осадочное происхождение марганца.

Большая часть исследований РЗЭ в океане посвящена изотопной систематике неодима. Изотопный состав неодима используется в качестве палеотрассера термогалинной циркуляции благодаря его квазиконсервативному поведению в водных массах. Сохранение изотопного состава неодима водных масс на протяжении их значительного транспорта в океане противоречит изменению концентраций неодима в водной толще. Они минимальны на поверхности и растут с глубиной, свидетельствуя о транспорте неодима во взвеси и его переходе в растворенное состояние в глубинных водах океана. Вертикальный транспорт неодима должен был нивелировать различия в изотопном составе неодима между водными массами. Этот феномен получил название “Nd paradox”. Моделирование поведения неодима показало, что его основной источник – породы дна океана и взвешенный материал рек [4]. Обменный комплекс неодима в осадках определяет его содержание и изотопный состав в поровой и придонной воде [5]. Разрушение эдафогенного материала может заметно менять изотопный состав неодима в аутигенных фазах. Мы исследовали разрезанные параллельно основанию зубы акул и показали, что изотопный состав неодима источника вещества менялся под влиянием радиогенного неодима разрушаемых магматических пород дна океана [6]. Было также отмечено, что изотопный состав неодима $\epsilon_{Nd}(0)$ в конкрециях и в апатите эмали из ядра этих конкреций различается на 0.8%. Апатит и оксигидроксиды используют для палеореконструкций термогалинной циркуляции океанов, разрушая аутигенные минералы в осадках вытяжками.

Используя вытяжки для обработки осадков, обычно разрушают и марганцевые микроконкремции, которые повсеместно встречаются в осадках.

Микроконкреции накапливают РЗЭ и рассматриваются как потенциальный источник руды для РЗЭ [7]. Они имеют сходный с конкрециями химический и минеральный состав. Мы выделили микроконкреции из двух разновозрастных горизонтов в осадках в Бразильской котловине и показали, что они различаются по изотопному составу неодима [7]. В этой работе изотопный состав неодима в микроконкрециях был получен впервые. Он оказался близким к изотопному составу неодима в современной придонной воде.

Впервые были получены содержания РЗЭ в седиментационной взвеси Черного моря. Содержание редкоземельных элементов не превышало их содержаний в осадках. Так же, как и в осадках, состав взвешенного вещества имел максимум в области средних РЗЭ относительно сланца PAAS. Поведение европия во взвеси, несмотря на его положительную аномалию, близко к таковому для самария, который не меняет степень окисления в природных процессах. Аномалия церия, выраженная как $Ce_{an} = 2Ce/Ce^{PAAS}/(La/La^{PAAS} + Pr/Pr^{PAAS})$, варьировала в небольших пределах 0.97-1.04, и не позволяла считать, что смена окислительно-восстановительных условий в воде Черного моря заметно влияет на поведение церия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №№ 17-05-00339.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koschinsky A., Halbach P. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: Genetic implications // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59(24). P. 5113-5127.
2. Takahashi Y., Shimizu H., Usui A. et al. Direct observation of tetravalent cerium in ferromanganese nodules and crusts by X-ray-absorbtion near-edge structure (XANES) // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. V. 64. № 17. P. 2929–2935.
3. Дубинин А.В., Римская-Корсакова М.Н., Бережная Е.Д. и др. Железомарганцевые корки южной части Атлантического океана: эволюция составов и особенности рудообразования // Геохимия. 2018. № 11. С. 1051–1068.
4. Arsuze T., Dutay J.-C., Lacan F., Jeandel C. Reconstructing the Nd oceanic cycle using a coupled dynamical –biogeochemical model // Biogeosciences. 2009. V. 6. P. 2829–2846.
5. Abbott A.N., Haley B.A., McManus J. The impact of sedimentary coatings on the diagenetic Nd flux // Earth Planet Sci. Lett. 2016. V.449. P. 217–227.
6. Дубинин А.В., Кузнецов А.Б., Римская-Корсакова М.Н., Сафин Т.Х. Изотопный состав Nd и Sr в эмали зубов из Fe-Mn конкреций Капской котловины: возраст и источники вещества // Геохимия. 2018. № 12. С. 1173–1184.

7. Дубинин А.В., Успенская Т.Ю., Римская-Корсакова М.Н., Демидова Т.П. Редкие элементы и изотопный состав Nd и Sr в марганцевых микроконкремциях Бразильской котловины Атлантического океана // Литология и полезные ископаемые. 2017. № 2. С. 99–120.

Actual problems of the rare earth element geochemistry in the ocean are presented. It is shown that rare earth elements in ferromanganese deposits are considered as a raw material base for mining. Such deposits are considered to be metaliferous sediments, Fe-Mn crusts, micronodules and nodules. In this regard, the forms of REE occurrence in the crusts and differences in the composition of crusts between the oceans are considered. The first data on the isotopic composition of neodymium in micronodules are presented. It is shown that they are close to the isotopic composition of water masses. The “Nd paradox” is discussed; it is shown that bottom sediments and pore waters have a noticeable effect on the isotopic composition of neodymium in ocean water. The first data on the REE composition in suspended matter of the Black Sea are presented.

Ижицкая Е.С.¹, Мухаметов С.С.²

(¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: kovaleva_es@ocean.ru; ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва)

Влияние экстремальных паводковых условий на распределение метана в водах Голубой бухты

Izhitskaya E.S.¹, Mukhametov S.S.²

(¹Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow; ²Lomonosov Moscow State University, Moscow)

The impact of extreme flood conditions on methane distribution in the waters of the Golubaya Bay

Ключевые слова: метан, наводнение, аэробная зона, прибрежные воды, Черное море

Данная работа представляет результаты исследования временной изменчивости концентраций метана в водах Голубой бухты в условиях экстремального наводнения летом 2012 г. Колossalное количество твердого материала, вынесенного рекой Ашамба, впоследствии стало причиной значительного роста содержания метана. Через два месяца после катастрофы концентрации газа в среднем на порядок превышали величины до наводнения.

Изучение особенностей распределения метана, растворенного в водах морей и океанов, является неотъемлемой частью исследований при добыче нефти и газа со дна акваторий, анализе процессов глобального цикла углерода и оценке вклада эмиссии газов в парниковый эффект нашей планеты. Черное море вызывает большой интерес для биогеохимиков, в первую очередь благодаря своей анаэробной зоне – крупнейшему в мире резервуару с растворенным метаном [1]. В то же время прибрежные аэробные воды моря имеют свою специфику в формировании полей концентраций метана, отличную от бескислородного слоя. Продукты жизнедеятельности фито- и зоопланктона, материковый сток и донные источники являются основными факторами, влияющими на количество метана в прибрежных водах Черного моря. Пространственное распределение этого газа осложняется временной изменчивостью.

В нашей работе появилась возможность проанализировать мощный отклик экосистемы на экстремальные природные события, помимо фиксации суточных и сезонных колебаний концентраций метана. Так, в результате обильных осадков в Краснодарском крае в начале июля 2012 г. произошло катастрофическое наводнение, вызвавшее масштабные разрушения впервые за многолетний ряд наблюдений [2]. Целью нашего исследования стало изучение влияния экстремальных паводковых условий на распределение метана в водах мелководной Голубой бухты в районе Геленджика.

В качестве материалов для анализа были выбраны данные поверхностной и придонной съемок содержания метана в сентябре 2012 г. (через 2 месяца после наводнения), а также данные до и после катастрофы – летние и зимние карты распределения. При оценке характера паводковых условий использовалась метеорологическая и гидрофизическая информация. Временная изменчивость метеорологических характеристик за 5–8 июля 2012 г. восстановлена на основании данных метеостанции г. Геленджик и автоматической метеостанции «Vantage Pro 2» фирмы «Davis Instruments», установленной на пирсе Голубой бухты (причал №77). Океанологические наблюдения велись с использованием океанографического зонда SIS CTD+ 1000 с пирса бухты в непосредственной близости от метеостанции каждый час во время ливня. После прекращения осадков проведена площадная батиметрическая съемка Голубой бухты с помощью эхолота Furuno GP-7000F.

Пробы воды на метан отбирались ведром с поверхности и батометром с придонного горизонта. При отборе использовалась методика фазово-равновесной дегазации [3]. Определение концентраций метана производилось с помощью газового хроматографа ХПМ-2, оснащенного пламенно-ионизационным детектором. Погрешность измерений составила около 4%.

Для понимания стандартных, фоновых условий формирования полей концентраций метана, растворенного в водах Голубой бухты необходимо обратиться к картам распределения газа до наводнения. Отдельные съемки с измерением содержания метана проводились в данной акватории Институтом океанологии им. П.П. Ширшова с 1999 г. Регулярный мониторинг ситуации в бухте ведется с лета 2011 г. По нашим данным, с учетом сезонной и межгодовой изменчивости содержание метана в поверхностном слое в центральной части бухты обычно не превышает 20 нмоль/л. Стоит отметить, что эта величина на порядок превышает равновесное с атмосферным воздухом значение и обусловлена воздействием факторов прибрежной зоны, упомянутых выше. С приближением к устью р. Ашамбы и ручьям, впадающим в бухту, содержание метана растет. Особенно ярко это проявляется в летние месяцы. Так, в июне 2012 г. количество метана в поверхностном слое Голубой бухты достигало 150 нмоль/л в зоне плюма реки. В мелководной восточной части акватории содержание газа на одной из поверхностных станций составляло 250 нмоль/л. В придонном слое вод на протяжении нескольких лет чаще всего отмечается картина распределения метана с пиком концентраций в центральной части бухты. Это объясняется формированием илистого участка дна и анаэробным разложением органических веществ в осадках этой зоны. Образующийся в верхнем слое донных осадков метан служит источником повышенных концентраций придонных вод. Содержание растворенного метана у дна бухты в июне 2012 г. достигало 70 нмоль/л.

В результате наводнения глубина русла р. Ашамбы увеличилась в среднем на 2–2,5 м, ширина – на 8–10 м [4]; с водосборного бассейна реки был смыт древесно-кустарниковый покров, десятки разрушенных строений, несколько автомобилей. По оценкам [4], твердый сток р. Ашамбы за 6 июля 2012 г. составил около 520 тыс. м³.

Вертикальные профили температуры и солености в бухте в период наводнения иллюстрируют значительные изменения в гидрологической структуре вод. В связи с сильным и продолжительным холодным дождем, а также увеличившимся во много раз стоком пресных вод р. Ашамбы в Голубую бухту, температура верхних 2–3 метров была ниже, чем температура остальной толщи воды. Также зафиксировано сильное распреснение вод, у поверхности соленость в некоторых случаях достигала 6‰, в то время как в течение июня и начала июля она как правило не опускалась ниже 16‰.

Сразу после наводнения отмечалось падение продуктивности фитопланктона в водах Голубой бухты, тем не менее большое количество биогенных веществ, поступивших с паводком, должно было привести к активизации жизнедеятельности фито- и зоопланктона [2, 5].

Первые измерения содержания метана в Голубой бухте после наводнения были проведены в сентябре 2012 г. Картина распределения концентраций в поверхностном и придонном слоях вод наглядно демонстрирует, что зона влияния стока р. Ашамбы на тот момент охватывала практически всю бухту, за исключением ее центральной мористой части. Количество растворенного в воде метана достигало 800 нмоль/л на поверхности и 900 нмоль/л у дна. Более того, визуально можно было наблюдать пузырьки газа, поднимающиеся к поверхности вод, что дает возможность судить как о диффузионной, так и о пузырьковой разгрузке метана со дна бухты. Полученные результаты свидетельствуют о колossalном влиянии материала, вынесенного рекой во время наводнения и отложенного на дне акватории. Даже спустя 2 месяца после катастрофы была явно видна возросшая интенсивность биогеохимических процессов.

В январе 2013 г. отмечается закономерное падение концентраций метана в поверхностном слое вод Голубой бухты в связи с ослаблением активности жизнедеятельности зоопланктона. Максимальные значения концентраций метана в период исследований составили 45 нмоль/л. Зона относительно высокого содержания метана охватывает не только ближайшую область к устью реки, но и центральную часть бухты, в отличие от данных предыдущей зимы (февраль 2012 г.), где плюмы реки и ручьев локализованы у берега. Съемка поверхности бухты с измерением концентраций метана в июне 2013 г. (почти через год после катастрофы) в целом сходна с летней картиной до наводнения; содержание метана достигает 100 нмоль/л в речном плюме и 400 нмоль/л в мелководной восточной части. Таким образом, можно судить

о постепенном возвращении биогеохимического состояния системы бухты к естественным условиям.

Полученные в данном исследовании результаты дают уникальную возможность оценки масштаба и скоростей протекания биогеохимических процессов в морской среде в ответ на экстремальные паводковые условия.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и образования России (тема № 0149-2019-0003). Анализ лабораторных исследований осуществлен при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-35-00356 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леин А.Ю., Иванов М.В. Крупнейший на Земле метановый водоем // Природа. 2005. № 2. С. 19–26.
2. Архипкин В.С. и др. Экстремальный дождевой паводок в бассейне р. Ашамба и его влияние на рельеф дна и структуру вод моря в районе г. Геленджик // Вестник Московского университета. Серия 5. География. 2013. №. 3. С. 27–34.
3. Большаков А. М., Егоров А. В. Методика исследования газового состава проб воды и донных осадков // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1988. С. 248.
4. Евсюков Ю.Д. и др. Долина реки Ашамба и Голубая бухта после наводнения на северо-востоке Черного моря // Геология, география и глобальная энергия. 2013. №. 1. С. 48.
5. Arkhipkin V.S., Polyakova A.V., Polyakova T.V. Variability of the north-east Black Sea ecosystem //10th International Conf. on the Mediterranean Coastal Environment (MEDCOAST). 2011. P. 491–498.

This work presents the results of a study of the temporal variability of methane concentrations in the waters of the Golubaya Bay during extreme flood in the summer of 2012. The enormous amount of solid material carried by the Ashamba River subsequently caused a significant increase in methane content. Two months after the disaster, gas concentrations were on average an order of magnitude higher than before the flood.

Кокрятская Н.М.¹, Шевченко В.П.², Титова К.В.¹,

Вахрамеева Е.А.¹

(¹Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова РАН, г. Архангельск, e-mail: nkokr@yandex.ru; ²Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва)

Биогеохимические процессы в донных осадках малых озер уроцища Пымвашор (Большеземельская тундра)

Kokryatskaya N.M.¹, Shevchenko V.P.², Titova K.V.¹,

Vakhrameeva E.A.¹

(¹N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research, Arkhangelsk; ²Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

Biogeochemical processes in the bottom sediments of small lakes of the Pymvashor tract (Bolshezemelskaya tundra)

Ключевые слова: донные осадки, восстановленная сера, реакционноспособное железо, органический углерод, уроцище Пымвашор

Приведены результаты изучения трансформации реакционноспособного железа и соединений восстановленной серы в ходе диагенетического преобразования донных осадков двух озер гидротермального уроцища Пымвашор (Большеземельская тундра).

Донные отложения являются важным компонентом природных экосистем. Большое значение при их изучении имеет выявление закономерностей протекания биогеохимических процессов циклов таких геохимически подвижных элементов как углерод, сера и железо. Органическое вещество, поступающее в водоем из различных источников, концентрируется в донных осадках, где в анаэробных условиях одним из основных процессов диагенеза является бактериальная сульфатредукция, в результате которой в осадках образуются и накапливаются соединения восстановленной серы [1, 2].

Настоящее исследование посвящено изучению диагенетического преобразования донных осадков двух малых озер термального уроцища Пымвашор, которое расположено на востоке Большеземельской тундры и является самым северным в континентальной Европе местом, где действуют горячие источники: озёр LPYM-1 (N 67°09'53,7"; E 60°51'33,2") и LPYM-2 (N 67°09'52"; E 60°51'10"). Пробы донных осадков были отобраны в сентябре 2010 г. с помощью пробоотборника гравитационного типа с вакуумным клапаном.

В отобранных осадках была определена скорость осадконакопления по ^{210}Pb [3]. Для отложений первого озера определить её не удалось, так как, по-видимому, донные осадки в этом озере были перемешаны; во втором озере она составила 2 мм/год [4].

Колонка донных осадков озера LPYM-1 (15 см) достаточно однородна и представлена илистым осадком темного цвета с волокнами органического вещества и характерным запахом гниения. Содержание органического углерода (C_{opr}) в первых 12 см отложений составляло 20,6% (здесь и далее концентрации даны в расчете на сухое вещество); N_{opr} – 1,88%. Хотя последние 3 см колонки визуально ничем не отличались от вышерасположенных осадков, количество органических углерода и азота в них было существенно ниже – 5,9 и 0,38% соответственно (рис.1). При этом почти в 2 раза возросла величина C/N-отношения – от 10,9 (от 10,6 до 11,4) в верхнем слое осадков до 18,6 в нижнем.

Донные осадки озера LPYM-2 (36 см) четко стратифицированы: верхние 15 см осадков аналогичны осадкам озера № 1, в то время как нижние 21 см представлены глинистым илом серого цвета с примесью песка. Содержание C_{opr} в илистых отложениях – составляло 33,8%, N_{opr} – 2,57%, отношение C/N – 14,4 (от 10,2 до 20,1). В нижележащих горизонтах азот не был обнаружен, а содержание C_{opr} изменялось в интервале от 0,41 до 0,66%.

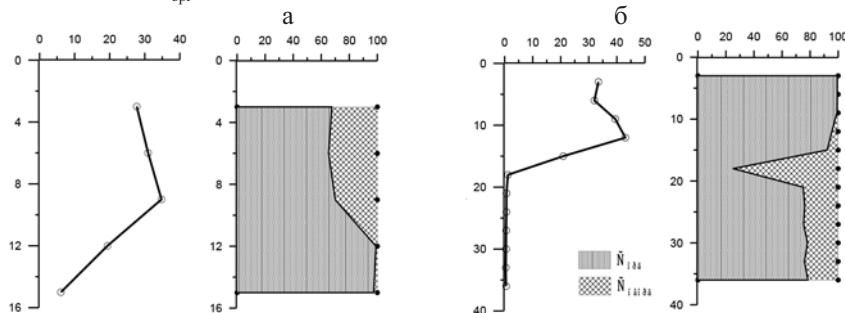


Рисунок 1. Распределение органического углерода и соотношение форм в составе общего содержания углерода в донных осадках озер а) LPYM-1 и б) LPYM-2.

Реакционноспособное, т.е. активное в процессах диагенетического преобразования донных отложений [5], железо в первых 12–15 см осадков обоих озер представлено преимущественно окисленной формой – в среднем 64% от Fe_{peak} (от 50 до 84%) для LPYM-1 и 60,1% от Fe_{peak} (от 45,6 до 80,7%) для LPYM-2. В нижних горизонтах при изменении вещественного состава в осадках начинает доминировать двухвалентное железо – 36,6 и в среднем 40,5% соответственно для 1 и 2-го озера. В абсолютных концентрациях содержание Fe_{peak} в илистых отложениях обоих озер сопоставимо и составляет 1,21 и 1,19% соответственно для 1 и 2-го озера. При переходе к глинистым осадкам озера LPYM-2 содержание Fe_{peak} уменьшалось в 20 раз.

Общее содержание соединений восстановленной серы [6] максимально также в верхних обогащенных органическим веществом слоях озерных отложений и составляет 2,03 и 0,23% соответственно для первого и второго озера. Можно видеть, что, несмотря на более высокое содержание органического вещества в илистых осадках озера LPYM-2, процесс бактериального восстановления сульфатов идет в нем гораздо менее интенсивно, чем в первом водоеме. Объяснить это можно только большей степенью недоступности органики осадков этого озера для сульфатредуцирующих бактерий – в них еще можно было различить остатки высшей растительности (веточек, кусочков древесины), а субстанция, в которой они были распределены, напоминала по структуре торф.

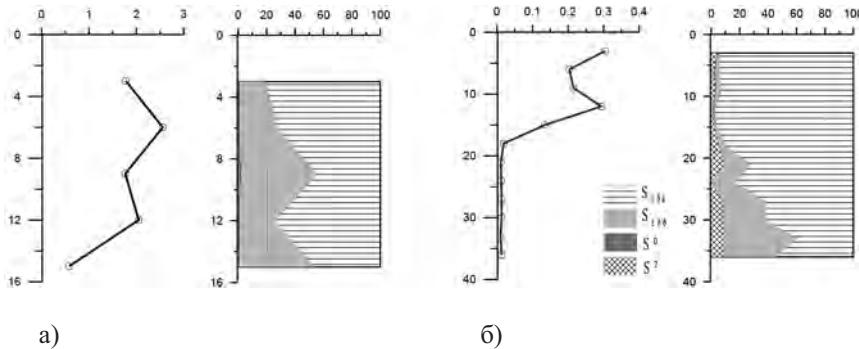


Рисунок 2. Распределение общей восстановленной серы и соотношение форм в её составе в донных осадках озер а) LPYM-1 и б) LPYM-2.

В осадках обоих озер преобладающей формой восстановленной серы (ΣS_{H_2S}) была сера, связанная с лигнинно-гумусовым комплексом органического вещества – в среднем 63,5 и 90,1% от ΣS_{H_2S} соответственно для илистых отложений первого и второго озера. Второй по значимости вклад в общее накопление восстановленной серы вносила пиритная. Причем, если в верхних илистых горизонтах осадков обоих озер она распределялась довольно равномерно по толще отложений, составляя в среднем 35,8 и 2,5% от ΣS_{H_2S} соответственно, то в осадках второго озера при смене торфянистого ила на глинистый роль пирита заметно возрастила и на нижних горизонтах керна его доля в составе ΣS_{H_2S} составляла уже 38–50%. Вклад элементной серы и серы моносульфидов железа в осадках озера LPYM-1 крайне незначителен – порядка 1% от ΣS_{H_2S} . В осадках озера LPYM-2 кислоторастворимые моносульфиды железа (преимущественно это гидротроиллит) более заметны – от 2 до 10% от ΣS_{H_2S} .

Интересно отметить, что верхний слой донных осадков озера LPYM-2 отбирался также зимой 2009 г. и полученные тогда результаты [7] очень близки вышеприведенным данным для всех исследованных параметров.

Таким образом, скорее всего выявленные в результате проведенного исследования различия геохимических параметров сульфатредукции в донных отложениях двух малых озер, расположенных в пределах гидротермального урочища Пымвашор (Большеземельская тундра) обусловлены спецификой протекающих в них биогеохимических процессов. Наибольшее влияние при этом оказывает качественный состав органического вещества, его доступность для восстанавливающих сульфат микроорганизмов.

Работа выполнена за счет средств Минобрнауки РФ проекта № AAAA-A18-118012390167-1 “Изучение закономерностей биогеохимических процессов циклов хлора и серы в экосистемах Арктики и Субарктики под влиянием природных и техногенных факторов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков И.И. Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 272 с.
2. Иванов М.В. Распространение и геохимическая деятельность бактерий в осадках океана // Океанология. Химия океана. Т. 2. Геохимия донных осадков. М.: Наука, 1979. С. 312–349.
3. Aliev R.A., Bobrov V.A., Kalmykov S.N. et al. Natural and artificial radionuclides as a tool for sedimentation studies in the Arctic region // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2007. V. 274. № 2. P. 315–321.
4. Шевченко В.П., Любас А.А., Стародымова Д.П. и др. Особенности геохимии тяжелых металлов в донных осадках малых озер урочища Пымвашор (Большеземельская тундра) // Успехи современного естествознания, 2017. № 1. С. 105–110.
5. Соколов В.С. Определение реакционноспособных форм железа и марганца в морских осадках // Химический анализ морских осадков / Под ред. Э.А. Остроумова. М.: Наука, 1980. С. 28–41.
6. Волков И.И., Жабина Н.Н. Методы определения различных соединений серы в морских осадках // Химический анализ морских осадков. Под ред. Э.А. Остроумова. М.: Наука, 1980. С. 5–27.
7. Функционирование субарктической гидротермальной экосистемы в зимний период / Под ред. Боголицына К.Г., Болотова И.Н. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 252 с.

The article presents the results of geochemical studies (distribution of organic carbon, reactive iron and reduced sulfur compounds) in the bottom sediments of two small lakes of the Pymvashor hydrothermal tract located in the Bolshezemelskaya tundra.

Колючкина Г.А.¹, Сергеева Н.Г.², Семин В.Л.³, Любимов

И.В.¹, Подымов О.И.⁴, Басин А.Б.¹, Островский А.Г.¹

(¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: galka.sio@gmail.com; ²Федеральный исследовательский центр «Институт биологии южных морей имени А.О. Ковалевского РАН», г. Севастополь; ³Федеральный Исследовательский Центр Южный Научный Центр Российской Академии Наук, г. Ростов-на-Дону,

⁴Южное отделение ИО РАН, г. Геленджик)

**Связь структуры донных сообществ нижних границ
окси菲尔льной зоны Черного моря с вертикальной
стратификацией кислорода и геоморфологией шельфа**
**Kolyuchkina G.A.¹, Sergeeva N.G.², Syomin V.L.³, Lyubimov
I.V.¹, Podymov O.I.⁴, Basin A.B.¹, Ostrovskii A.G.¹**

(¹Shirshov Institute of Oceanology of Russian Academy of Sciences, Moscow; ² Institute of Biology of the Southern Seas, Sevastopol; ³The Southern Scientific Centre of Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, ⁴ Southern Branch of Shirshov Institute of Oceanology, Gelendjik)

**The Black Sea bottom communities at lower boundary of the
oxyphilic zone: structure and dependence on vertical oxygen
stratification and sea shelf geomorphology**

Ключевые слова: Черное море, донные сообщества, содержание кислорода, геоморфология, донные осадки

Изучена структура макрозоо- и мейобентоса в зоне постоянной гипоксии нижней границы шельфа Черного моря для двух принципиально отличающихся по геоморфологической структуре дна районов: Голубой бухты (вогнутый берег) и м. Малый Утриш (выступающий берег). Основным фактором, определяющим распределение сообществ, по всей видимости, является не содержание кислорода, а гранулометрический состав донных осадков.

Геоморфология берега и дна тесно взаимосвязаны с гидродинамикой [1, 2]. Оба фактора и их взаимодействие определяют гранулометрический состав грунтов, который в свою очередь, является ведущим фактором в определении локальной структуры донных сообществ [3]. В Черном море, где содержание кислорода резко снижается с глубиной до нулевых значений, положение нижней границы многоклеточного бентоса не одинаково в разных районах, что определяется локальным рельефом дна, сгонно-нагонными явлениями, а также изменчивостью течений [4]. В районах выступающего берега скорость северо-западного течения может быть значительной, а за мысами возникают зоны антициклонических субмезомасштабных вихрей с пониженной вентиляцией [5]. В настоящем исследовании была предпринята

попытка сравнения структуры бентоса в зоне постоянной гипоксии нижней границы шельфа Черного моря для двух принципиально отличающихся по геоморфологии дна районов у побережья Краснодарского края: акватории прилегающей к Голубой бухте, которая имеет полузамкнутую чашеобразную форму, и акватории напротив мыса Малый Утриш (далее район Утриша), где дно имеет бугристый характер с перепадами глубин в несколько десятков метров вследствие гигантских оползней и обвалов, которые происходили здесь в геологическом прошлом [6]. Была проверена гипотеза о более глубоком положении границы многоклеточного макробентоса в районе мысов по сравнению с районом с вогнутой линией берега. Для проверки настоящего предположения 25-29.06.2019 было проведено исследование состава и структуры зообентоса в диапазоне глубин от 80-160 м до границы многоклеточного макробентоса в районе Голубой бухты и районе Утриша (рис. 1). Сбор донных осадков для изучения бентоса выполнен дночерпателем «Океан-0.1» с последующей их промывкой через сита 0.5 мм и 63 мкм (соответственно для макробентоса и мейобентоса). Кроме того, было проведено описание грунтов и проанализировано положение изопикн 15.4-15.6 усл.ед. (соответствующее верхней границе зоны гипоксии [7]) с использованием архивных материалов в обоих районах на близких к берегу точках над глубинами 100-500 м в 1990-2010-х гг.

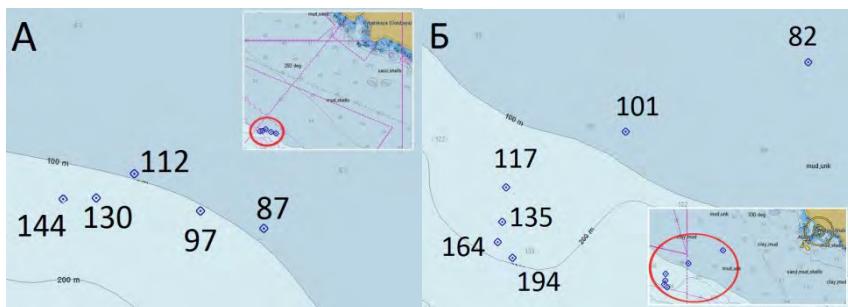


Рисунок 1. Схема расположения станций в районе Голубой бухты (А) и Утриша (Б) (числами обозначены глубины отбора зообентоса, масштаб одинаковый).

В пробах зообентоса живые организмы были отмечены до глубины 135 м (Утриш) и до глубины 145 м (Голубая бухта). При этом обилие и мейобентоса, и макрозообентоса было наибольшим в диапазоне глубин 80–120 м, глубже оно снижалось. В районе Утриша численность мейобентоса на глубинах 80–135 м была сходной. В районе Голубой бухты на 80–100 м численность мейобентоса была в 2–3 раза выше, чем на этих глубинах в районе Утриша, а глубже (112–130 м) отмечались сходные показатели. Сообщества макрозообентоса в диапазоне глубин 80–100 м района Утриш

и 80–112 м Голубой бухты относились к сообществу полихеты-детритофага *Melinna palmata*. Для глубин 117–135 м района Утриш характерно донное сообщество фильтраторов *Modiolula phaseolina* с высокой долей хищного *Ceriantharia* sp. К глубинам 130–144 м в Голубой бухте приурочено сообщество олигохет – наиболее обедненному видами (1–2 вида) и, по всей видимости, находящемуся в зоне, регулярно подвергающейся заморам. Таким образом, по структуре как макро, так и мелобентоса можно сделать вывод, что в районе Голубой бухте между горизонтами 112 и 130 м проходила смена глубоководного обедненного биоценоза (где, по всей видимости, нередки события гипоксии) биоценозом зоны регулярных заморов. В районе Утриша последний биоценоз отмечен не был, однако его наличие следует ожидать на глубинах 140–150 м, где материал собран не был. Кроме того, именно на эти глубины указывают Бондарев и Ломакин как зону гипоксии в описании геоморфологической структуры dna этого района [8]. Таким образом, граница обедненного глубоководного биоценоза и биоценоза зоны заморов в районе Утриша и Голубой бухты проходят на разных глубинах: в первом она на 20 м глубже. Какой из факторов в данном случае является решающим в определении структуры сообществ: содержание кислорода или характер донных осадков?

Мгновенные измерения зачастую не могут объяснить распределения сообществ бентоса, поскольку многие его представители адаптированы к кратковременным изменениям содержания кислорода. Для выявления причин распределения сообществ был проведен анализ архивных данных о расположении верхней границы зоны гипоксии (условная плотность воды в пределах 15.4–15.6 усл. ед.) по результатам гидрологических разрезов над континентальным склоном. В районе Утриша эта зона находилась на 80–140 м в разные месяцы над глубинами 500–600 м. В районе Голубой бухты положение этих изопикнических поверхностей колебалось от 85 до 165 м. Наиболее заглубленное положение изопикн соответствовало зимнему периоду, наименее – августу-ноябрю – в обоих районах. Прямое сравнение данных наблюдений над сходными глубинами (500 м) в районах Утриша и Голубой бухты (всего найдено в архиве данных 3 случая) показало, что изопикнны 15.4–15.6 усл. ед. залегали на сходных глубинах (август 2012) или в Голубой бухте глубже (в октябре 2011 г. и 2012 г.). Причем, в момент проведения гидрологических зондирований в районе Голубой бухты на глубинах 110–140 м находился основной пикноклин с очень высоким градиентом плотности, что вероятно также могло повлиять на структуру биоценозов. Таким образом, как анализ многолетних рядов наблюдений, так и прямое сравнение отвергает гипотезу о более глубоком залегании области гипоксии в районе Утриша по сравнению с Голубой бухтой. Несогласованность проведения измерений, а также экстраполяция вертикальных профилей, полученных

в водной толще, на пограничный придонный слой существенно снижает достоверность полученных оценок. В дальнейшем планируется проведение прямых измерений концентрации кислорода у дна.

По нашим данным, состав донных осадков в исследованных точках двух районов принципиально отличался. В районе Голубой бухты на исследованных глубинах донные осадки были представлены пелитовыми илами с большим количеством растительных остатков. В районе Утриша в донных осадках доминирующей фракцией была ракушка, причем основную часть раковин составляли двустворчатые моллюски из рода *Dreissena*, обитавшие в этом районе более 7000 лет назад. Обнажение древних осадков указывает на то, что современные осадки на этом участке шельфа задерживаются слабо. Низкое содержание пелита указывает на влияние течения, вымывающего эту фракцию, что характерно для районов мысов [1]. Присутствие большого количества раковинных остатков дает дополнительные экологические ниши в биоценозе, что позволяет развиться функционально более богатому биоценозу. Высокое развитие пелитовых илов в Голубой бухте, возможно, способствует также богатому развитию фауны нематод (численность которых в 2–3 раза выше в Голубой бухте, чем на Утрише). Более глубокое залегание богатых видами сообществ макрозообентоса в районе Утриша, возможно, объясняется разницей в положении кромки шельфа двух исследованных районов. По литературным данным, край шельфа в районе Голубой бухты располагается примерно на глубине 100–110 м [9], а в районе Утриша – на 135 м [8]. Большие глубины залегания кромки шельфа, по всей видимости, являются характерным свойством мысовых областей [8]. Кроме крупномасштабной геоморфологической формации, при анализе распределения бентоса следует учитывать и локальные формы рельефа дна. По данным СМАР Professional+ (www.c-map.com) работы на Утрише велись в районе небольшой банки, где скорости течений выше по сравнению с исследованным участком близ Голубой бухты с более однородным микрорельефом (рис. 16).

В целом, проведенные исследования показали, что положение границы обедненного глубоководного биоценоза и бедного биоценоза зоны заморов в районе мыса проходили на 20 м глубже, чем в районе вогнутого берега. Основным фактором, определяющим такое распределение сообществ, по всей видимости, является не содержание кислорода, а гранулометрический состав донных осадков.

Авторы признательны с.н.с. ИО РАН У.В. Симаковой, н.с. ИнБЮМ РАН В.А. Тимофееву, зав. лабораторией ИО РАН А.Г. Зацепину и директору ЮО ИО РАН С.Б. Куклеву за помощь в организации и проведении работ.

Работа выполнена при финансовой поддержке по соглашению с РФФИ и

Министерством образования, науки и молодежной политики Краснодарского края (научный проект № 19-45-230012 р_а) и ИнБЮМ РАН по гос. заданию № АААА-А19-119060690014-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барковская М.Г., 1961. Закономерности распределения донных осадков на шельфе советских берегов Чёрного моря // Труды Института Океанологии АН СССР. Т. 53. С. 123–152.
2. Сафьянов Г.А. Геоморфология морских берегов. М.: изд. МГУ, 1996. 400 с.
3. Gray J.S. Animal-sediment relationships // Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev. 1974. V. 12. P. 223–261.
4. Никитин В.Н. Основные закономерности распределения жизни в Черном море// Тр. ИОАН СССР. 1949. Т. 3. С. 173–190.
5. Зацепин А.Г. Изменчивость динамики вод узкого черноморского шельфа под влиянием внешних воздействий // Сб. тезисов научной конференции Комплексные исследования морей России: оперативная океанография и экспедиционные исследования. 25–29 апреля 2016, Севастополь. С. 21–26.
6. Куклев С.Б., Косьян А.Р., Кочергин А.Д., Подымова Т.А. Черное море / Научное обеспечение сбалансированного планирования хозяйственной деятельности на уникальных морских береговых ландшафтах и предложения по его использованию на примере Азово-Черноморского побережья. Т. 8. Геленджик: ИО РАН, 2013. Электронная публ. https://coastdyn.ru/e-lib/tom01_2013.pdf
7. Часовников В.К. Особенности вертикального распределения гидрохимических параметров в Черном море / Комплексные исследования Черного моря. М.: «Научный мир», 2011. С. 224–239.
8. Бондарев И.П., Ломакин И.Э. Переходная зона между шельфом и континентальным склоном северной части Чёрного моря: ландшафтный подход // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2010. № 3. С. 57–64.
9. Айбулатов Н.А., Новикова З.Т. Количественное распределение взвеси в шельфовых водах Чёрного моря // Океанология. 1984. Т. 24. № 6. С. 960–968.

The structures of macrozoobenthos and meiobenthos in the zone with persistent hypoxia in the lower layer of the Black Sea shelf water was studied in two regions with very different sea bed geomorphology: the Blue Bay (concave coast) and Cape Maly Utrish (protruding coast). Among main factors determining the differences of the communities could be grain size distributions of bottom sediments rather than the oxygen variations.

**Краснова Е.Д.¹, Воронов Д.А.^{2,3}, Пацаева С.В.⁴,
Горшкова О.М.⁵**

(¹Биологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва; ²Институт проблем передачи информации им. А.А.Харкевича РАН, г. Москва; ³Институт физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва; ⁴Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва;

⁵Географический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва)

Органическое вещество некоторых меромиктических озер Белого моря

**Krasnova E.D.¹, Voronov D.A.^{2,3}, Patsaeva S.V.⁴,
Gorshkova O.M.⁵**

(¹Faculty of biology, Lomonosov Moscow State University, Moscow; ²The Institute for Information Transmission Problems, Moscow; ³Belozerky Research Institute of Physico-Chemical Biology, Lomonosov Moscow State University, Moscow; ⁴Faculty of physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow; ⁵Faculty of geography, Lomonosov Moscow State University, Moscow)

Organic matter of meromictic lakes of the White Sea

Ключевые слова: растворенное органическое вещество, углеводороды, меромиктические озера, Кандалакшский залив.

Органическое вещество меромиктических озер Белого моря с различным градиентом солености исследовали фотометрическим методом на двух портативных приборах «Эконикс-эксперт» (Россия) и флуоресцентным методом. Определены: цветность ($\lambda=375\text{nm}$), D_{255} (хромофорная компонента растворенного органического вещества) и сумма углеводородов.

Изучение различных форм органического вещества (ОВ) меромиктических водоемов представляет большой интерес. Устойчивость расслоения вод и наличие миксолимниона и монимолимниона позволяют исследовать различные бактерии, живущие в аэробных и анаэробных условиях, их биомассу и разнообразие видов и особенности накопления сульфидов и поведения растворенного органического вещества (РОВ) [1, 2] в озерах с окислительно-восстановительным геохимическим барьером. Были исследованы: сумма углеводородов (гексановые экстракти) [2, 3] и состав углеводородов, выделенных из вод и донных отложений [4].

В данной работе были рассмотрены результаты исследований РОВ, проведенные зимой и летом 2017 г. в Кандалакшском заливе для меромиктических озер, расположенных рядом с Беломорской биологической станцией МГУ. В пробах воды, отобранных с разной глубины с помощью погружного насоса, определяли соленость *in situ* кондуктометром WTW($\Delta\pm5\%$), рис. 1(1). Цветность по оптической плотности ($\lambda=375\text{nm}$) на

фотометре «Эксперт-003» ($\Delta \pm 5\%$) [12]. Концентрацию РОВ оценивали по оптической плотности РОВ ($\lambda=255$ нм) на экспериментальном портативном фотометре хромофорной компоненты РОВ (CDOM) «Эконикс-Эксперт» ($\Delta \pm 10\%$) [5]. Для определения цветности и CDOM пробу фильтровали через бумажные фильтры «синяя лента» (~ 3 мкм). Сумму углеводородов (Σ УВ) определяли флуориметрическим методом (Флюорат-02-3М) в гексановых экстрактах [2] из проб воды после микрофильтрации на мембранных ядерных фильтрах с диаметром пор 0,2 (зима) и 0,1 (лето) мкм. Параллельно все пробы воды подвергали ультрацентрифугированию на 3000 оборотов/мин. Для полученных супернатантов измеряли оптическую плотность при длине волны 255нм. Профили глубинного распределения РОВ, измеренного различными оптическими методами, фильтрат через бумажный фильтр (исходный, цветность) и супернатант (ультрацентрифугирование) представлены на рис. 1(2). Супернатант и исходный показывают сходные распределения хромофорной компоненты РОВ с глубиной.

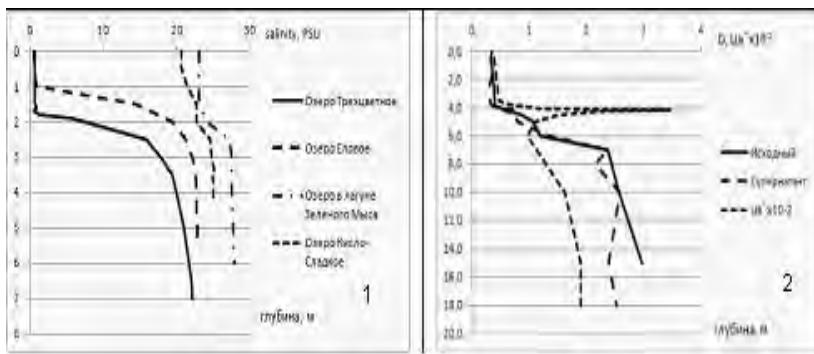


Рисунок 1. 1 – изменение солености с глубиной для озер с разным градиентом солености (PSU), 2 – D_{255} и цветность для озера Большие Хрусломены.

Величина достоверности аппроксимации линейной зависимости D_{254} между исходным образцом после бумажного фильтра «синяя лента» и супернатантом этого же образца составляет 0,98. Для супернатанта получено больше точек, где пробы независимо отбирали каждые 10 см. Следует отметить, что сходная картина наблюдается для всех исследованных озер. Для цветности и D_{255} величина достоверности аппроксимации линейной зависимости равна 0,018 и линейной корреляции не наблюдается.

Показатель «цветность» характеризует РОВ и микроорганизмы, поглощающие при 375 нм, рис. 2(1). Исследованные озера по особенностям вертикальной стратификации можно разделить на две группы: водоемы с высоким градиентом солености, выраженным монимолимнионом и

пресным эпилимнионом в миксолимнионе, и целиком соленые с низким градиентом солености между монимолимнионом и соленым эпилимнионом [2]. Максимум цветности и оптической плотности РОВ при 255 нм (рис.2) наблюдается на геохимическом окислительно-восстановительном барьере для озер с высоким градиентом солености и сменой на геохимическом барьере пресных вод на соленые. При этом в зонах, пограничных геохимическому барьеру наблюдается рост численности микроорганизмов и изменение их окраски. Для всех озер с ростом солености концентрация РОВ в монимолимнионе увеличивается. Для озер с высоким градиентом солености преобладает РОВ, поглощающее при 375 нм. Существенный вклад в эту компоненту РОВ вносят микроорганизмы.

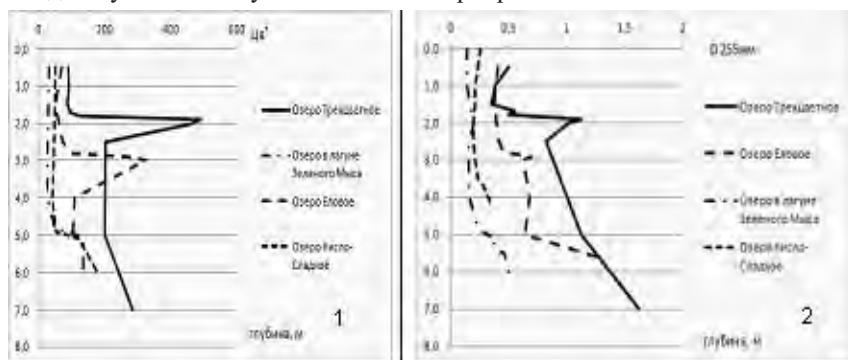


Рисунок 2. 1 – цветность, 2 – оптическая плотность D_{255}
меромиктических озер

Гидрофобная компонента РОВ была охарактеризованная суммой углеводородов ($\Sigma\text{УВ}$). Определение $\Sigma\text{УВ}$ проводили в лаборатории мониторинга водных систем МГУ в зимой, и летом 2017 г. Зимой пробы воды предварительно фильтровали через ядерные фильтры с диаметром пор 0,2 мкм, рис. 3(1). Концентрация $\Sigma\text{УВ}$ изменялась неоднозначно. С глубиной она возрастила. В зонах, пограничных геохимическому барьеру, для озер с высоким градиентом солености была лабильна и резко увеличивалась для более мелкого Трехцветного озера. Для более глубокого озера Большие Хрусломены в зоне, пограничной геохимическому барьеру сумма углеводородов уменьшалась. Было изучено только одно соленое озеро в лагуне Зеленого Мыса с низким градиентом солености, где концентрация $\Sigma\text{УВ}$ стабильно возрастала в придонном слое монимолимниона. Возможно, фильтрация через микрофильтр 0,2 мкм не достаточна для отделения всех микроорганизмов. Летом 2017 г. пробы воды перед получением гексановых экстрактов пропускали через ядерный микрофильтр с диаметром пор 0,1 мкм. Было исследовано большее количество озер. При сравнении глубинного

распределения удалось выявить различие между группами озер с высоким градиентом солености и солеными озерами с низким градиентом солености, рис. 3(2). Для озер с высоким градиентом солености сумма углеводородов с глубиной меняется незначительно. В зоне, пограничной геохимическому окислительно-восстановительному барьерау, наблюдается незначительное увеличение концентрации суммы углеводородов. Для соленых озер с низким градиентом солености наоборот, концентрация суммы углеводородов существенно возрастает в монимолимнионе.

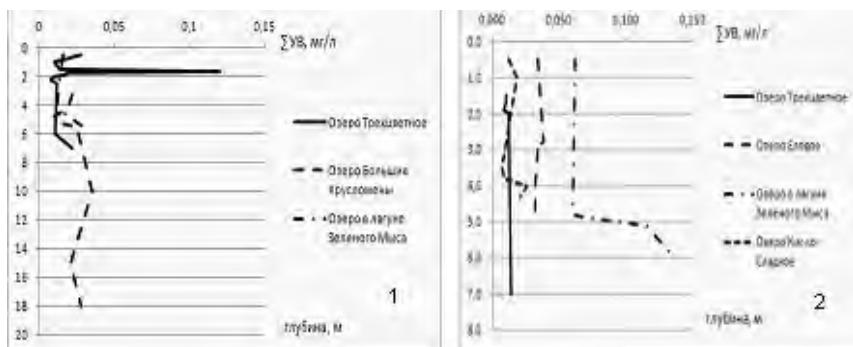


Рисунок 3. 1 – концентрация суммы углеводородов зимой 2017 г., 2 – концентрация суммы углеводородов летом 2017 г.

Для озера Еловое на глубине 5,6 м были отобраны пробы верхнего слоя донных отложений (ила). Концентрация суммы углеводородов в нем составила 233 мг/кг. По результатам предыдущих исследований, сумма углеводородов в донных отложениях меромиктических озер Кандалакшского залива может составлять от 30 до 130 мг/кг [3, 6, 7].

Выводы.

Для соленых озер с низким градиентом солености оптическая плотность и цветность незначительно возрастают в монимолимнионе. Концентрация суммы углеводородов наоборот существенно возрастает в монимолимнионе.

Для озер с высоким градиентом солености наблюдается резкое увеличение цветности (D_{375}) в зоне, пограничной геохимическому окислительно-восстановительному барьерау при смене пресных вод на соленые. Концентрация хромофорного растворенного органического вещества CDOM (D_{255}) и (менее значительно) суммы углеводородов тоже увеличиваются в зоне, пограничной геохимическому барьерау.

Верхний слой донных отложений меромиктических водоемов Кандалакшского залива Белого моря содержит от 30 [3, 6, 7] до 233 мг/кг углеводородов.

Авторы благодарят сотрудников Беломорской биологической станции им. Н.А.Перцева МГУ им. М.В.Ломоносова за помощь в научной работе во время экспедиций сотрудников МГУ зимой и летом 2017 г.

Работа поддержанна РФФИ (грант № 16-05-00548-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сапожников В.В., Аржанова Н.В., Титов О.В. и др. Гидрохимические и микробиологические особенности оз. Могильного // Водные ресурсы. 2001. Т. 28. № 1. С. 58–66.
2. Горшкова О.М., Воронов Д.А., Жильцов А.А. и др. Некоторые особенности прибрежных озер Белого моря в их вертикальной стратификации летом 2017 г. // Труды VII Международной научно-практической конференции “Морские исследования и образование (MARESEDU-2018)”. ООО «ПолипРЕСС» Тверь. Т. IV. 2019. С. 120–124.
3. Khundzhua D.A., Kharcheva A.V., Krasnova E.D. et al. Absorption and fluorescence of hydrophobic components of dissolved organic matter in several Karelia lakes with stratified structures // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering 2016. 9917 99170R-1–99170R-7.
4. Пересыпкин В.И., Беляев Н.А. Состав n-алканов в донных осадках и бактериальных матах отшнурованных озер Кандалакшского залива Белого моря. // XVIII Международная школа морской геологии «Геология морей и океанов». Москва 2009. Т. IV. С. 125–128.
5. Зайцев Н.К., Пацаева С.В., Горшкова О.М. и др. Оценка концентрации растворенного органического вещества при помощи портативного фотометра CDOM «Эконикс-Эксперт» // «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность - 2018» Сб. статей ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет» г. Севастополь, 2018. С. 393–396.
6. Краснова Е.Д., Горшкова О.М., Пацаева С.В. и др. Углеводороды в прибрежных озерах Кандалакшского залива Белого моря // Науки о биосфере: инновации / серия: Ecological Studies, Hazards, Solution. 2015. V.20. М.: МАКС Пресс. С. 39–41.
7. Беляев Н.А., Ветров А.А., Горшкова О.М. и др. Углеводороды донных отложений отшнуровывающихся озер и других водоемов на территории ББС Кандалакшского залива // Науки о биосфере : инновации / серия: Ecological Studies, Hazards, Solution. 2010. МАКС Пресс. 2010. Т. 15. С. 23.

Dissolved organic matter with a dispersion of less than 3 nm was studied in the waters of meromictic lakes of the Kandalaksha Bay of the White sea. Definitions were carried out for lakes with different salinity gradient. Photometric method on two portable devices of the company “Econix-Expert” (Russia). Expert-003 with led lamp and a wave length of 375 nm and CDOM - analyzer with led lamp and a wave length of 255 nm. The amount of hydrocarbons is determined. Conclusions are drawn.

Кудрявцева Е.А.¹, Канапацкий Т.А.²

(¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: kudryavtzeva@rambler.ru; ²Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН, г. Москва)

Численность, продукция и биомасса бактерий в Балтийском море летом 2010 г.

Kudryavtseva E.A.¹, Kanapatskiy T.A.

(¹Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow; Winogradsky Institute of Microbiology RAS, Moscow)

Bacterial cell numbers, production and biomass in the Baltic Sea during summer 2010

Ключевые слова: бактерии, продукция бактерий, тимидиновый метод, темновая ассимиляция углекислоты, Балтийское море

В июле 2010 г. в различных гидрографических регионах Балтийского моря изучалось распределение численности, биомассы и продукции бактерий. Синхронные сравнительные определения продукции бактерий тимидиновым и радиоуглеродным методами показали двукратные различия между результатами, полученными этими методами.

Бактерии – ключевой компонент в трофической динамике пелагических морских экосистем [1]. В связи с интенсивным притоком органического вещества с суши, эвтрофикацией и загрязнением Балтийского моря изучение потока вещества и энергии через микробиальную пищевую сеть, так называемую «микробиальную петлю», имеет насущную необходимость [2, 3]. В ходе проведения международных исследований SYNTAX 2010 в Балтийском море 21–30 июля 2010 г. были собраны данные по распределению общей численности, биомассы и продукции бактерий в верхнем 15-м слое водной толщи. Из рисунка видно, что стации отбора проб были расположены в различных гидрографических регионах моря: Финском заливе, Аландском море, Гданьском, Готландском, и Борхольмском бассейнах, в Поморской бухте. Целью данной работы является рассмотрение этих данных и изучение взаимосвязи между измеренными параметрами. Вторая задача работы – сравнительная оценка методов определения продукции бактерий (тимидинового и темновой ассимиляции углекислоты).

В экспедиции НИС «Аранда» пробы морской воды для определения общей численности и биомассы бактерий отбирали из батометров Нискина, установленных на зондирующем комплексе, со стандартных горизонтов 1, 3, 10, 15 м и наливали в стерильные пластиковые флаконы объемом 15 см³. Непосредственно после отбора морской воды во флаконы добавляли

глутаровый альдегид в конечной концентрации 4%. В лаборатории 1–2 мл пробы воды фильтровали на черные поликарбонатные фильтры «GE Water&Progress Technologies» с диаметром пор 0,2 мкм. Для фильтрации использовали стеклянную воронку «Millipore» (USA) диаметром 15 мм. Всю посуду, задействованную в анализе, промывали ультраочищенной водой (Millipore Milli-Q lab water system). Для определения общей численности и общей биомассы бактерий на фильтрах применялся метод эпифлуоресцентной микроскопии [4, 5]. Материал, осажденный с помощью фильтрации, окрашивали акридиновым оранжевым (в конечной концентрации 1:10000). Фильтры высушивали на воздухе и осветляли нефлуоресцирующим маслом «Olympus». Учет и измерения бактериальных клеток проводили под микроскопом Axio Imager D-1 «Carl Zeiss» (Германия) при увеличении ×1000. Просчитывали не менее 40 полей зрения на каждом фильтре.



Рисунок. Маршрут международной экспедиции SYNTAX 2010
в Балтийском море 21–30 июля 2010 г.

Включение тимицина [6, 7] в биомассу бактерий измерялось в 10-мл сцинтиляционных флаконах (две параллельные пробы и одна контрольная, «битая» формалином в конечной концентрации 0,4%) в течение 2 ч при температуре 17,4 °С. Далее образцы фильтровали через белые мембранные 0,2 мкм фильтры («GE Water&Progress Technologies») и промывали 1 мл охлажденной в ледяной бане 5% трихлоруксусной кислоты. Для расчета продукции бактерий использовались пересчетные коэффициенты 1.1×10^{18} кл/моль тимицина [8] и 0,27 мкгС/мкм³ для оценки содержания углерода в клетках бактерий [9]. В аналогичных условиях радиоуглеродным методом в

модификации Сорокина [10] оценивалась темновая фиксация углекислоты. Значения темновой ассимиляции $^{14}\text{CO}_2$ принимали за 6% от продукции бактерий.

В период проведения исследования общая численность бактерий изменялась в диапазоне 1273–5350 тыс.кл/мл (средне 2843 ± 980 тыс.кл/мл). Биомасса бактерий варьировалась в пределах 66–457 мг/м³ (241 ± 91 мг/м³). Низкие значения этих показателей отмечались в открытых морских районах северной части Балтийского моря и Готландском бассейне и Аландском море. Заметно более высокие показатели общей численности биомассы бактерий были измерены в южной части моря, в том числе в Поморской бухте, районе трансформации вод четвертой по величине реки Одер, впадающей в Балтийское море. Здесь средняя численность бактерий достигала 4005 тыс.кл/мл, биомасса 311 мг/м³. Максимальные величины рассматриваемых показателей были измерены в западной части Финского залива.

Продукция бактерий по данным тимидинового метода изменились в диапазоне 6–65 мгС м⁻³ сут⁻¹ (35 ± 14 мгС м⁻³ сут⁻¹). Радиоуглеродный метод дал вдвое большие величины продукции бактерий, которые составляли 22–166 мгС м⁻³ сут⁻¹ (65 ± 26 мгС м⁻³ сут⁻¹). Причем наибольшие значения были определены у поверхности, а наименьшие на глубине 15 м. Подобная закономерность вертикального распределения продукции бактерий по данным радиоуглеродного метода ранее была отмечена в водах озера Байкал [11].

Выявленные количественные оценки общей численности и биомассы бактерий соответствовали мезотрофному уровню в северных районах Балтийского моря (общая численность 400–2000 тыс.кл/мл; общая биомасса 50–300 мг/м³) и эвтрофному уровню в южных и прибрежных районах моря (общая численность 2000–5000 тыс.кл/мл; общая биомасса 300–1000 мг/м³) [12]. В связи с высоким содержанием лабильной органики в мезотрофно-эвтрофных водах пелагиали Балтийского тимидиновый метод, по-видимому, дает более репрезентативные оценки продукции бактерий в летний период по сравнению с радиоуглеродным методом.

Авторы признательны сотрудникам Центра морских исследований (FEI MRC) Финского института окружающей среды (SYKE, Хельсинки) и лично д.б.н. Н.Т. Канкаапрäë за организацию исследования, к.г.-м.н. В.В. Сивкову за обеспечение участия в экспедиции из средств государственного задания ИО РАН по теме № 0149-2019-0013, д.б.н. Н.В. Пименову за возможность обработки проб из средств государственного задания ИНМИ РАН. Анализ данных проведен при поддержке государственного задания ИО РАН по теме № 0149-2019-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Azam F., Fenchel T., Field J.G. et al. The ecological role of water column microbes in the sea // Mar. Ecol. Prog. Ser. 1983. V. 10. P. 257–263.
2. Samuelsson K., Andersson A. Predation limitation in the pelagic microbial food web in an oligotrophic aquatic system // Aquat Microb Ecol. 2003. V. 30. P. 239–250.
3. Голубков С.М., Максимов А.А., Голубков М.С., Литвинчук Л.Ф. Функциональный сдвиг в экосистеме восточной части Финского залива под влиянием естественных и антропогенных факторов // Доклады академии наук. 2010. Т. 432. № 3. С. 423–425.
4. Кудрявцева Е.А., Саввичев А.С., Александров С.В. и др. Бактериопланктон Гданьского бассейна Балтийского моря // Микробиология. 2012. Т. 81. № 3. С. 377–388.
5. Methods in microbiology. Marine Microbiology / Ed.: J.H.Paul. Academic Press, 2001. V. 30. 657 p.
6. Fuhrman J., Azam F. Bacterioplankton secondary production estimates for coastal waters of British Columbia, Antarctica, and California // Appl. Environ. Microbiol. 1980. V. 39. P. 1085–1095.
7. Fuhrman J., Azam F. Thymidine incorporation as a measure of heterotrophic bacterioplankton production in marine surface waters: evaluation and field results // Mar. Biol. 1982. V. 66. P. 109–120.
8. Riemann B., Bjørnsen P.K., Newell S., Fallon R. Calculation of cell production of coastal marine bacteria based on measured incorporation of (3H)-thymidine // Limnol. Oceanogr. 1987. V. 32. P. 471–476.
9. Kuparinen J., Heinanen A. Inorganic nutrient and carbon controlled bacterioplankton growth in the Baltic Sea // Estuar. Coast. Shelf Sci. 1993. V. 37. P. 271–285.
10. Сорокин Ю.И. Продукция микрофлоры // Океанология. Биология океана. Биологическая продуктивность океана. М.: Наука, 1977. Т. 2. С. 209–233.
11. Straskraba V., Izmest'eva L.R., Maksimova E.A. et al. Primary production and microbial activity in euphotic zone of Lake Baikal (Southern basin) during late winter // Global and Planetary Change. 2005. V. 46. P. 57–73.
12. Сорокин Ю.И., Вшивцев В.С., Домников В.С. Биологическая структура вод, её изменчивость и состояние гидробионтов // Техногенное загрязнение и процессы естественного самоочищения. М.: Недра, 1996. С. 266–312.

Bacterial numbers, biomass and productivity were studied during cruise of r/v Aranda in the Baltic Sea in summer 2010. Two times differences of both a thymidine incorporation method and radiocarbon method of dark assimilations of carbonic acid for measuring bacterial production were found.

Леонов А.В.¹, Зобкова М.В.²

(¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва. E-mail: leonov@ocean.ru;

²Институт водных проблем Севера, ФИЦ «Карельский научный центр РАН», Петрозаводск, Россия)

Кинетические параметры БПК, характеризующие длительные опыты с интегральными пробами воды из центральной части Онежского озера

Leonov A.V.¹, Zobkova M.V.²

(¹Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow; ²Northern Water Problems Institute Karelian RC RAS, Petrozavodsk)

Kinetic BOD parameters characterizing long experiments with integrated water samples from central part of the Onega Lake

Ключевые слова: биохимическое потребление, константы и скорости потребления O_2 ; органическое вещество (автохтонное и аллохтонное); качество воды, Онежское озеро

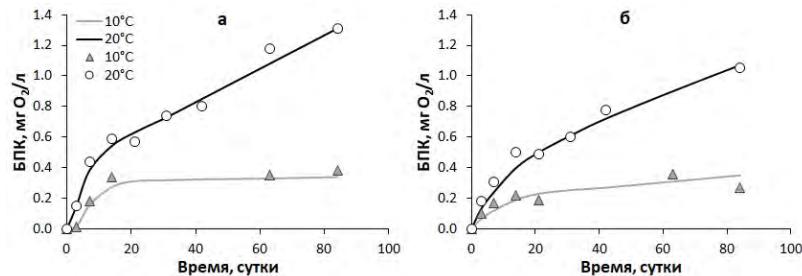
Исследовано влияние разной компоновки интегральных проб воды из разных горизонтов (поверхностный/придонный, из толщи воды от поверхности до дна, фотический/глубинный слой) на кинетику длительных БПК-экспериментов (до 84–126-и сут) с водой из центральной части Онежского озера. Всего по этому объекту поставлено в 2012–2017 гг. по 32 эксперимента одновременно при 10 и 20°C. В весенней воде кинетические параметры БПК в целом ниже, а потенциал окисления компонентов ОВ выше в сравнении с другими сезонами.

Исследования 2012–2017 гг. разнообразных по состоянию и трофическому статусу водоемов Карелии ставили своей целью получение информации по долгосрочной кинетике БПК и по содержанию компонентов органического вещества (ОВ), чтобы на основе совместных показателей характеризовать качество воды в природных водных объектах. На первом этапе этих исследований было проведено около 230-и экспериментов одновременно при 10 и 20°C с водой из более 30-и разных водоемов Карелии. Второй этап исследований был связан с обработкой всей серии экспериментов и с получением количественной информации – значений кинетических уравнений и параметров БПК. Результаты первых 2-х этапов работ с характеристикой типов БПК-кривых и используемых уравнений для их описания представлены в [1]. В настоящее время идет третий этап исследований: детальный анализ значений и изменений кинетических параметров БПК и концентраций ОВ в исследованных водоемах Карелии.

Выделены факторы, которые могут влиять на кинетику БПК: характеристики исследуемого водоема, сезон отбора проб воды, условия компоновки интегральной пробы воды, температура хранения проб воды.

В этом сообщении представлены некоторые результаты исследования кинетики БПК с водой из Онежского озера, центральная часть которого сохранила высокое качество водных ресурсов.

На рис. 1 показано развитие БПК при 10 и 20°C в воде из поверхностного (0.5 м) и придонного (56 м) горизонтов с описанием кинетики процесса соответственно уравнениями AL- и EL-типов. Это основное отличие в особенностях развития БПК. При разных температурах в воде из 0.5 м и 56 м выявлены небольшие отличия в значениях некоторых кинетических параметров I-й стадии: в частности, при 20 и 10°C в воде из 0.5 м значения константы скорости (w_1) (по А-типу) составляли 0.418 и 0.390 (средняя 0.404) $\text{л} \times \text{мг}^{-1} \times \text{сут}^{-1}$, а из 56 м – значения k_1 (по Е-типу) – 0.102 и 0.118 сут^{-1} . При 20°C значения предельного БПК I-й стадии $[O_2]^l$ в этих водах составили 0.40 и 0.37 (среднее 0.39) $\text{мг O}_2/\text{л}$, а при 10°C – 0.22 и 0.20 (0.21) $\text{мг O}_2/\text{л}$.



$$(a) 20^\circ\text{C (AL)}: \text{БПК} = 0.0836(e^{0.418t} - 1) / (1 + 0.209 \cdot e^{0.418t}) + 0.0108 t$$

$$10^\circ\text{C (AL)}: \text{БПК} = 0.00438(e^{0.390t} - 1) / (1 + 0.0199 \cdot e^{0.390t}) + 0.00207 t$$

$$(b) 20^\circ\text{C (EL)}: \text{БПК} = 0.37(1 - e^{-0.102t}) + 0.00833 t$$

$$10^\circ\text{C (EL)}: \text{БПК} = 0.20(1 - e^{-0.118t}) + 0.00175 t$$

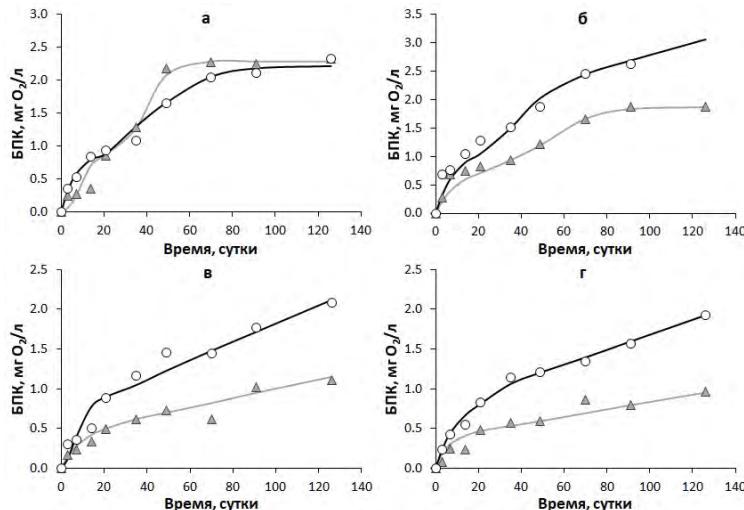
Рисунок 1. Сравнение расчетных кривых и экспериментальных данных по БПК при 10 и 20°C в опытах с водой из центральной части Онежского озера, отобранный весной 2012 г.: (а) – поверхностный горизонт; (б) – придонный горизонт; (под рисунками – уравнения для разных БПК-кривых) (на рис. 1б и 2 использованы такие же обозначения, как на рис. 1а)

При 20 °C на I-й стадии фиксировались большие скорости БПК (v_1) (по Е-типу) – в воде из придонного горизонта v_1 составила 0.038 $\text{мг O}_2/(\text{л} \times \text{сут})$, а в воде из 0.5 м (по А-типу) – 0.014 $\text{мг O}_2/(\text{л} \times \text{сут})$. Иная ситуация наблюдалась для L-стадии: в воде из 0.5 м скорость БПК была выше, чем в воде с 56 м. При этом соотношения скоростей в воде с разных горизонтов отличались мало, и в воде при 20 °C они выше в 1.3–1.2 раза, чем при 10°C.

Отличия в типах БПК-кривых и в значениях скоростных параметров БПК – основание для предположения о наличии в воде (поверхностной и

придонной) из Онежского озера разных по свойствам компонентов ОВ, которые окисляются на разных стадиях процесса БПК.

В 2013 г. кинетика БПК изучалась с интегральными пробами воды в разные сезоны. Зимняя, летняя и осенняя пробы составлялась водой из трех горизонтов – с 0.5 м, из промежуточного (24–33 м) и придонного (57–63 м) слоев, а весенняя – только из горизонта 1 м. Развитие БПК в зимней воде воспроизведено при 20 и 10°C уравнениями EA- и AA-типа, в весеннеей воде – EAL- и EA-типа, в летней воде – AL- и EL-типа, и в осеннеей воде – EAL- и EL-типа соответственно. Существенные отличия типов кривых БПК при 20 и 10°C обнаружены в экспериментах с зимней и весеннеей водой и сходные по формам БПК-кривые – в летней и осеннеей воде (рис. 2).



$$\text{(а) } 20^\circ\text{C (EA): } \text{БПК} = 0.94(1 - e^{-0.138t}) + 0.0381(e^{0.0778t} - 1) / (1 + 0.0298 \cdot e^{0.0778t})$$

$$10^\circ\text{C (AA): } \text{БПК} = 0.0451(e^{0.315t} - 1) / (1 + 0.0501 \cdot e^{0.315t}) + 1.018 \cdot 10^{-4} (e^{0.244t} - 1) /$$

$$(1 + 7.345 \cdot 10^{-5} e^{0.244t})$$

$$\text{(б) } 20^\circ\text{C (AL): } \text{БПК} = 0.0608(e^{0.352t} - 1) / (1 + 0.0912 e^{0.352t}) + 0.0115 t$$

$$10^\circ\text{C (EL): } \text{БПК} = 0.41(1 - e^{-0.125t}) + 0.0059 t$$

$$\text{(б) } 20^\circ\text{C (EAL): } \text{БПК} = 0.89(1 - e^{-0.130t}) + 2.72 \cdot 10^{-3} (e^{0.139t} - 1) / (1 + 0.00328 \cdot e^{0.139t})$$

$$+ 0.0106 t$$

$$10^\circ\text{C (EA): } \text{БПК} = 0.83(1 - e^{-0.0931t}) + 0.00636(e^{0.0929t} - 1) / (1 + 0.00612 \cdot e^{0.0929t})$$

$$\text{(г) } 20^\circ\text{C (EAL): } \text{БПК} = 0.65(1 - e^{-0.129t}) + 4.73 \cdot 10^{-6} (e^{0.367t} - 1) / (1 + 5.03 \cdot 10^{-5} e^{0.367t})$$

$$+ 0.00935 t$$

$$10^\circ\text{C (EL): } \text{БПК} = 0.373(1 - e^{-0.203t}) + 0.00457 t$$

Рисунок 2. Сравнение расчетных кривых и экспериментальных данных по БПК при 10 и 20°C в опытах с водой Онежского озера, 2013 г. разные сезоны: (а) – зима; (б) – весна, (в) – лето; (г) – осень; (под рисунками – уравнения для разных БПК-кривых).

В зимней и весеннеей воде при 10 и 20°C на I-й стадии (по Е-типу) очень близки значения $[O_2]'$ (в диапазоне 0.83–0.94 мг O₂/л), а в летней и осеннеей они близки отдельно при 10°C (0.410 и 0.373 мг O₂/л) и 20°C (0.667 и 0.650 мг O₂/л). Близкие значения констант скорости БПК k получены при 20°C зимой, весной и осенью (среднее 0.132 сут⁻¹), а при 10°C – в периоды открытой воды (среднее k = 0.140 сут⁻¹). Средняя для зимней и весеннеей воды скорость v_1 при 20°C составила 0.123 мг O₂/(л×сут), а для весеннеей, летней и осеннеей воды при 10°C – 0.0681 мг O₂/(л×сут). Близкие скорости на I-й стадии БПК при 20 и 10°C отмечены только в осеннеей воде (соответственно 0.0839 и 0.0757, средняя 0.0798 мг O₂/(л×сут)).

Развитие II-й стадии БПК по А-типу отмечено при 10 и 20°C в зимней и весеннеей воде, а в осеннеей воде – только при 20°C. При этом значения $[O_2]''$ при 10°C в зимней и весеннеей воде выше, чем при 20°C. Осеню в воде при 20°C значение $[O_2]''$ составляло 0.094 мг O₂/л, и оно существенно ниже среднего значения $[O_2]''$ для зимней и весеннеей воды при той же температуре (1.06 мг O₂/л).

Скорости БПК на линейной стадии, ω_s , при 20°C близки в весеннеей, летней и осеннеей воде – соответственно 0.0106, 0.0115 и 0.0094 (средняя 0.0105) мг O₂/(л×сут)). В летней и осеннеей воде при 10°C скорости БПК на L-стадии одного порядка – 0.0059 и 0.0046 мг O₂/(л×сут). Зимой при 10 и 20°C и весной при 10°C при наличии в воде растворенного O₂ не происходит его потребления на линейной стадии после 49–70-и сут. Можно предположить, что в зимней воде (смесь проб воды с 1 м, 24–33 м и 57–63 м) содержатся компоненты ОВ, которые в условиях долгосрочного опыта не окисляются при 10 и 20°C, а в весеннеей воде (с горизонта 1 м) – при 10°C. Однако при 20°C окисление в весеннеей воде в долгосрочных опытах имеет место. Факты с подобными случаями требуется исследовать.

Для долгосрочного изучения кинетики БПК в разные сезоны года рекомендовано использовать интегральные пробы воды, отбираемые из разных горизонтов фотического слоя, обеспечивающие достаточно полную оценку развития БПК в исследуемой озерной воде высокого качества.

Данные экспериментов весной 2014 г. с водой, отбираемой из фотического и глубинных слоев, показывают, что значения кинетических параметров I-й и линейной стадий БПК (k , $[O_2]'$, v_1 и ω_s) в воде фотического слоя были при 20°C выше (соответственно в 1.5, 1.8, 2.7 и 1.2 раза) в сравнении со значениями параметров БПК в воде из глубинного слоя. При 10°C превышения значений параметров БПК в фотическом слое сохраняется.

Сравнение параметров БПК показывает, что в воде поверхностного слоя развитие БПК активнее осуществляется при 20 и 10°C в экспериментах с водой, отбираемой осенью. Об этом свидетельствуют превышения параметров скорости БПК: при 20°C они выше в осеннеей воде для I-й стадии на два порядка и на L-стадии в 1.5 раза в сравнении со значениями параметров, оцененными в весеннеей воде. При 10°C – эти превышения составляют соответственно 1.9 и 1.8 раз.

Средние значения большинства показателей БПК и органического вещества (ОВ) в воде из центральной части озера для зимнего, летнего и осеннеого периодов оказались выше в сравнении со значениями для весеннего периода. Исключение составляет параметр $\Delta ХПК$ (разность между измеренными значениями в начале эксперимента и через 126 сут, $ХПК_0 - ХПК_{126}$). Эта разность определяет потенциал окисления компонентов ОВ, и она в зимней, летней и осеннеой воде равна соответственно 3.5, 3.1 и 1.9 мг О/л, а в весенней воде – 5.3 мг О/л. Это означает, что потенциал окисления компонентов ОВ в весенней воде в 1.5–2.8 раза выше в сравнении с другими сезонами. Именно с этим связаны и пониженные средние показатели ОВ и БПК для весеннего сезона в сравнении с другими сезонами.

Анализ повышенных и пониженных значений показателей БПК и ОВ в весенней воде показал, что значения указанных показателей определяются не только особенностями отбора проб воды для последующих экспериментов, но также и конкретной датой отбора проб воды в указанный сезон. При анализе изменения показателей БПК и ОВ установлено, что:

- в период (3–8.VI) повышенные значения БПК на линейном участке могут быть обнаружены в пробах воды, отбираемых по разным вариантам отбора, а повышенные значения показателей ОВ фиксируются только в придонном слое воды;

- в период (12–18.VI) повышенные значения показателей БПК и ОВ фиксируются в пробах из поверхностного (1 м) и фотического слоя, а под фотическим слоем – отмечены только повышенные значения потребления O_2 на линейном участке развития БПК.

Кинетические параметры БПК для разных сезонов сейчас характеризуют воды высокого качества в центре Онежского озера. Данные о кинетике БПК в разнотипных водоемах Карелии в дальнейшем обеспечат понимание роли процессов окисления ОВ в формировании качества воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леонов А.В., Зобкова М.В. Общая характеристика развития БПК в длительных экспериментах с водой из водоемов Карелии // Труды Карельского НЦ РАН. 2019. № 3. С. 61–79.

The influence of different arrangement of integrated water samples from different horizons (surface and bottom, from different depths, photic and deep layers) on the kinetics of long-term BOD experiments (up to 84–126 days) with water from the Central part of the Onego Lake has been studied. Total amount of carried out experiments in 2012–2017 with water samples from the Onega Lake is 32 (simultaneously at 10 and 20°C). In spring water, the kinetic parameters of the BOD were generally lower, but the oxidation potential of the organic matter components was higher in comparison with other seasons.

Литвиненко И.В.^{1, 2}, Куршева А.В.¹, Петрова В.И.¹, Батова Г.И.¹, Моргунова И.П.¹, Гусев Е.А.¹

(¹ФГБУ «ВНИИОкеангеология», г. Санкт-Петербург, e-mail: ivanlitvinenko@mail.ru;
²СПбГУ, Институт Наук о Земле, г. Санкт-Петербург)

Углеводородные молекулярные маркеры в донных отложениях северо-восточной части Карского моря

Litvinenko I.V.^{1, 2}, Kursheva A.V.¹, Petrova V.I.¹, Batova G.I.¹,
Morgunova I.P.¹, Gusev E.A.¹

(¹FSBI “VNIIOkeangeologia”, Saint-Petersburg; ²SPbSU, Institute of Earth Sciences, Saint-Petersburg)

Hydrocarbon molecular markers in the bottom sediments of the northeastern part of the Kara Sea

Ключевые слова: молекулярные маркеры, донные отложения, Карское море

В работе рассматривается состав органического вещества донных отложений, собранных по скрещивающимся профилям в северо-восточной части Карского моря, и состав молекулярных маркеров (н-алканы, изопреноиды, цикланы, терпаны и полициклические ароматические УВ) в качестве индикаторов, происхождение осадочного материала и процессов осадконакопления.

В ходе подготовки материалов с целью регионального геологического картирования на акватории Карского моря (2017 г.) было проведено комплексное изучение голоцен-четвертичных отложений на меридиональном и широтном профилях вдоль и вкрест жёлоба Воронина. Экспедиционные работы на внешней части шельфа были проведены «ВНИИОкеангеология» на НИС «Профессор Молчанов». Проводилось сейсмоакустическое профилирование и донный пробоотбор с помощью бокскорера и грунтовой трубки длиной 3 м.

Аналитическая процедура изучения органической составляющей донных осадков включала: соклетную экстракцию битумоидов, определение их группового состава, хроматографическое фракционирование с выделением суммы метано-нафтеноевой и ароматической фракций УВ, ГХ-МС анализ (Agilent 6850/5973) н-алканов, циклических и полиароматических углеводородов.

Для западно-арктического шельфа в целом вещественный состав донных отложений определяется, преимущественно, геологическим строением и литолого-петрографическим составом пород, слагающих побережье, дно и острова бассейна [1, 2, 3]. Гидрологический режим Карского моря характеризуется высоким речным стоком, проникновением холодных вод из Арктического бассейна и моря Лаптевых, а также поступлением

теплых Атлантических вод из Баренцева моря. Наличие на разных участках данной акватории глубоководных желобов и мелководных морфологически различающихся подводных равнин создают различия в условиях осадкообразования.



Рисунок 1. Карта-схема расположения станций пробоотбора.

Донные осадки, отобранные на широтном и меридиональном профилях в северо-восточной части Карского моря, вблизи о. Комсомолец, представлены голоцен-четвертичными отложениями преимущественно алевропелитового состава. Поверхностные горизонты содержали примеси гравия, песка и миктита, что указывает на участие в процессе их формирования продуктов размыва и переотложения близлежащей суши и морского дна, а также ледового разноса [4]. Это нашло отражение в вариациях органо-геохимических характеристик, свидетельствующих о смешанном составе РОВ, источники и условия диагенетического преобразования которого весьма многообразны. Содержание Сорг в осадках варьирует от 0.47 до 1.70%, битумоидов 0.008–0.03%, гуминовых кислот – 0.01–0.43%, углеводородов – 0.002–0.01%, соотношение Me-Nf/Ar – 1.2–4.8.

В целом, изученные отложения характеризуются невысоким содержанием органического углерода (Сорг <2%). Основным растворимым

компонентом в групповом составе РОВ являются гуминовые кислоты, что характерно для осадочных отложений, содержащих РОВ преимущественно гумусового состава и не достигшего стадии протокатагенеза. Содержание углеводородов (УВ) низкое в поверхностных осадках (0.003) и несколько возрастает по мере погружения (до 0.010%), состав УВ преимущественно метано-нафтеновый (до 82.6%), однако в ряде проб доля ароматической фракции составляет 46.2%. При этом величины ОOB достигают 97.8%, что вероятно связано с влиянием на состав отложений ОВ постдиагенетического уровня трансформации, поступившего в осадки в результате размыва и переотложения догооценовых осадочных образований.

Изучение углеводородных маркеров показало, что в составе н-алканов высокомолекулярные гомологи, генетически связанные с наземной растительностью преобладают над гидробионтными низкомолекулярными ($C_{17-19}/C_{27-31} \sim 0.25$). При этом характер распределения является единообразным для всех изученных осадков, что свидетельствует о генетической общности ОВ.

Сравнительные содержания изопреноидов (Pr/Phy) и их соотношения с линейными гомологами свидетельствуют, что наряду со сходным, преимущественно гумусовым генезисом исходного органического материала, фациальные условия его формирования и уровень трансформации заметно отличаются. Эти различия находят отражение в широких вариациях значений коэффициентов нечетности ($CPI = 1,75-2,80$) и изопреноидных коэффициентов (Кизо = 0,52 – 3, 43).

Полученные, результаты позволяют предположить, что формирование изученных донных осадков проходило за счет эродированных палеогеновых отложений вследствие трансгрессивно-регressiveвных этапов развития западного сектора арктического шельфа [4]. Важнейшим сопутствующим трансгрессии явлением были процессы термоабразии. В регressiveвную fazu развития здесь неоднократно происходила смена прибрежно-морского осадконакопления континентальным. Особое влияние как на рельефообразующий, так и на литодинамический фактор оказало развитие криолитозоны, существовавшей на протяжении всего позднего кайнозоя как на субаэральных, так и на субаквальных этапах. Роль ледниковых покровов состояла в длительной консервации рельефа и осадков. Это и определило, очевидно, сохранность состава РОВ эоценовых отложений в ходе процессов денудации и переотложения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биогеохимия органического вещества арктических морей / Под ред. Грамберга И.С., Романкевича Е.А. М.: Наука, 1982. 240 с.
2. Органическое вещество донных отложений полярных зон Мирового

- океана / Под ред. Данюшевской А.И. Л.: Недра, 1990. 280 с.
- 3. Романкевич Е.А., Ветров А.А. Цикл углерода в арктических морях России. М.: Наука, 2001. 302 с.
 - 4. Polyak L., Niessen F., Gataullin V., Gainanov V. The eastern extent of the Barents–Kara ice sheet during the Last Glacial Maximum based on seismic-reflection data from the eastern Kara Sea // Polar Research. 2008. V. 27. P. 162–174.

The work is considered the composition of organic matter of the bottom sediments collected from crossing profiles in the northeastern part of the Kara Sea and the composition of molecular markers (n-alkanes, isoprenoids, cyclanes, terpanes and polycyclic aromatic HCs), as indicators of the origin of sedimentary material and sedimentation processes.

Мыслина М.А., Вареник А.В.

(Морской гидрофизический институт РАН, г. Севастополь, e-mail: 569455@mail.ru)

Соотношение биогенных элементов в атмосферных

осадках г. Севастополя и их влияние на экосистему

Севастопольской бухты

Myslina M.A., Varenik A.V.

(Marine Hydrophysical Institute, RAS, Sevastopol)

The ratio of nutrients in the atmospheric precipitations in

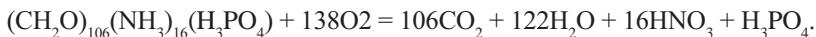
Sevastopol and their impact on the ecosystem

Ключевые слова: биогенные элементы, атмосферные осадки, соотношение Редфилда, Севастопольская бухта.

Рассмотрено поступление биогенных элементов (неорганический азот, неорганический фосфор, кремний) с атмосферными осадками на акваторию Севастопольской бухты в 2017–2018 гг., изучено их соотношение. Сделано предположение о том, что осадки могут влиять на гидрохимические и первично-продукционные характеристики поверхностного слоя вод бухты.

Севастопольская бухта относится к числу морских акваторий, подверженных постоянному антропогенному и техногенному воздействию [1], так как бухта является градообразующим элементом и служит базой военно-морского флота. На изменение гидрохимической структуры вод могут оказывать речные и терригенные стоки, а также атмосферные осадки, которые привносят значительное количество биогенных элементов в бухту и могут менять их соотношение.

В XX веке при изучении изменений концентрации биогенных элементов было установлено [2], что процесс минерализации органического вещества, который приводит к образованию растворенных неорганических фосфатов и нитратов, происходит в соответствии со стехиометрической моделью Редфилда-Ричардса:



Исходя из этого уравнения соотношение между углеродом, азотом и фосфором постоянно и составляет в молярной форме 106:16:1 и известно как соотношение Редфилда [3]. Постоянство соотношения N:P свидетельствует о том, что эти элементы усваиваются планктоном в отношении значений их концентрации в морской воде, а после минерализации остатков они переходят в морскую воду в том же соотношении [2]. Среди других биогенных элементов некоторым микроорганизмам, таким, как диатомовые водоросли,

необходима для существования и кремниевая кислота, чтобы создать биогенный кварц для их клеточных стенок. В результате было предложено соотношение биогенных элементов для диатомовых водорослей: C:Si:N:P = 106:15:16:1 [4].

Ранее было показано, что атмосферные осадки являются существенным источником поступления биогенных элементов в морские экосистемы и могут оказывать влияние на состояние экосистемы [5].

Цель данной работы – определить величину поступления биогенных элементов (неорганический азот, неорганический фосфор и кремний) с атмосферными осадками, их соотношение, а также выявить возможное влияние на равновесие экосистемы Севастопольской бухты.

Методы и материалы

Для определения величин поступления биогенных элементов с атмосферными осадками в г. Севастополе в 2017 – 2018 гг. проводился отбор проб атмосферных осадков на Морской гидрометеорологической станции (МГС) «Севастополь», расположенной на Павловском мысу. (рис. 1). Отбор проб, а также регистрация метеоусловий, при которых выпадали осадки, осуществлялись сотрудниками МГС.

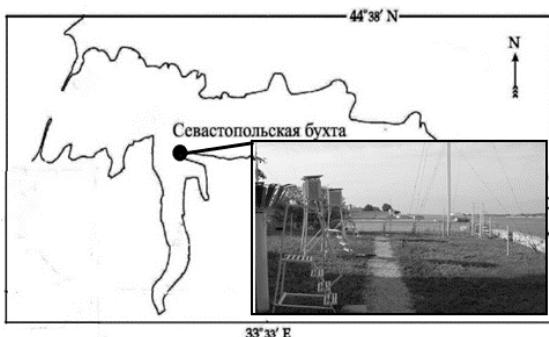


Рисунок 1. Станция отбора проб атмосферных осадков МГС Севастополь

Пробы атмосферных осадков отбирались в закрытый осадкохранилище, который открывался на период выпадения осадков, в результате чего было исключено попадание в пробу посторонних веществ в перерывах между выпадением осадков. Химический анализ проб был осуществлен стандартными методами гидрохимического анализа [6].

Для оценки соотношения изучаемых биогенных элементов в морской воде в точке отбора проб атмосферных осадков также отбирались пробы с поверхностного слоя Севастопольской бухты.

За исследуемый период было отобрано и проанализировано 175 проб атмосферных осадков на содержание в них неорганического азота

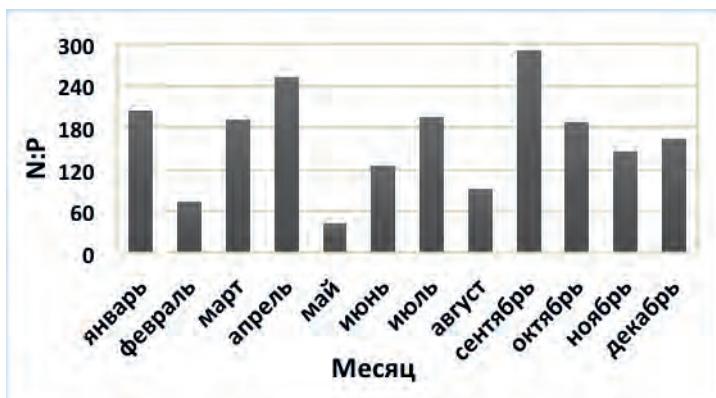
(аммонийный, нитратный и нитритный азот), неорганического фосфора и кремния (табл. 1).

Таблица 1. Концентрации биогенных элементов в атмосферных осадках в г. Севастополе в 2017–2018 гг.

Биогенный элемент	Максимальная, мкмоль/л	Минимальная, мкмоль/л	Средневзвешенная, мкмоль/дм ³
Неорганический азот	427,4	20,5	70,2
Неорганический фосфор	18,2	0,1	0,5
Кремний	34,5	0,0	1,5

Соотношение N:P:Si в атмосферных осадках в 2017 г. составило 111:1:2,8, в 2018 г. – 93:1:2,5, что значительно превышало величину соотношения Редфилда для морских экосистем [3]. При этом соотношение N:P:Si для вод Севастопольской бухты в районе Павловского мыса в поверхностном слое в 2017 г. составило 75:1:46, в 2018 г. – 337:1:434, что также превышает величину соотношения Редфилда. Такое высокое соотношение в 2018 г. было вследствие низкого содержания неорганического фосфора в поверхностном слое вод бухты.

Было определено, что во внутригодовом распределении соотношения N:P (рис. 2,а) в атмосферных осадках четкий сезонный ход не наблюдался, однако в соотношении Si:P (рис.2,б) наблюдалось два пика (март- апрель и сентябрь-октябрь), примерно равных по величине.



a)

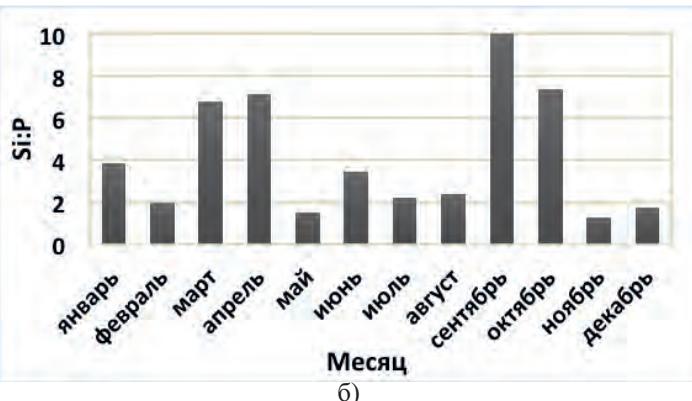


Рисунок 2. Среднее соотношение содержания N:P (а) и Si:P (б) в атмосферных осадках в 2017–2018 гг.

При рассмотрении сезонного соотношения биогенных элементов (N:P) в атмосферных осадках было определено, что в 2017 г. содержание неорганического азота в зимний период (158:1), было в 2 раза выше, чем в 2018 г. (68:1). При этом в летний период наблюдается обратная ситуация, а именно, в 2017 это соотношение составило 69:1 г., в 2018 г. – 137:1. В весенний и осенний периоды соотношение Редфилда в атмосферных осадках в исследуемые годы практически не отличалось.

Таким образом, в ходе работы было определено поступление биогенных элементов (неорганического азота, неорганического фосфора и кремния) с атмосферными осадками в г. Севастополь, а также максимальные, минимальные и средневзвешенные значения концентраций этих элементов.

При анализе соотношения Редфилда в атмосферных осадках в исследуемый период было определено, что соотношение N:P:Si в атмосферных осадках в 2018 г. было несколько выше, чем в 2017 г.

Выявлено, что во внутригодовом распределении соотношения N:P в атмосферных осадках четкий сезонный ход не наблюдался, при этом в соотношении Si:P наблюдалось два пика весной и осенью, примерно равных по величине.

Показано, что соотношение Редфилда в атмосферных осадках значительно отличается от классического соотношения для морских вод в сторону увеличения роли азота и уменьшения роли кремния. Сделан вывод о том, что в условиях недостатка неорганического фосфора в поверхностном слое вод Севастопольской бухты поступление атмосферных осадков, поставляющих дополнительное количество неорганического азота, может привести к тому, что именно неорганический фосфор может стать лимитирующим биогенным элементом для развития фитопланктона.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ФГБУН МГИ РАН № 0827-2019-0004 и при поддержке проекта № 19-05-00140 А «Воздействие пылевого переноса на баланс биогенных веществ и биохимические характеристики Черного моря».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Совга Е.Е., Мезенцева И.В., Хмара Т.В., Слепчук К.А. О перспективах и возможностях оценки самоочистительной способности акватории Севастопольской бухты // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. 2014. Вып. 28. С. 153–164.
2. Хмельницкая О.К. Основные гидрохимические характеристики промежуточных и глубинных водных масс Северной Атлантики // Вестник Московского университета: география. Серия 5. 2011. Вып.6. С. 60–66.
3. Redfield A.C. On the proportions of organic derivatives in sea water and their relation to the composition of plankton // James Johnstone Memorial Volume. Liverpool: University Press, 1934. P. 176–192.
4. Richards F. A. Dissolved Silicate and Related Properties of Some Western North Atlantic and Caribbean Waters // J. Mar. Res. 1958. V. 17. № 2. P. 445–465.
5. Вареник А.В., Козловская О.Н., Симонова Ю.В. Оценка поступления биогенных элементов с атмосферными выпадениями в районе Южного берега Крыма (Кацивели) в 2010–2015 годах // Морской гидрофизический журнал. 2016. № 5 (191). С. 65–75.
6. Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового океана / Под ред. В.В. Сапожникова. М.: Изд-во ВНИРО, 2003.

The input on nutrients (inorganic nitrogen, inorganic phosphorus, silicon) with the atmospheric precipitations on the surface layer of the Sevastopol bay in 2017–2018 and their ratio is considered. It is assumed that the atmospheric precipitations may influence the hydrochemical and primary-production characteristics of the surface layer of the Sevastopol bay.

Нурлибаева А.С., Подрезова Н.А.

(Российский государственный гидрометеорологический университет, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: nurlibaeva.lina@yandex.ru)

Распределение и анализ гидрологических и гидрохимических характеристик в проливе Бьеркезунд за август 2018 г.

Nurlibaeva A.S., Podrezova N.A.

(Russian state hydrometeorological university, Saint-Petersburg)

Distribution and analysis of hydrological and hydrochemical characteristics in the Bjerkesund Strait during August 2018

Ключевые слова: Балтийское море, Финский залив, пролив Бьеркезунд, температура, солёность, фосфаты

Более 60 станций было выполнено в рамках учебной практики студентов океанологов 2 курса Российского Государственного Гидрометеорологического Университета, проходившей в августе 2018 года, целью которой было проведение мониторинга качества вод в заливе Бьеркезунд (Финский залив Балтийского моря). Результаты представлены в статье.

Пролив Бьеркезунд находится в Финском заливе Балтийского моря, расположен между материком с полуостровом Киперорт и Березовыми островами.

Более 60 станций было выполнено в рамках учебной практики студентов океанологов 2 курса Российского Государственного Гидрометеорологического Университета, проходившей в августе 2018 года, целью которой было проведение мониторинга качества вод в заливе Бьеркезунд. В результате были получены гидрологические и гидрохимические данные, которые послужили основным материалом для проводимого анализа. Автор провел систематизацию, анализ и обработку полученные данные. В частности, было зарегистрировано распределение температуры и солености с глубиной, а также распределение фосфатов на горизонтах 0 и 10 м. Определение фосфатов было выполнено методом Морфи-Райли. Чувствительность метода 2,5 мкг/л, средняя относительная ошибка $\pm 1,1\%$.

Распределение температуры на поверхности (рис. 1а) изменяется в пределах 18–20°C. Максимальные значения температуры в 20°C наблюдаются в юго-восточной части пролива. В это же время на глубине 10 м (рис. 1б) наблюдаются большие изменения. Можно отметить 2 области с понижением температуры до 15°C в центральной и юго-восточной частях. В других областях пролива температура не выходит за пределы 18,5–19,0 °C.

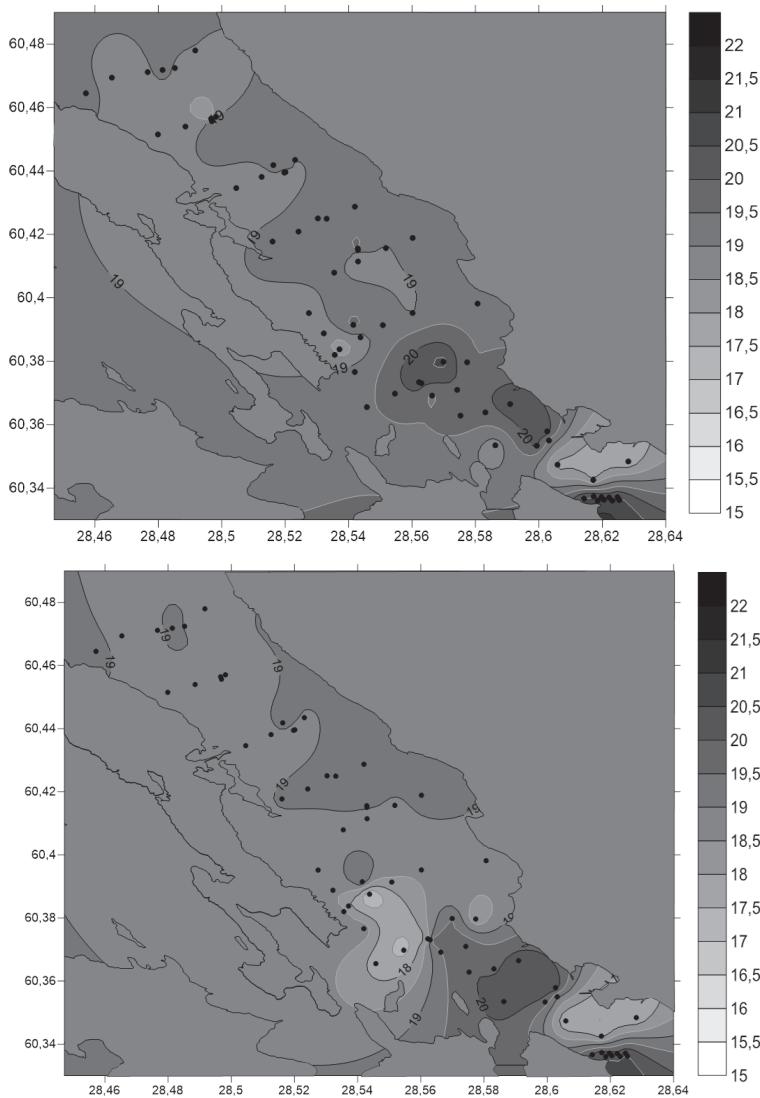


Рисунок 1. Распределение температуры на горизонтах 0 м (а) и 10 м (б)

Распределение солености на горизонте 0 м (рис. 2а) варьирует от 1 до 4‰, в это же время на горизонте 10 м (рис. 2б) – 3–5‰. На поверхности отмечаются две области повышенной солености до 4‰ – юго-восточная и западная части пролива. На глубине 10 м в юго-восточной части пролива также отмечается область повышенной солености до 5‰.

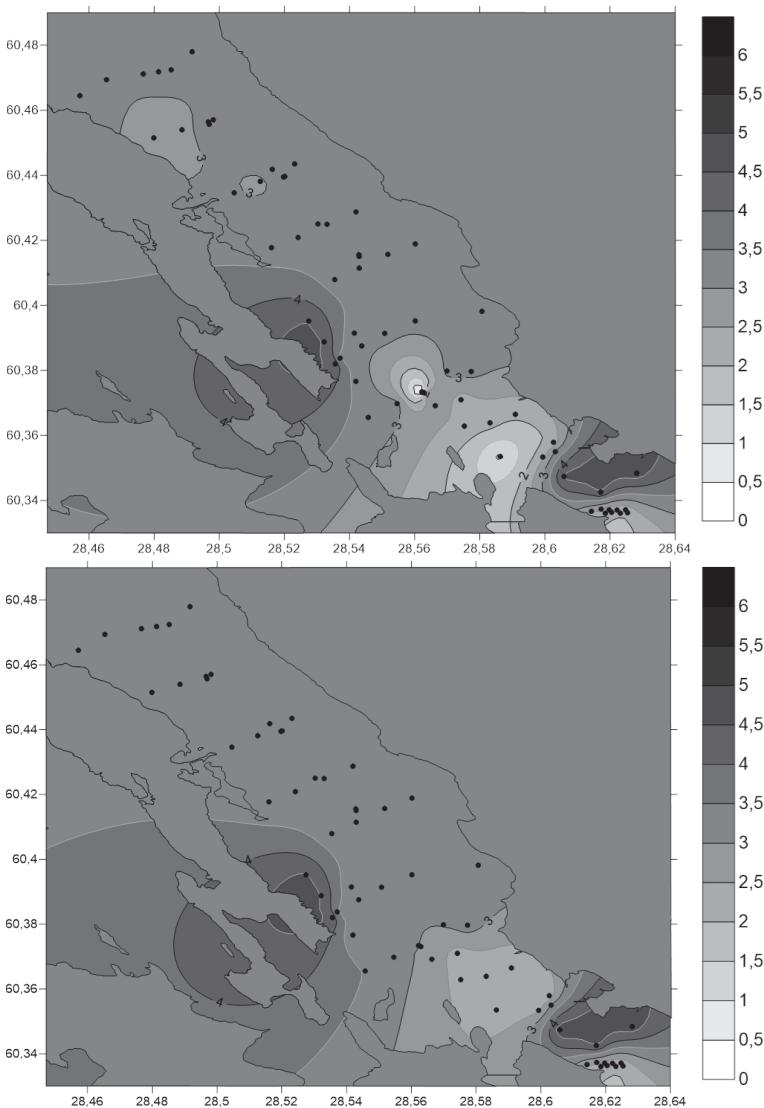


Рисунок 2. Распределение солености на горизонтах 0 м (а) и 10 м (б)

В распределении фосфатов можно также отметить юго-восточную область и на поверхности (рис. 3а), и на горизонте 10 м (рис. 3б), где наблюдается наибольшая концентрация фосфатов – 21 мкг/л. В других частях пролива, на этих же горизонтах, концентрация составляет около 10 мкг/л. Повышенная концентрация фосфатов в этом районе объясняется сточными водами города Приморск.

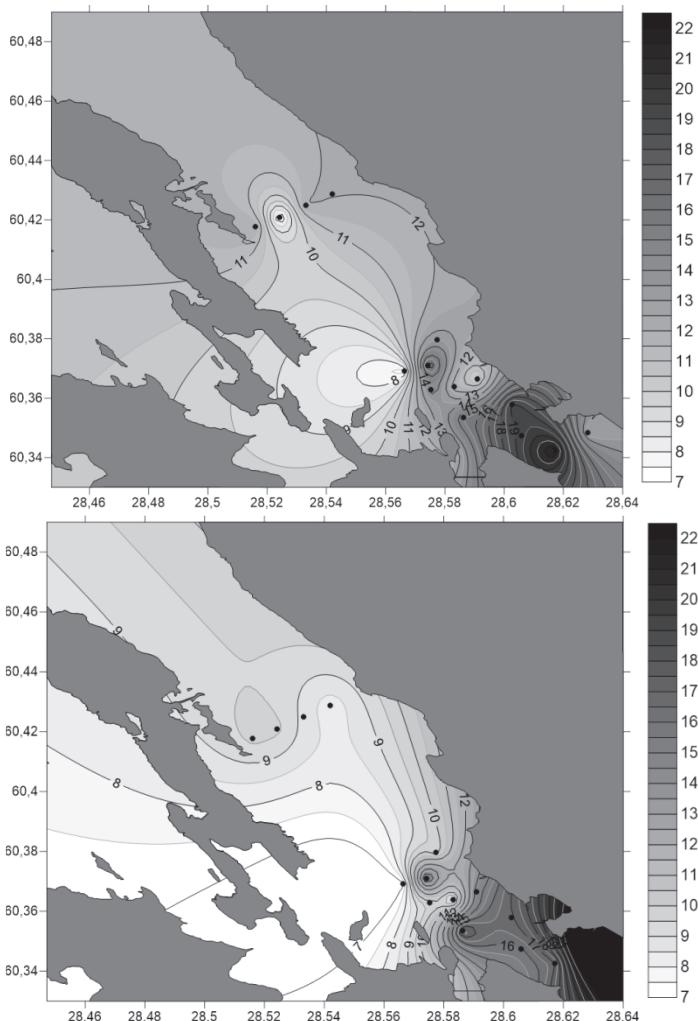


Рисунок 3. Распределение фосфатов на горизонтах 0 м (а) и 10 м (б)

More than 60 stations were performed in the framework of the training practice of second-year students of oceanologists of the Russian State Hydrometeorological University, held in August 2018, the purpose of which was to conduct monitoring of water quality in the Strait of Bjerke (the Gulf of Finland of the Baltic Sea). The results are presented in the article.

Овдина Е.А., Страховенко В.Д., Малов Г.И.,

Солотчина Э.П., Букреева Л.Н.

(Институт геологии и минералогии им В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: ovdina@igm.nsc.ru)

**Характеристика аутигенных высокомагнезиальных
карбонатов кальцит-доломитового ряда в донных
отложениях малых озер Кулундинской равнины**

**Ovdina E.A., Strakhovenko V.D., Malov G.I., Solotchina E.P.,
Bukreeva L.N.**

(Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy
of Sciences)

**High-magnesian autogenic carbonates of calcite-dolomite series
characteristics in bottom sediments of Kulunda plain small
lakes**

Ключевые слова: высокомагнезиальные карбонаты кальцит-доломитового ряда,
малые озера, донные отложения

На границе раздела сред вода-донные отложения в малых озерах Кулундинской равнины формируются хемогенные и биохемогенные высокомагнезиальные карбонаты кальцит-доломитового ряда. Вариации в составах карбонатов, в свою очередь, имеют корреляцию со значениями общей минерализации, pH и состава вод.

Кулундинская равнина находится в южной части Обь-Иртышского междуречья (юг Западной Сибири), на севере имеет пологую границу с Барабинской низменностью, на северо-востоке непродолжительную границу с Приобской равниной, восточная граница пролегает вдоль Приобского плато и юго-запад-западная граница идет вдоль Прииртышской равнины. На Кулундинской равнине продолжается гравийный рельеф Барабинской низменности, определяющий перераспределение влаги на территории: поверхность осложнена строго параллельными, северо-восточного профилями, чередующимися гравийными и лощинами, в которых расположены многочисленные мелкие и крупные озера, болота и суходолы. Вследствие такого устройства ландшафта происходит местное перераспределение влаги и легкорастворимых солей: их переток с гравийных в межгравийное пространство. Почвообразующие породы представлены аллювиальными и озерно-аллювиальными четвертичными отложениями песчаного, супесчаного и глинисто-иловатого состава [1; 2].

Полевые работы проводились в составе комплексной экспедиции ИГМ СО РАН и ИВЭП СО РАН в 2015 и 2017г. Донные отложения отбирали с катамарана цилиндрическим пробоотборником с вакуумным затвором

конструкции НПО «Тайфун» (диаметр 82 мм, длина 110 см). Керн донных отложений опробовался поинтервально с шагом 3-5 см. Переменные физико-химические параметры фиксировались *in situ* (pH, Eh, TDS), а также пробы донного осадка сразу взвешивались для дальнейшего расчета влажности.

Исследования химического состава проб проходили в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН и в Лаборатории геохимии благородных и редких элементов ИГМ СО РАН. Методом атомной абсорбции (спектрометр Solaar M6 фирмы Thermo Electron, Англия, снабженный зеемановским и дейтериевым корректором фона) определен макро- и микроэлементный состав; рентгеноспектральным флуоресцентным анализом (спектрометр ARL-9900-XP фирмы ARL (Applied Research Laboratories, США) – макроэлементный состав. Изучение морфологии, фазового и химического состава образцов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3, снабженного энергетическим спектрометром “OXFORD”.

Методом рентгеновской дифрактометрии (XRD) – минеральный состав на дифрактометре ARLX'TRA (излучение CuK α). Дифференциальная диагностика низкотемпературных карбонатов кальцит-доломитового ряда представляет определенные трудности из-за их высокой дисперсности (размеры кристаллитов <10 мкм). XRD-анализ проводили по наиболее интенсивным у тригональных карбонатов отражениям $hkl = 104$ в области углов 28–32° 2 Θ CuK α . Значения межплоскостных расстояний d104 располагаются в интервале от 3.036 Å (кальцит) до 2.887 Å (стехиометрический доломит) и служат мерой магнезиальности карбоната. По величине d104 Mg-кальцыты разделены на три группы: *низкомагнезиальные* с содержанием MgCO₃ в структуре <4—5 мол. % (3.036 > d104 > 3.020 Å); *промежуточные* с 5—18 мол. % MgCO₃ в структуре (3.02 > d104 > 2.98 Å); *высокомагнезиальные* с 30—43 мол. % MgCO₃ (2.94 > d104 > 2.91 Å). Ca-избыточные доломиты, в структуре которых избыток CaCO₃ может достигать 7 мол. % относительно стехиометрического доломита, характеризуются значениями d104 от 2.910 до 2.887 Å [3,4].

Целью данной работы является исследование физико-химических условий образования аутигенных высокомагнезиальных карбонатов кальцит-доломитового ряда в донных отложениях малых озер Кулундинской равнины. Объектом исследования являются малые озера (до 10 км²) Кулундинской равнины.

В рамках данной работы рассмотрено 9 озер: Красновишневое, Петухово (д. Северка), Петухово (с. Петухи), Танатар-6, Танатар-4, Малиновое, Йодное, Рублево, Демкино с общим количеством проб донных осадков -117, проб воды – 27, проб водной растительности – 6. Донные отложения озер представлены органоминеральными илами с мелкокомковатой, орехово-комковатой текстурой зольностью 65-94% табачно-зеленого до черного

цвета, часто присутствует сильный запах сероводорода. Диапазон значений общей минерализации воды варьирует от 2.1 до 396.6 г/л.

Исследования процессов аутигенного минералообразования с помощью рентгеноструктурного анализа и исследований на СЭМ, проведенные ранее на примере малых озер юга Западной Сибири, показали, что в малых озерах происходит образование аутигенных карбонатов кальцит-доломитового ряда и арагонита на фазовых границах водной толщи (атмосфера-вода, вода-погруженная биота и вода-донные отложения) наряду с другими аутигенными минералами - аутигенным (аморфным) кремнеземом, пиритом (фрамбоиды, одиночные кристаллы, скопления – с первых сантиметров донных отложений), иллитом, смектитами (редко) [5]. Хемогенные и биохемогенные промежуточные и высокомагнезиальные кальциты, Ca-избыточные доломиты образуются преимущественно на границе вода-донные отложения в озерах с содовым составом вод ($\text{HCO}_3\text{-Na-Mg}$) со значением общей минерализации воды >3 г/л [5]. Вариации в составах высокомагнезиальных карбонатов кальцит-доломитового ряда, в свою очередь, имеют корреляцию со значениями общей минерализации, pH и состава вод (таблица).

В озерах $\text{HCO}_3\text{-Mg-Na}$ состава воды ($M=2.1\text{--}2.6$ г/л) – карбонатами основной фазы являются высокомагнезиальный кальцит и Ca-избыточный доломит.

В озерах $\text{HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ состава воды, ($M=9$; 41.5 г/л) – карбонатами основной фазы являются Ca-избыточный доломит и доломит (рисунок).

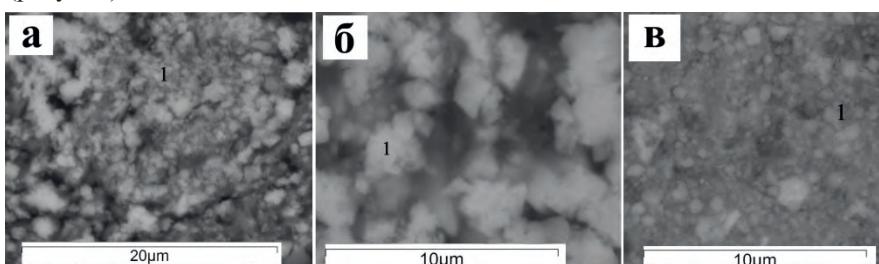


Рисунок. а – мелкокомковатые образования Ca-избыточного доломита (оз. Петухово (Петухово)), б – ромбоэдрические кристаллы доломита (оз. Петухово (Северка)), в – мелкокомковатые образования Ca-избыточного доломита (оз. Танатар-4).

В озерах $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$, Cl-Mg-Na и Cl-Na состава ($M=52.3\text{--}54.2$ г/л) – карбонатом основной фазы является доломит (рисунок). Для всех вышеперечисленных озер pH воды варьируется от 9.0–9.6.

В озерах Cl-Na состава карбонаты основной фазы формируются в оз. Малиновое ($M=396.6$ г/л, pH 7.6) – арагонит; в оз. Красновишневое ($M=297.3$

г/л, рН 7,7) в основной фазе карбонаты не образуются, только в малых примесях присутствует кальцит.

Таблица. Аутигенные карбонаты и основные физико-химические параметры вод рассмотренных озер Кулундинской равнины

Озеро	M, г/л	pH	Состав воды	Рентген
Демкино	2,1	9,0	гидрокарбонатная магниево-натриевая, слабопресная	<u>Основная фаза высоко-Mg-Cal, примесь смектита</u>
Рублево	2,6	9,1	гидрокарбонатная магниево-натриевая, слабопресная	<u>Основная фаза высоко-Mg-Cal, Ca-Dol, примесь смектита, Qtz, KFsp</u>
Танатар-4	9,0	9,5	гидрокарбонатная натриевая, соленая	<u>Основная фаза Ca-Dol, примеси высоко-Mg-Cal, разупорядоченного смектита, Qtz</u>
Танатар-6	41,5	9,8	гидрокарбонатно-хлоридная натриевая, рассол	<u>Основная фаза: Qtz, Pl, Ca-Dol, Dol, Cal, NaCl, примеси KFsp, троны, разупорядоченного смектита</u>
Петухово (Северка)	52,3	9,8	хлоридно-гидрокарбонатная натриевая, рассол	<u>Основная фаза Dol, Qtz, примеси Cal, NaCl, Pl, разупорядоченного смектита и иллит-смектита, троны, KFsp</u>
Петухово (Петухово)	54,2	9,5	хлоридная магниево-натриевая, рассол	<u>Основные фазы Qtz, Pl, Dol, примеси Ca-Dol, KFsp</u>
Йодное	177	9,6	хлоридная натриевая, рассол	<u>Основные фазы NaCl, Dol, Cal, Qtz, примеси тенардита</u>
Красно-Вишневое	297,3	7,7	хлоридная натриевая, рассол	<u>Основная фаза Qtz, NaCl, примеси Pl, KFsp, гипса, малые примеси Cal</u>
Малиновое	396,6	7,6	хлоридная натриевая, ультрапрессол	<u>Основная фаза NaCl, арагонит, примеси Qtz, Pl, Cal, Dol</u>

Полученные результаты позволяют выделить два предполагаемых пути формирования высокомагнезиальных карбонатов кальцит-доломитового ряда малых озер Кулундинской равнины:

1. Биохемогенный – высокомагнезиальные карбонаты кальцит-доломитового ряда, которые формируются преимущественно в содовых озерах (основной анион состава воды HCO_3^- , $\text{pH} > 8$). Для содовых озер характерно обильное развитие биоты в озере, такое явление ведет к

усваиванию растворенного CO_2 в воде и повышению значений рН, что способствует биохемогенной садке высокомагнезиальных карбонатов, образованию превдоморфоз по биоте и т.д.

2. Хемогенная садка высокомагнезиальных карбонатов кальцит-доломитового ряда в озерах содового, хлоридно-магниево-натриевого и хлоридно-натриевого состава со значениями общей минерализации воды >40 г/л.

В ранее опубликованных работах рассмотрено отношение изотопов углерода, природа которого также подтверждает биохемогенный и хемогенный генезис высокомагнезиальных карбонатов кальцит-доломитового ряда в донных отложениях малых озер Кулундинской равнины [6].

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и РФФИ (грант № 18-05-00329).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин В.Б., Сысо А.И. Почвенно-геохимические провинции в Обь-Иртышском междуречье: причины и следствия // Сибирский экологический журнал. 2001. № 2. С. 111–118.
2. Страховенко В.Д., Таран О.П., Ермолаева Н.И. Геохимическая характеристика сапропелевых отложений малых озер Обь-Иртышского междуречья // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 10. С. 1466–1477.
3. Solotchina E.P., Orlova L.A., Solotchin P.A. et al. Carbonates in the sedimentary record of saline Tsagan-Tyrm lake, West Baikal region: new type of high-resolution paleoclimatic signals // Doklady Earth Sciences. 2008. V. 421. №2. P. 926–933
4. Скляров Е.В., Солотчина Э.П., Вологина Е.Г. и др. Климатическая история голоцена западного Прибайкалья в карбонатной осадочной летописи озера Холбо-Нур // Доклады Академии Наук. 2010. Т. 431. № 5. С. 668–674.
5. Овдина Е.А., Страховенко В.Д., Солотчина Э.П. Особенности образования минералов кальцит-доломитового ряда в малых озерах Западной Сибири // Осадочная геология Урала и прилегающих регионов: сегодня и завтра / Материалы 12 Уральского литологического совещания, 2018. С. 242–244.
6. Strakhovenko V., Ovdina E., Malov G. The carbon isotopes ratio in small lakes bottom sediments located in the forest-steppe and steppe zones of southern Siberia // E3S Web of Conferences, WRI-16. 2019. V. 98. № 12021.

High-magnesium carbonates of the calcite-dolomite series are formed at the interface of the water-bottom sediments in small lakes of the Kulunda plain. The degree of magnesia and genesis of such carbonates varies depending on the composition, total mineralization and pH of the waters.

Орехова Н.А., Коновалов С.К.

(ФГБУН ФИЦ Морской гидрофизический институт, г. Севастополь, e-mail: natalia.orekhova@mhi-ras.ru)

Биогеохимические характеристики донных отложений прибрежных экосистем в условиях антропогенного воздействия

Orehova N.A., Konovalov S.K.

(Marine Hydrophysical Institute of RAS, Sevastopol)

Biogeochemistry of sediments of coastal marine ecosystems under anthropogenic pressures

Ключевые слова: донные отложения, поровые воды, кислород, потоки кислорода, Черное море

По данным экспедиционных исследований установлено, что биогеохимические характеристики донных отложений и развитие зон дефицита кислорода прибрежных районов Крыма определяются комбинацией гидродинамических (ограниченный водообмен, вертикальная стратификация вод) и антропогенных факторов (поступление биогенных элементов и органического углерода).

Донные отложения являются одним из ключевых элементов морских экосистем. Их биогеохимические характеристики отражают условия среды и степень воздействия антропогенных факторов и в значительной степени определяются величиной окислительно-восстановительного потенциала, который зависит, прежде всего, от содержания кислорода и органического углерода. Дефицит кислорода или полное его отсутствие (гипоксия и аноксия соответственно) способствуют смещению термодинамически обусловленной последовательности восстановительных биогеохимических процессов [1] ближе к поверхности отложений. В конечном итоге из-за снижения роли аэробных процессов это приводит к развитию анаэробных условий в верхнем слое отложений, а затем в водной толще. Это становится причиной деградации водной экосистемы, гибели бентосных сообществ [2].

В работе рассмотрены особенности формирования биогеохимической структуры донных отложений морских прибрежных экосистем Крымского побережья, дан прогноз развития зон дефицита кислорода в условиях антропогенного воздействия.

Пробы донных отложений и придонного слоя вод отбирались в прибрежных районах Крымского побережья (Черное море) с различными уровнем антропогенной нагрузки и гидродинамическими условиями различной интенсивности. Районы отбора проб и схема станций представлены на рисунке 1. Выполнен анализ геохимических характеристик

донных отложений и поровых вод, а так же гидрохимических характеристик придонного слоя вод.

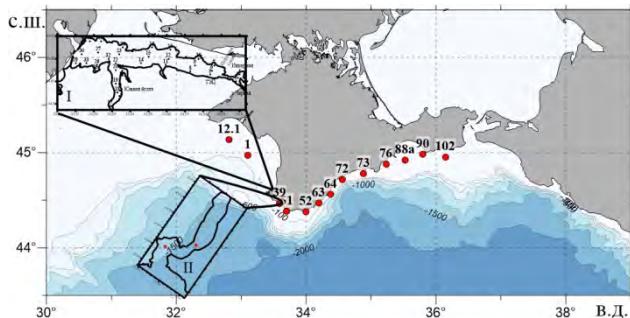


Рисунок 1. Районы исследования и схема станций отбора проб:
I – Севастопольская бухта, II – Балаклавская бухта

Для получения профиля поровых вод с высоким вертикальным разрешением использовался полярографический метод анализа со стеклянным Au-Hg микроэлектродом [3].

Анализ данных показал преобладание вклада антропогенной составляющей в современное состояние бухт севастопольского региона при недостаточной интенсивности гидродинамических процессов вентиляции вод. В поверхностном слое донных отложений Севастопольской бухты явление гипоксии носит постоянный характер [4], в донных отложениях Балаклавской бухты – сезонный. Геохимические процессы в донных отложениях протекают за счет реакций с участием железа. Об этом свидетельствуют полученные вертикальные профили поровых вод (рис. 2). Отмечено, что в кутовой части Севастопольской бухты и центральной части Балаклавской бухты концентрация Fe (II) достигает 2 μM . Это обусловлено, в первую очередь, антропогенным фактором.

Наличие в донных отложениях реакционно-способного железа приводит к связыванию сероводорода, образуемого в более глубоких слоях отложений, за счет их взаимодействия с образованием группы минералов аморфной структуры, условно относящихся к гидротроилиту ($\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и затем пириту (FeS_2). Это способствует снижению концентрации железа и сульфидов в поровых водах за счет их перехода в твердую фазу [5].

В настоящее время этот процесс препятствует развитию анаэробных условий в поверхностном слое донных отложений и придонном слое вод. Однако, увеличение антропогенной нагрузки на эти экосистемы, дополнительное поступление легкоокисляемого органического вещества и биогенных элементов с бытовыми и хозяйствственно-промышленными стоками

приведет к тому, что железа будет недостаточно для связывания образуемого в результате сульфатредукции сероводорода и субкислородные условия в верхнем слое отложений сменятся на анаэробные.

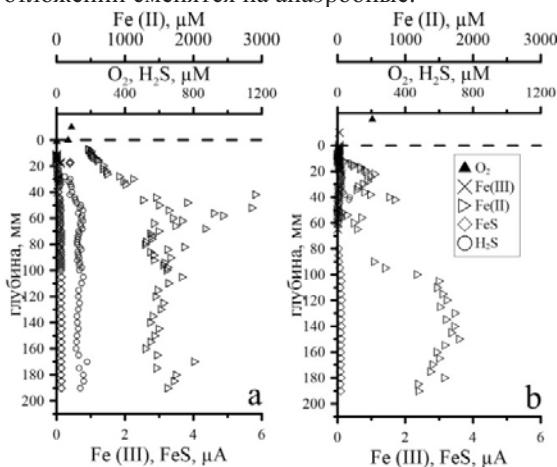


Рисунок 2. Вертикальный профиль поровых вод донных отложений Севастопольской (а) и Балаклавской (б) бухт.

Донные отложения открытых прибрежных районов Крымского полуострова формируются под воздействием аэробных условий в верхнем (0–13) мм слое (рис. 3а), за исключением района Ялты, где уже на поверхности отложений обнаруживается сероводород, что свидетельствует об анаэробных условиях формирования структуры донных отложений.

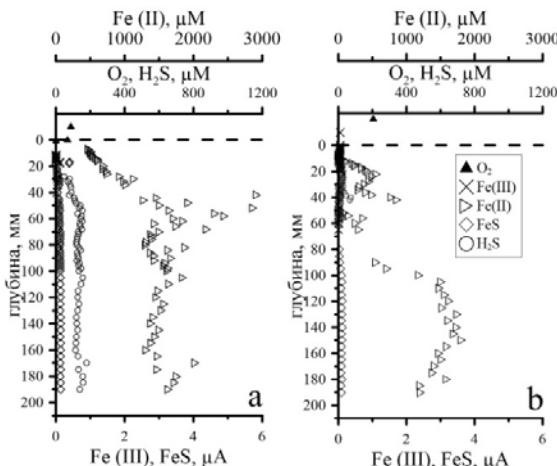


Рисунок 3. Вертикальный профиль поровых вод донных отложений Южного берега Крыма (а) и Феодосийского залива (б).

Кислород также отсутствует в верхнем слое донных отложений Каламитского залива, здесь наблюдаются субкислородные условия, а процессы раннего диагенеза определяются процессами с участием железа. В донных отложениях района Феодосийского залива в верхнем слое отложений отмечены условия гипоксии, а процессы сульфатредукции в донных отложениях протекают с участием железа (рис. 3б). Увеличение антропогенной нагрузки на этот район и потока органического вещества приведет к тому, что в верхнем слое донных отложений будут развиваться анаэробные условия.

На основе информации о концентрации кислорода в придонном слое вод (3–5 м над поверхностью осадка) и величинах потока кислорода в толщину отложений было рассчитано время полного исчерпания кислорода (развитие аноксии) в придонном слое вод при условии отсутствия поступления кислорода. Установлено, что время исчерпания кислорода в некоторых районах снижается до 1 месяца. Наименьшее время исчерпания кислорода характерно для района Ялты, что обусловлено комбинацией нескольких факторов: мелкодисперсный характер осадка с минимальной пористостью и невысокое содержание кислорода в придонном слое вод и на поверхности осадка, а также развитие анаэробных условий с 1 мм глубины. Наименее интенсивный расход кислорода ($0.07 \text{ моль}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{год}^{-1}$) и, как результат, максимальное для исследуемого района время исчерпания (32 месяца) наблюдается в севастопольском регионе мористее входа в Балаклавскую бухту, что, вероятно, определяется активными гидродинамическими процессами, обеспечивающими почти 100 %-е насыщение вод кислородом. В среднем, время исчерпания кислорода в районе крымского побережья при наблюдаемом уровне антропогенного воздействия составляет 1 год. Необходимо отметить, что было рассмотрено время полного исчерпания кислорода, в предположении, что его концентрация будет равна 0 мкМ, однако дефицит кислорода и развитие гипоксии, что также является стрессовым событием для экосистемы, наступает при концентрации кислорода 63 μM или менее 30% насыщения.

Гипоксия в придонном слое вод Севастопольской бухты будет развиваться за ~10 дней, а полное его исчерпание (аноксия) – в течение 1 месяца.

Таким образом, биогеохимические характеристики донных отложений и развитие зон дефицита кислорода прибрежных районов Крыма преимущественно определяются гидродинамическими (ограниченный водообмен, вертикальная стратификация вод) и антропогенными факторами (поступление большого количества биогенных элементов и органического углерода). Появление зон дефицита кислорода характерно для экосистем с ограниченным водообменом, значительным потоком биогенных элементов и органического вещества (Севастопольская бухта). В прибрежных

экосистемах открытого типа с хорошо вентилируемыми водами, при наблюдаемом уровне поступления биогенных элементов и органического вещества (прибрежные районы Крымского побережья от Каламитского залива до прикерченского района) дефицит кислорода не наблюдается. Экосистемы полузакрытого типа (Балаклавская бухта) могут испытывать сезонный дефицит кислорода в момент максимальной антропогенной нагрузки (летний период), в остальные сезоны за счет гидродинамических факторов (вентилирования вод) обеспечивается насыщение вод кислородом.

Можно предположить, что при наблюдаемых условиях и отсутствии системного подхода в эксплуатации прибрежных экосистем повышаются риски экологической катастрофы, вызванные развитием зон дефицита и отсутствия кислорода.

Работа выполнена в рамках гос.задания ФГБУН МГИ № 0827-2019-0003, проектов РФФИ № 18-05-80028 и 18-45-920008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rickard D., Luther III G.W. Chemistry of Iron Sulfides // Chemical Reviews. 2007. V. 107(2). P. 514–562.
2. Zhang J., Gilbert D., Gooday A.J. et al. Natural and human-induced hypoxia and consequences for coastal areas: synthesis and future development // Biogeosciences. 2010. V. 7. P. 1443–1467.
3. Luther III G.W., Brendel P.J., Lewis B.L. et al. Simultaneous measurement of O₂, Mn, Fe, I-, and S (-II) in marine pore waters with a solid-state voltammetric microelectrode // Limnology and Oceanography. 1998. V. 43(2). P. 325–333.
4. Орехова Н.А., Коновалов С.К. Кислород и сульфиды в донных отложениях прибрежных районов Севастопольского региона Крыма // Океанология. 2018. Т. 58(5). С. 739–750.
5. Sarmiento J.L., Gruber N. Ocean biogeochemical dynamics. Princeton University Press, 2006. 503 p.

According to obtained data, the biogeochemical characteristics of bottom sediments and the development of oxygen deficient zones in the coastal areas of Crimea are mainly determined by hydrodynamic (limited water exchange, vertical water stratification) and anthropogenic factors (influx of large amounts of nutrients and organic carbon).

**Паутова Л.А.¹, Силкин В.А.², Кравчишина М.Д.¹,
Лисицын А.П.¹**

(¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: larisapautova@ocean.ru; ²Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Южное отделение, г. Геленджик)

**Процессы кальцификации в пелагиали окраинных морей
Северного Ледовитого океана под влиянием Северо-
Атлантического течения**

**Pautova L.A.¹, Silkin V.A.², Kravchishina M.D.¹,
Lisitzin A.P.¹**

(¹Shirshov Institute of Oceanology, RAS, Moscow; ²Shirshov Institute of Oceanology, RAS, Southern Branch, Gelendzhik)

**Calcification processes in the pelagic zone of the marginal seas
of the Arctic Ocean influenced by the North Atlantic Current**

Ключевые слова: фитопланктон, кокколитофориды, кальцификация, Баренцево море, Норвежское море

На основе данных рейса в арктические моря летом 2017 г. показано, что в Норвежском море основным кальцификатором является *Coccolithus pelagicus*, а в Баренцевом море – *Emiliania huxleyi*. Регуляторами роста *C. pelagicus* и *E. huxleyi* и процесса кальцификации являются концентрация элементов минерального питания и их соотношение. Высокие концентрации азота и фосфора необходимы для максимального развития *C. pelagicus*. Интенсивный рост *E. huxleyi* и высокие темпы кальцификации наблюдаются при низких концентрациях азота и низком соотношении азота к фосфору.

Практически единственным видом кокколитофорид, формирующими цветения в океане, покрывающим огромные площади, является кокколитофорид *Emiliania huxleyi* [1]. Поэтому считается, что основная биогеохимическая роль в работе карбонатной помпры принадлежит этому виду. Однако, для Северной Атлантики характерно наличие другого вида – *Coccolithus pelagicus*, роль которого в процессах кальцификации также значима [2]. В августе 2017 г в Баренцевом море было зафиксировано массовое развитие этого вида. В настоящей работе ставилось целью сравнить вклад этих видов в процесс кальцификации в Норвежском и Баренцевом морях и выявить факторы регуляции этого процесса.

Исследования проводились в 68-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» с 19.07.2017 г. по 23.07.2017 г. в Норвежском море и с 23.07.2017 по 18.08.2017 г. в Баренцевом море (рис. 1). Гидрохимические параметры (концентрации кремния, фосфатов, нитратов, нитритов и аммиака)

определяли по стандартным методикам. Отбор проб проводили в верхнем 50-метровом слое воды с помощью зонда-батометра «Rozett». Всего было отобрано 134 пробы фитопланктона с 38 станций. Пробы фиксировались 40%-м нейтрализованным формалином до конечной концентрации 1%. Для концентрирования проб применяли седиментационный метод. Определение видов и подсчет числа клеток проводили на световом микроскопе «Эргаваль» (Карл Цейс, Йена) в водном препарате при увеличении 16×20 и 16×40. В вопросах номенклатуры руководствовались [3] и электронным ресурсом World Register of Marine Species (<http://www.marinespecies.org>). Процессы кальцификации рассчитывали по [2].

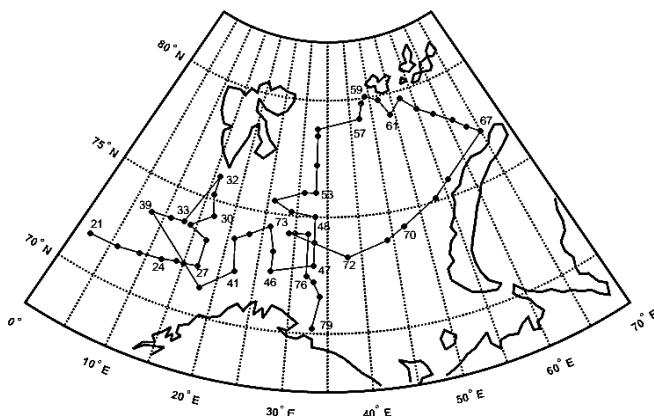


Рисунок 1. Картосхема станций и маршрут экспедиции в 68-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» летом 2017 г.

В Норвежском и западной половине Баренцева морей по численности доминировала кокколитофорида *Emiliania huxleyi*, численность другого вида – *Coccolithus pelagicus* была всегда ниже (максимум $3,8 \times 10^4$ кл/л, ст. 5516, горизонт 19 м). Однако, вклад *C. pelagicus* в общую биомассу кокколитофорид в Норвежском море превышал 90%, благодаря более крупным размерам клетки. В Баренцевом море *E. huxleyi* доминировала как по численности, так и по биомассе с максимумом на станции 5576 ($6,62 \times 10^6$ кл/л).

Максимум численности *C. pelagicus* находился на горизонте 21,9 м, у *E. huxleyi* данный показатель был значительно выше 10,1 м (*t*-test, $p < 0,007$). Наибольшая численность *C. pelagicus* фиксировалась в узком интервале солености 35,0–35,07 епс, характерном для вод Северо-Атлантического течения. Массовое развитие *E. huxleyi* наблюдалось в более широком

диапазоне солености (33,90–35,06 епс), а цветение наблюдалось в диапазоне 33,90–35,02 епс. Цветение *E. huxleyi* регистрировалось при низких концентрациях азота ($1,01 \pm 0,16$ мкМ). Максимум численности вида ($6,6 \times 10^6$ кл/л) был зафиксирован при концентрациях азота и фосфора соответственно 0,81 мкМ и 0,12 мкМ (N:P = 6,75). *C. pelagicus* развивается при более высоких концентрациях азота ($3,25 \pm 2,0$ мкМ) и фосфора ($0,20 \pm 0,09$ мкМ). Максимум численности этого вида наблюдался при концентрации азота 4,07 мкМ и фосфора 0,19 мкМ (N:P = 21,4). Характерным для всех случаев цветения *E. huxleyi* и массового развития *C. pelagicus* была низкая концентрация кремния в верхнем 50-метровом слое.

В Норвежском море основным кальцификатором является *C. pelagicus*, его максимальный вклад в производство кальцита был на порядок выше, чем *E. huxleyi* (0,45 и $0,04 \times 10^{-3}$ М CaCO₃/м³, соответственно). В 2017 г. в Баренцевом море кокколитофорида *E. huxleyi* производила основную массу кальцита (до $1,98 \times 10^{-3}$ М CaCO₃/м³). Анализ гидрохимических условий показывает, что в Баренцевом море основным регулятором процесса кальцификации является концентрация фосфатов в морской воде. Усиление роли *C. pelagicus* в процессах кальцификации в Баренцевом море может произойти только при повышении концентрации азота и фосфора на фоне низких концентраций кремния.

Работа выполнена в рамках госзадания, тема № 0149-2019-0010. Сбор проб и проведение анализов частично выполнены при поддержке РФФИ, проекты № 19-05-00022 А и № 18-05-60069 Арктика соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iglesias-Rodriguez M.D., Brown C.W., Doney S.C. et al. Representing key phytoplankton functional groups in ocean carbon cycle models: coccolithophorids // Global Biogeochem. Cycles. 2002. V. 16. P. 47-1–47-20.
2. Daniels C.J., Poulton A.J., Sheward R.M. Biogeochemical implications of comparative growth rates of *Emiliania huxleyi* and *Coccolithus species* // Biogeosciences. 2014. V. 11. P. 6915–6925. doi:10.5194/bg-11-6915-2014.
3. Tomas C.R. (Ed.). Identifying marine phytoplankton. Academic Press, San Diego, 1997, 858 p.

Based on the data of the cruise to the Arctic seas in the summer 2017 it was shown that in the Norwegian Sea the process of calcification is determined by *Coccolithus pelagicus*, and in the Barents Sea – *Emiliania huxleyi*. The growth regulators of *C. pelagicus* and *E. huxleyi* and the calcification process are the nutrient concentration and their ratio. High concentrations of inorganic nitrogen and phosphorus are necessary for the maximum growth of *C. pelagicus*. Intensive growth of *E. huxleyi* and high rates of calcification were observed at low inorganic nitrogen concentrations and low inorganic nitrogen-to-phosphorus ratios.

Паутова Л.А.¹, Демидов А.Б.¹, Силкин В.А.²,

Гладышев С.В.¹, Политова Н.В.¹, Гагарин В.И.¹

(¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: larisapautova@oceaan.ru; ²Южное отделение Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Геленджик)

Кокколитофориды в летнем фитопланктоне моря Ирмингера

**Pautova L.A.¹, Demidov A.B.¹, Silkin V.A.², Gladyshev S.V.¹,
Politova N.V.¹, Gagarin V.I.¹**

(¹Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow; ²Shirshov Institute of Oceanology RAS, Southern Branch, Gelendzhik)

Coccolithophores in the summer phytoplankton of Irminger Sea

Ключевые слова: кокколитофориды; море Ирмингера; *Emiliania huxleyi*, *Coccolithus pelagicus*

Отмечена тенденция повышения численности кокколитофорид в верхнем продуцирующем слое воды моря Ирмингера в период 2014–2018 гг. При этом *Emiliania huxleyi* превалирует в восточной части моря, а *Coccolithus pelagicus* в западной.

Впервые за весь период наблюдений, проведенных в июле 2014–2018 гг., отмечено увеличение в верхнем продуцирующем слое воды численности основных видов кокколитофорид – *Emiliania huxleyi* и *Coccolithus pelagicus* (до $1,3 \times 10^5$ кл/л, 0,015 г/м³ и $1,4 \times 10^5$ кл/л, 0,3 г/м³ соответственно, июль 2018 г.). Ранее численность *E. huxleyi* не превышала $3,0 \times 10^4$ кл/л, а *C. pelagicus* в верхних горизонтах фиксировался лишь единично. На разрезе по 60°N к южной оконечности Гренландии во все годы исследований численность *E. huxleyi* убывала по направлению с востока на запад, в то время как численность *C. pelagicus* была максимальной в западном районе, в зоне действия Восточно-Гренландского течения. Холодноводный вид *C. pelagicus*, основным ареалом которого является Гренландское море, может служить важным индикатором арктических водных масс, поступающих в море Ирмингера с севера с Восточно-Гренландским течением. В то же время вид – космополит *E. huxleyi* является индикатором атлантических вод, в частности, теплого течения Ирмингера – западной ветви Северо-Атлантического течения. Причиной увеличения численности кокколитофорид в исследованном регионе может быть изменение физико-химических факторов среды – усиление стратификации, снижение концентрации основных биогенных элементов и, прежде всего, кремния и азота, в верхнем продуцирующем слое, что ограничивает развитие диатомовой компоненты фитопланктона.

Работа выполнена по Программе Президиума РАН I.49 «Взаимодействие физических, химических и биологических процессов в Мировом океане»

A tendency to increase the coccolithophores abundance in the upper producing layer of the Irminger sea water in the period 2014-2018 was observed. *Emiliania huxleyi* prevails in the Eastern part of the sea, and *Coccolithus pelagicus* in the Western one.

**Погожева М.П.^{1,3}, Якушев Е.В.^{1,2}, Петров И.Н.³,
Яески Е.А.⁴, Полухин А.А.¹, Маккавеев П.Н.¹,
Проценко Е.А.², Степанова С.В.², Хлебопашев П.В.¹,
Якубов Ш.Х.¹, Сталстрём А.², Норли М.²**

(¹Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва, Россия, ²Норвежский институт водных исследований (NIVA), Осло, Норвегия, ³Государственный океанографический институт, Москва, Россия, ⁴НПО «Тайфун», Санкт-Петербург, Россия)

Исследования биогеохимического состава прибрежных вод архипелага Шпицберген в 2014–2018 гг.

**Pogojeva M.P.^{1,3}, Yakushev E.V.^{1,2}, Petrov I.N.³, Yaeski E.A.⁴,
Polukhin A.A.¹, Makkaveev P.N.¹, Protsenko E.A.²,
Stepanova S.V.², Khlebopashev P.V.¹, Yakubov Sh.Kh.¹,
Staalstrom A.², Norli M.²**

(¹P.P. Shirshov Institute of Oceanology RAS, Russia, ²Norwegian Institute for Water Research; Norway, ³State Oceanographic Institute, Russia, ⁴NPO ‘Typhoon’, Russia)

**Biogeochemical composition studies of coastal sea water on
Svalbard 2014-2018**

Ключевые слова: Арктика, таяние вечной мерзлоты, биогеохимические свойства морской воды, повышение кислотности, биогенные вещества, загрязнение морских вод

Приведены результаты совместные русско-норвежские экспедиции в прибрежных водах арх. Шпицберген в районе залива Темпл фьорд с 2014 по 2018 г., показывающие существенное влияние речного стока, тающих ледников и вечной мерзлоты на биогеохимический режим прибрежных вод.

Сокращающийся летний ледовый покров, увеличивающийся материковый сток в Ледовитый океан, таяние вечной мерзлоты могут существенно изменить некоторые процессы в океане, привязанные к балансу углерода и пресных вод [2], что, в свою очередь, может повлиять на морскую экосистему высоких широт в целом.

Весной 2014 г. (16–20 марта), летом 2015 г. (17–18 июня), летом 2017 г. (11–17 июня) и летом 2018 (19–28 июня) были проведены совместные русско-норвежские экспедиции в прибрежных водах арх. Шпицберген в районе залива Темпл фьорд. В работе участвовали сотрудники института океанологии им. П. П. Ширшова РАН (г. Москва), Государственного океанографического института имени Н.Н. Зубова» (г. Москва), Норвежского института водных исследований NIVA (г. Осло) и НПО «Тайфун» (г. Санкт-Петербург). Работы

проводились в рамках международных проектов «CARSIC», «POMPA», «ICOTA» поддержанных Научно-Исследовательским Советом Норвегии Research Council of Norway (RCN). Эти междисциплинарные проекты русско-норвежского научного сотрудничества в Арктическом регионе ориентированы на накопление данных о состоянии карбонатной системы и биогеохимического состояния среды, влиянии внешних факторов на биогеохимические изменения в прибрежных водах и сравнение методик исследований.

Целью экспедиций было исследование влияния льда (как морского, так и материкового) на распределение абиотической части прибрежной экосистемы, в частности, на карбонатную систему вод. Особое внимание было уделено изучению возможности стока вод из-под береговых ледников в холодное время года (март месяц). В 2017–2018 гг. был проведен ряд экспериментов по влиянию таяния вечной мерзлоты на химическую структуру прибрежных вод. Другой немаловажной задачей было провести сравнение (интеркалибрацию) российской и норвежской методик определения гидрохимических параметров вод.

Экспедиции базировалась в г. Лонгйир, откуда добиралась до места для отбора проб на снегоходах (в ледовой части фьорда), или на катере в открытой части залива. Отобранный материал в тот же день был проанализирован в лаборатории университета UNIS (г. Лонгйир), пробы на некоторые показатели были законсервированы и отправлены для дальнейшего анализа в лабораторию института NIVA.

В 2014 г. был проведен отбор проб морского льда и подледной воды на припай Темпл фьорда (3 станции), а также морской воды в незамерзшей части фьорда (2 станции). Во время летних экспедиций последующих лет отбор проб проводился на станциях в воде фьорда, а также отбирались пробы из водотока на северо-восточном берегу фьорда, брались пробы снега, льда айсберга и ледника. Схема станций представлена на рисунке 1.

На каждой станции (как подо льдом, так и в открытой воде) проводилось зондирование CTD зондом Aanderaa Saiv. Отбор проб проводился 2-х литровым пластиковым батометром с помощью ручной лебедки. Пробы воды для гидрохимических анализов отбирались с поверхности (или непосредственно подо льдом), на нижней границе поверхностного однородного слоя и с глубины 40–50 м. В случае необходимости, по результатам CTD-зондирования, назначались дополнительные горизонты отбора проб в столбе воды.

На станциях, расположенных на льду, вначале извлекался керн льда. В ледяном керне проводились определения температуры по всей длине с дискретностью 10 см. Керны доставлялись в лабораторию, где делились на несколько слоев (как правило, на три слоя: поверхность, средняя часть и низ).

В отобранных пробах проводились определения следующих параметров: величин рН и общей щелочности (Alk), содержания растворенного кислорода, общего растворенного неорганического углерода (C_{tot}) и его форм, растворенного органического углерода (DOC), биогенных элементов (фосфатов, силикатов, нитратного и нитритного азота). В растопленном льду и снегу проводился тот же комплекс анализов, что и в пробах воды.

Определения кислорода, биогенных элементов и форм растворенного неорганического углерода проводились по методикам [1, 3–5]. Часть анализов проводилась в лаборатории университета UNIS (г. Лонгийир), пробы на некоторые показатели были заморожены и отправлены для дальнейшего анализа в лабораторию института NIVA. Расчет компонентов карбонатной системы проводился по [3].

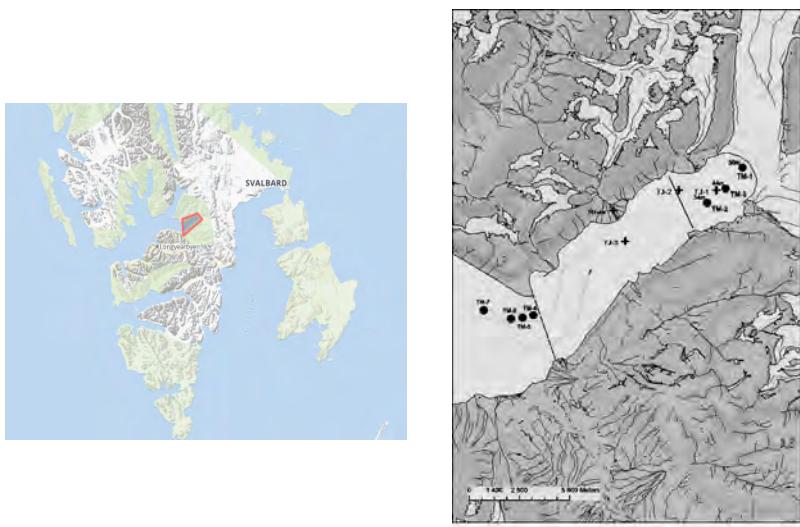


Рисунок 1. Район исследований и схема отбора проб в заливе Темпл фьорд

Оценивая результаты проведенных исследований, можно сказать, что влияние материкового стока отчетливо прослеживалось на гидрохимической структуре вод фьорда не только в теплый, но и в холодный сезоны. Очевидно, что и в холодный период (а март месяц в данном районе, несомненно, относится к холодному сезону) происходит жидкий сток с берега. Воздействие берегового стока в марте проявлялось в уменьшении солености и температуры воды непосредственно подо льдом. Особенно это проявлялось на станциях, выполненных со льда в глубине залива (TM-1–TM-3). Падение солености было до 28 psu и ниже. На станциях, расположенных в мористой части фьорда (TM-4–TM-7) уменьшение солености в поверхностном слое

практически не отмечено, температура воды на поверхности незначительно уменьшалась. На станциях, расположенных в глубине залива (выполненных со льда) в поверхностных водах отмечено понижение, по сравнению с чистой морской водой, величин C_{tot} и Alk, незначительно увеличивается величина pH и содержание биогенных элементов. Глубже 5 м гидрохимический состав вод практически не менялся. На станциях, расположенных на выходе из залива на открытой воде в поверхностных водах наблюдалось снижение содержания биогенных элементов, величин C_{tot} и Alk, содержание растворенного кислорода возрастало. От 5 и до 80 м состав вод был практически однородным.

Во время летних работ так же отмечено уменьшение солености в поверхностных водах. В глубине залива (ст. TJ-1) падение солености на поверхности достигало 10 psu, на станциях в глубине залива – до 2 psu. На всех станциях температура воды уменьшалась от поверхности ко дну. От поверхности до горизонта 20 м понижение температуры составило 2–4°C. В верхнем 20–25 метровом слое наблюдалось уменьшение содержания биогенных элементов, величин C_{tot} и Alk, содержание кислорода, DOC и величины pH. Наиболее ярко это проявлялось в глубине залива. Вероятнее всего такое распределение гидрохимических параметров связано с двумя основными факторами: влиянием материкового стока и активности водной биоты. Исследования 2014–2015 гг. демонстрируют влияние вод тающего ледника на гидрохимическую структуру вод фьорда, распределение биогенных веществ и карбонатную систему. Данные 2017–2018 гг. дополняют эти исследования информацией о речном стоке и тающей вечной мерзлоте.

Таким образом, во всех экспедициях получены данные, показывающие существенное влияние речного стока, тающих ледников и вечной мерзлоты на биогеохимический режим прибрежных вод. Данные исследования были проведены лишь на одном фьорде Шпицбергена, однако, экстраполируя полученные результаты на весь Арктический регион, можно предположить существенное влияние описанных явлений по всей Арктике.

Работа проведена при поддержке проектов Норвежского научного фонда (NRC) «CARSIC - Ocean Acidification in the Arctic: effects of ice», «POMPA—Pollutants and Carbonate System Parameters in Polar Environmental Media: Snow—Ice—Seawater—Sediments—Coastal Discharge» и «ICOTA - Influence of coastal permafrost thawing on biogeochemistry and pollutants of the sea water».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового океана. М.: Изд-во ВНИРО, 2003. 202 с.

2. Bates N. R., Mathis J. T. The Arctic Ocean marine carbon cycle: evaluation of air-sea CO₂ exchanges, ocean acidification impacts and potential feedbacks // Biogeosciences. 2009. V. 6. P. 2433–2459,
3. DOE. Handbook of methods for the various parameters of the carbon dioxide system in sea water; version 2/ Eds. Dickson A.G. & Goyet C., ORNL/ CDIAC-74. 1994.
4. Hansen, H.P. Determination of oxygen // Eds. Grashoff K., et al. Methods of Seawater Analysis. 3d, Completely Revised and Extended Edition. Wiley-VCH, Weinheim, NewYork, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1999. P. 75–90.
5. Hansen H.P., Koroleff F. Determination of nutrients // Eds. Grashoff K., et al. Methods of Seawater Analysis. 3d, Completely Revised and Extended Edition. Wiley-VCH, Weinheim, NewYork, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1999. P. 149–228.

The results of a joint Russian-Norwegian expedition in coastal waters of Svalbard in the area of the Temple Fjord from 2014 to 2018, showing the significant influence of river runoff, melting glaciers and permafrost on the biogeochemical regime of coastal waters, are given.

Римская-Корсакова М.Н., Дубинин А.В., Беляев Н.А.

(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва,
e-mail: korsakova@ocean.ru)

**Определение растворенных сульфита и тиосульфата в воде
Черного моря методом ВЭЖХ после дериватизации**

Rimskaya-Korsakova M.N., Dubinin A.V., Belyaev N.A.
(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

**Analysis of dissolved sulfite and thiosulfate in Black Sea
watercolumn by HPLC after derivatization**

Ключевые слова: Черное море, тиосульфат, сульфит, аноксия

Проведено раздельное определение ионов сульфита и тиосульфата в воде Черного моря методом жидкостной хроматографии после предварительной дериватизации изучаемых ионов с 2,2'-дитиобис(5-нитропиридином) и концентрирования на картриджах C18. Показано, что в верхней части анаэробной зоны с глубиной растёт содержание тиосульфата и уменьшается содержание сульфита.

Процессы сульфатредукции и окисления сероводорода в Чёрном море приводят к появлению промежуточных (полувосстановленных) соединений серы. К промежуточным формам серы относятся тиосульфат $S_2O_3^{2-}$, сульфит SO_3^{2-} , элементная сера S^0 , полисульфиды S_n^{2-} , политионаты $S_nO_6^{2-}$ ($n > 2$), а также различные формы органической серы и тиолы. Образование этих соединений происходит за счёт окисления сероводорода в результате его взаимодействия с кислородом, Fe-Mn оксигидроксидами, а также в результате бактериальной восстановления сульфата морской воды.

Хотя полувосстановленные формы серы не образуют значительных концентраций в общей массе восстановленных форм серы в морской среде, они, вероятно, играют заметную роль в ряде биогеохимических реакций и процессов в цикле серы. К примеру, полувосстановленные соединения серы влияют на растворимость и подвижность микроэлементов путем комплексообразования с полисульфидами и тиосульфатом [4]. Бактериальные реакции диспропорционирования сульфита, тиосульфата и элементной серы оказывают заметное влияние на фракционирование изотопов серы [3]. К наиболее значимым соединениям в анаэробной зоне Черного моря можно отнести сульфит и тиосульфат.

Для Чёрного моря большинство определений этих форм серы было получено методом дистилляции в виде сероводорода, при котором получают сумму обеих форм [2]. Содержание их составляет 0.03–0.15 μM для верхней части анаэробной зоны Черного моря в пересчёте на тиосульфат. Для раздельного определения этих форм необходимо применять методы жидкостной хроматографии [5, 6].

В данном исследовании мы использовали метод, описанный в работе [5] и модифицированный для более селективного определения изучаемых анионов методом ВЭЖХ в присутствии органических форм серы применительно к черноморской воде.

Пробы воды отбирали в Черном море на станции с координатами 44.489° с.ш. и 37.869° в.д. (глубина дна 1200 м) во время 1-дневных выходов на НИС «Ашамба». Станция расположена в 7 милях от Голубой бухты (г. Геленджик) в пределах континентального склона. Отбор проб происходил с помощью тефлоновых батометров Нискина, установленных на розетте SeaBird, оснащённой SBE 19+ CTD -зондом, при подъеме розетты, начиная с глубины 600 м. Воду из батометра отбирали под давлением Ar. Содержание кислорода определяли методом Винклера, содержание сероводорода определяли спектрофотометрическим методом [1].

Для хроматографического определения сульфита и тиосульфата в морской воде использовали реагент 2,2'-дитиобис(5-нитропиридин) (DTNP). Немедленно после отбора пробы из батометра в течение не более 30 сек проводили дериватизацию растворённых ионов сульфита и тиосульфата реагентом DTNP, после чего образовавшиеся производные количественно экстрагировали на картриджах, заполненных октадецилкремнеземом (C18). Картриджи замораживали сразу после экстракции и транспортировали в стационарную лабораторию для проведения анализа. Размораживание производили непосредственно перед определением, производные SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ элюировали с картриджа и анализировали методом ВЭЖХ на колонке заполненной обращенофазовым сорбентом C18 (Hypersil ODS) с флюoresцентным детектированием.

Полученные распределения сульфита и тиосульфата в верхней части сероводородной зоны приведены на рисунке. Измеренные концентрации количественно отличались для разных дней пробоотбора, однако направленность изменения концентраций по глубине имела общие черты. Из рисунка видно, что содержание тиосульфата во все дни отбора растёт с глубиной, а содержание сульфита наоборот уменьшается. В области верхней границы анаэробной зоны Черного моря концентрации сульфита достигают максимальных значений.

Это согласуется с ранее полученными данными методом дистилляции [2]. При низких содержаниях сероводорода в воде с условной плотностью 16.0–16.2 авторы наблюдали пик концентраций суммы тиосульфат+сульфит и связывали его с преимущественным образованием сульфита. В верхней части анаэробной зоны Черного моря происходит интенсивное бактериальное и химическое окисление сероводорода, что вероятно и приводит к заметному образованию сульфита в этой зоне. Для объяснения количественных различий в содержании изучаемых анионов необходимо проведение дополнительных исследований с расширением горизонтов пробоотбора.

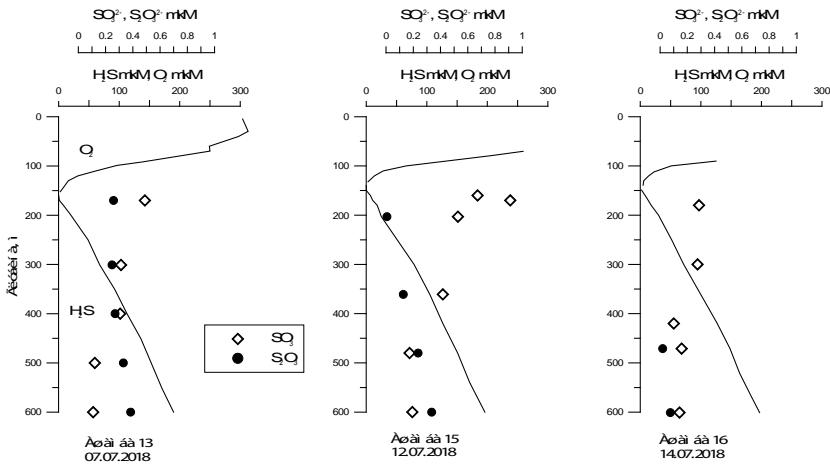


Рисунок. Распределение растворённых сульфита и тиосульфата в верхней части сероводородной зоны в Черном море. Линиями показано распределение кислорода и сероводорода.

Экспедиционные работы были проведены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-05-00580); экспериментальные исследования в лаборатории выполнялись в рамках выполнения Госзадания (тема № 0149-2019-0005), а также при поддержке Программы Президиума РАН (тема № 0149-2018-0030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дубинин А.В., Демидова Т.П., Кременецкий В.В. и др. Определение восстановленных форм серы в анаэробной зоне Черного моря: сравнение методов спектрофотометрии и иодометрии. // Океанология. 2012. Т. 52. № 2. С. 200—209.
- Дубинин А.В., Демидова Т.П., Римская-Корсакова М.Н., Семилова Л.С., Бережная Е.Д., Очередник О.А. Восстановленные формы серы на верхней границе анаэробной зоны Черного моря // Система Черного моря. Водная и осадочная толщи и взаимодействующие с ними атмосфера, криосфера, речной сток, рассеянное осадочное вещество, седиментогенез М.: Научный мир. 2018. С. 192–214.
- Habicht K., Canfield D.E., Rethmeier J. Sulfur isotope fractionation during bacterial reduction and disproportionation of thiosulfate and sulfite // Geochim. Cosmochim. Acta. 1998. V. 62. P. 2585–2595.
- Jacobs L., Emerson S. Trace metal solubility in an anoxic fjord // Earth Planet. Sci. Lett. 1982. V. 60. P. 237–252.

5. Valravamurthy A., Mopper K. Determination of sulfite and thiosulfate in aqueous samples including anoxic seawater by liquid chromatography after derivatization with 2,2'-dithiobis(5-nitropyridine) // Environment Sci. Technol. 1990. V. 24. P. 333–337.
6. Zopfi J., Ferdelman T.G., Fossing H. Distribution and fate of sulfur intermediates—sulfite, tetrathionate, thiosulfate and elemental sulfur – in marine sediments // Geological Society of American Special Paper. 2004. V. 379(97). P. 116.

Sulfite and thiosulfate concentrations were determined in the Black Sea water by HPLC after preliminary derivatization of the studied ions with 2,2'-dithiobis (5-nitropyridine) and preconcentration on C18 cartridges. It was shown that in the upper part of the anoxic zone the thiosulfate content increases with depth, whereas the sulfite content decreases.

Романкевич Е.А., Ветров А.А., Ульянцев А.С.

(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва,
e-mail: romankevich@mail.ru)

**Заметки об органо-геохимических индикаторах в
океанологии**

Romankevich E.A., Vetrov A.A., Ulyantsev A.S.

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

Notes on organo-chemical indicators in oceanology

Ключевые слова: н-алканы, лигнин, изотопные маркеры, седиментация, диагенез

В обобщенном генерализованном виде представлены данные многолетних исследований, проведенных на различных судах в Мировом океане и морях Российской Арктики по изучению группового, молекулярного, изотопного состава органического вещества и его отдельных структур как индикаторов органо-геохимических процессов, протекающих в воде, взвеси и донных осадках на стадиях седиментогенеза и диагенеза. Рассмотрены наиболее информативные показатели процессов, включая молекулярные характеристики углеводородов, лигнина и других органо-геохимических структур. В общем виде представлены их возможности для интерпретации различных процессов.

Молекулярный изотопный состав органического и карбонатного вещества, их потоки и массы в современном океане теснейшим образом связаны с деятельностью биоты. Ее представители на суше и в океане заключают в себе молекулярные структуры, характерные для всех групп живого вещества самых разных уровней организации: от архей и бактерий (прокариоты) до простейших, грибов, наземных растений, водорослей, животных (эукариоты). В океанской среде (в воде, взвеси, донных осадках, конкрециях, поровых водах и рудах) содержатся сотни тысяч индивидуальных органических соединений, среди которых выделяются на групповом, молекулярном и изотопном уровнях маркеры, характеризующие их происхождение, физические, литологические, морфоструктурные, криогенные условия и обстановки, в которых они сохранились.

Примерно с середины прошлого века содержание углерода, его распределение, накопление, баланс масс с успехом используются как индикаторы биопродуктивности, потоков веществ в разных средах, биогеохимических и геологических процессов, протекающих в Мировом океане. Что касается молекулярных индикаторов, то их широкое использование в океанологии началось позднее из-за технических и методических трудностей. Хотя давно было осознано, что информационных потенциал липидов, углеводородов, полисахаридов, лигнина и танинов огромен, он недооценен. Повторялась ситуация, которая была в свое время с изотопами C, N, P, Si, Al, B, Ca, Cr и другими.

Тем не менее, в конце прошлого века и в начале 21 века молекулярный состав различных классов органических соединений изучался во многих окраинных и внутренних морях и океанах. В России целенаправленные исследования были проведены во многих экспедициях на крупных судах-лабораториях: Ак. Курчатов, Дмитрий Менделеев, Ак. Мстислав Келдыш, Ак. Сергей Вавилов, Профессор Штокман, Ак. Николай Страхов, Ак. М.А. Лаврентьев, Профессор Логачев, а также на ледоколах в Арктическом бассейне. К сожалению, системные исследования, включая воду, взвесь, осадки, биоту, поровые воды, потоки веществ изучались в комплексе лишь в отдельных районах, например, в Баренцевом, Карском, Лаптевых (1998–2019). Вместе с тем надо отметить, что комплексный (системный) подход к решению проблем, начиная с В.В. Докучаева и В.И. Вернадского, а потом А.П. Виноградова, Н.М. Страхова, А.П. Лисицына и многих их последователей, был характерной чертой фундаментальных исследований в России. Учения о биосфере и биогеохимии, разработанные В.И. Вернадским лишь спустя 20–30 лет были признаны и широчайшим образом используются в настоящее время зарубежными коллегами.

Накопленный опыт работы и анализ совокупности многих тысяч различных показателей подтвердил, что важным общенаучным выводом изучения арктической системы, ее изменений и функционирования является системный подход и квазиодновременное рассмотрение климатических, физических, биологических, геологических, морфоструктурных и креогенных условий протекания процессов, в которых всегда взаимодействуют минеральное и органическое вещество, имеющее огромный информационный потенциал. В России в последние годы основные работы в этом направлении были сосредоточены в Арктическом бассейне.

Некоторые результаты работ по проблеме в генерализованном виде изложены ниже. Отметим несколько:

- Наиболее информативными органо-геохимическими индикаторами процессов, протекающих в Мировом океана, являются: липиды, нормальные алканы, ПАУ, лигнин, стерины, полисахариды. Из-за особенности метаболизма и быстрой биодеградации (основной процесс) информационный потенциал простых сахаров, большинства аминокислот (глицин исключение), многие ненасыщенные жирные кислоты преимущественно используются для определения начальных стадий и скоростей деструкции органических веществ в воде и донных осадках.

- Морское (аквагенное) и наземное (терригенное) органическое вещество резко различаются не только по содержанию основных групп соединений (протеинов – 62 и 5% соответственно, углеводов – 25 и 62%, липидов – 15 и 6% и лигнина – 1 и 27%), но и по молекулярному весу и числу двойных связей (насыщенности) алканов, стеринов, алкенов, жирных кислот.

Для терригенного ОВ характерны более высокомолекулярные структуры.

• Информативность н-алканов как индикаторов седиментационных и геохимических процессов в океанической биосфере хорошо обосновано для воды, взвеси и донных осадков. Основными расчетными индексами, отражающими особенности литологогеохимических процессов являются: Carbon preference index [$(\Sigma \text{Нечет } C_{25}-C_{33} / \Sigma \text{Чет } C_{24}-C_{32}) + (\Sigma \text{Нечет } C_{25}-C_{33} / \Sigma \text{Чет } C_{26} - C_{34})/2$, High carbon preference index HCPI ($\Sigma \text{Нечет } C_{25}-C_{33} + \Sigma \text{Нечет } C_{27}-C_{35}/2(\Sigma \text{Чет } C_{26}-C_{34})$), Overall carbon preference index OCPI ($\Sigma \text{Нечет } C_{15}-C_{33} + \Sigma \text{Нечет } C_{17}-C_{35}/2 (\Sigma \text{Чет } C_{16}-C_{34})$), Terrestrial/aquatic ratio TAR ($(C_{27} + C_{29} + C_{31})/(C_{15} + C_{17} - C_{19})$), Short chain/long chain n-alkanes ratio S/L $\Sigma C_{10}-C_{22} / \Sigma C_{23}-C_{35}$]. Они отражают вклад в седиментационную, диагенетическую и катагенетическую системы гидрогенного и терригенного органического вещества и степень его преобразования.

Вышеприведенные индексы нечетности CPI, HCPI, OCPI отражают отношение терригенного и гидрогенного ОВ и степень его бактериальной (в основном) трансформации; индекс TAR – вклад наземной растительности в состав ОВ; индекс S/L – отношение в гомологическом ряду короткоцепочечных структур к длинноцепочечным, вклад гидрогенного ОВ; соотношение пристан/фитан (Pr/Ph) – окислительные или восстановительные условия при седиментации дегрита, пеллет и формировании донных осадков.

• Распределение н-алканов без четко доминирующих в гомологическом ряду нечетных структур отражает активную биологическую трансформацию ОВ; доминирование структур C29-C33 характеризует значительный вклад восков высших растений; высокое содержание C31 может отражать поступление пыльцы высших растений, эоловый перенос; предпочтительное использование микробиотой низкомолекулярных алканов ведет к избирательному увеличению длинноцепочечных.

• Большое значение имеют многие специфические биомаркеры, обнаруженные в ряде таксонов одноклеточных и многоклеточны организмов: диностерин – в динофлагелятах, алкеноны – в кокколитофоритах, некоторые алканы, изоприноиды, глицериды, гопаноиды и другие – в бактериях. Их структура, степень ненасыщенности, характер функциональных групп и стереохимия позволяют оценить консервативность ОВ, уровни диагенетического преобразования и бактериальной деструкции.

• Полиядерные ароматические углеводороды (ПАУ) распространены в почвах, донных осадках, воде и биоите и поступают из природных и антропогенных источников. Молекулярный состав природных ПАУ позволяет оценить вклад пирогенных (лесные пожары) и петрогенных (природные нефтяные высачивания), источников ОВ. Доля нафтилина в общем содержании ПАУ отражает вклад терригенного растительного материала. По соотношению флуорантена (FLT) к пирену (PYR) и антрацена

(ANT) к фенантрену (PHE) можно оценить вклад пирогенных и петрогенных компонентов ОВ в таких системах, как вода, лед, взвесь, донные отложения.

• Многолетние исследования лигнина и состава его фенолов, проведенные в Институте океанологии Валерием Ивановичем Пересыпкиным (24.07.1955 – 20.02.2016; книга «Биохимия лигнина», ГЕОС, 2010, 340 с.), а так же зарубежными исследователями, выявили его большую значимость как индикатора многих гидрогенных, геохимических и седиментационных процессов. Лигин как сложный естественный сополимер с гемицеллюлозой и целлюлозой весьма устойчив к ферментативному разложению, имеет переменный состав, отвечающий моделям хаотического разветвления кластера. Расчетные индексы на основе молекулярного состава фенолов лигнина: S/V, C/V, Ad/Alv, Ad/Als (соответственно соотношение силеневых структур к ванилиновым, коречных к ванилиновым, кислодных и альдегидных форм суммы ванилиновых силеневых структур) позволяют оценить таксономический состав, природу лигнина и долю терригенных компонентов, их источников (голосеменные, покрытосеменные растения, мхи, древесина, мягкие ткани), а также степень преобразования ОВ в потоках, взвеси и донных отложениях (диагенез, микробные трансформации). Низкие значения C/V отражают преобладания органического вещества трав.

• Производные триптофана являются маркером присутствия бактерий в донных осадках, их концентрация позволяет оценить биомассу прокариот. Продукты распада кутина и суберина – жирные кислоты специфического строения – маркируют присутствие в осадках терригенного ОВ растительного происхождения (листва, корни и кора высших наземных растений). Состав димерных фенолов лигнина позволяет оценить исходный биогеохимический статус лигнина (сохранность в отложениях), охарактеризовать стадию лигнификации растений, на которой происходило их захоронение (остатки молодых или зрелых растений, отмершие растительные остатки) и определить долю негидролизуемых фрагментов лигнина. Использование микроволновой подготовки, а также внешних и внутренних стандартов позволяет определить ванилиновую, силеневую, коричную группы, производные триптофана, бензойной кислоты и продукты распада кутина (жирные кислоты), димеры фенолов лигнина. Исследования донных отложений моря Лаптевых (Ивашкина лагуна, кровля мерзлоты на 12 метров) показали, что S/V индекс может служить маркером криогенного состояния осадков.

Исследования состава ОВ гидротермальных растворов и пород, отобранных на многих полях Срединно-Атлантического хребта (Броккен-Спур, Лост-Сити, Рейнбоу, ТАГ, Лаки-Страйт, Логачев, Снейк-Пит, Менез-Гвен) и на Восточно-Тихоокеанском поднятии (металлоносные осадки) выявили присутствие в этих образованиях липидных маркеров,

новосинтезированного хемолитотрофного ОВ, пиролитических углеводородов микробного генеза, а также abiогенных углеводородов (сульфидные руды с высокотемпературным изопреноидом кароненом, преобладание четных алканов C₂₆–C₄₀, на два порядка большим содержанием метана тяжелого изотопного состава d¹³(CH₄, −16 ÷ −24 ‰).

Проведенные нами исследования в Арктических морях России установили, что надежные выводы о потоках вещества, генезисе ОВ, процессах седиментации и диагенеза можно получить при квазиодновременном совместном определении аналитически независимых показателей, например, н-алканов, лигнина, изотопии углерода, С/N отношения, литолого-геохимических характеристик района.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема № 0149-2019-0006). Обработка аналитических результатов и их обобщение проведено за счет средств РФФИ (проект № 18-05-60214).

In a generalized form, data are presented from long-term studies conducted on various vessels in the World Ocean and the seas of the Russian Arctic on the study of the group, molecular, isotopic composition of organic matter and its individual structures as indicators of organo-geochemical processes in water, suspension and bottom sediments on stages of sedimentogenesis and diagenesis. The most informative indicators of the processes, including the molecular characteristics of hydrocarbons, lignin, and other organo-geochemical structures, are considered. In general, their capabilities for interpreting various processes are presented.

Саттарова В.В., Аксентов К.И.

(Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильчева ДВО РАН, г. Владивосток, e-mail: sv_8005@mail.ru)

Геохимические особенности глубоководных осадков

Курильской котловины Охотского моря

Sattarova V.V., Aksentov K.I.

(V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute FEB RAS, Vladivostok)

Geochemical features of the deep-sea sediments from the Kuril Basin (Sea of Okhotsk)

Ключевые слова: донные осадки, геохимия, Курильская котловина, Охотское море,

В глубоководных отложениях Курильской котловины Охотского моря изучено содержание и распределение химических элементов. Показано, что глубоководные отложения представляют собой пелит-алевритовые и алеврит-пелитовые диатомовые илы. Высокое содержание органического углерода (до 1,9 %) в донных отложениях объясняется биологической продуктивностью данного района. Статистическая обработка позволила определить несколько групп элементов, демонстрирующих контрастные тренды в изученных отложениях.

Особый интерес представляют собой глубоководные впадины, привлекающие внимание исследователей своим строением и географическим положением. Курильская котловина находится в южной части Охотского моря (рис. 1). В плане она напоминает треугольник, а ее дно представляет собой плоскую абиссальную равнину, слегка наклоненную к юго-востоку и приподнятую по краям. Средняя глубина бассейна составляет 3000 м, а максимальная глубина достигает 3374 м. Курильская котловина является естественным порогом, который ограждает морской бассейн от океана [1]. Юго-восточная окраина Курильского бассейна имеет сложную структуру из-за подводных гор. Они встречаются в виде дискретных вулканических сооружений или вулканических хребтов, которые простираются в Курильском бассейне на десятки километров [2]. Северный склон Курильской котловины состоит из экструзивных, интрузивных и метаморфических пород. Осадочный материал поступает в Курильскую котловину в основном со стороны островов, частично приносится в форме взвеси и в растворенном виде с океаническими поверхностными и глубинными водами. Воды, выходящие через Курильские проливы, в свою очередь выносят часть осадочного материала в океан.

Материалом для исследования послужили донные осадки, отобранные в международной экспедиции в Курильской котловине Охотского моря (проект SokhoBio, НИС «Академик М.А. Лаврентьев», 2015). Положение станций

показано на рис. 1. Обработка данных химического анализа проводилась методами математической статистики с помощью программы “STATISTICA 8.0”.

По гранулометрическому составу осадки Курильской котловины Охотского моря представлены пелит-алевритовыми и алеврит-пелитовыми илами оливкового цвета с большим содержанием диатомовых водорослей. Поверхностные осадки в интервале 1-6 см - жидкие и полужидкие илы.

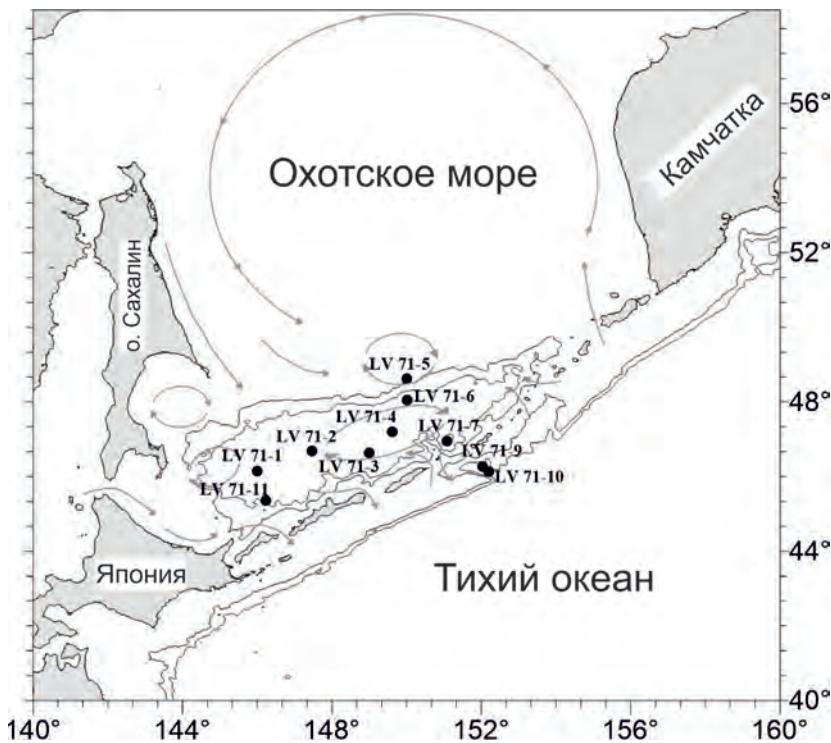


Рисунок 1. Схема расположения станций.

В поверхностном слое осадков среднее содержание общего кремнезема (SiO_2) составляет 60,55 %. Максимальное значение отмечается на ст. LV71-5 (65,87%), расположенной на склоне котловины, минимальное – в глубоководной части бассейна на ст. LV71-11 (55,94%).

Одним из характерных компонентов вещественного состава осадков является аморфный кремнезем ($\text{SiO}_{2\text{am}}$). По содержанию $\text{SiO}_{2\text{am}}$ поверхностные осадки являются слабокремнистыми (до 30%), исключением является ст. LV71-5 ($\text{SiO}_{2\text{am}}$ составляет 36,6%).

Содержание органического углерода в поверхностном слое осадков находится в пределах 0,84-1,92%. Максимальные концентрации отмечены на ст. LV71-1 (1,92%) и ст. LV71-11 (1,83%). На станциях, расположенных в районе пролива Буссол (ст. LV71-7 и LV71-9) отмечается низкое содержание органического углерода в осадках, возможно в связи с более высокой подвижностью вод в этом районе, препятствующей накоплению в осадках органического углерода. Концентрация фосфора по площади изменяется незначительно и составляет от 0,05 до 0,07%. Наиболее высокие концентрации марганца приурочены осадкам на ст. LV71-6 (до 3,87%). С распределением марганца в осадках в той или иной степени связаны особенности распределения бария, никеля и молибдена. Содержание железа варьирует от 2,35 до 4,35% с максимумом на ст. LV71-9.

Что касается редкоземельных элементов (РЗЭ), то результаты их показывают, что их суммарная концентрация в осадках составляет от 30,08 мг/кг (ст. LV55-9) до 89,58 мг/кг (ст. LV55-48), среднее – 68,98 мг/кг. Концентрация иттрия варьирует от 9,34 мг/кг (ст. LV71-5) до 18,65 мг/кг (ст. LV71-7), среднее – 12,49 мг/кг. Следует отметить, что общая концентрация лантаноидов находится в пределах 30,08–89,58 мг/кг. Характерны незначительные положительные европиевая и цериевая аномалии. Анализ спектров распределения РЗЭ в донных отложениях Курильской котловины позволил условно выделить две группы: первая включает станции, на которых донные осадки характеризуются довольно однородным распределением с незначительным преобладанием легких РЗЭ. Вторая группа включает станции, тренд распределения РЗЭ которых имеет противоположную картину – отмечается преобладание тяжелых РЗЭ.

Статистический анализ полученных данных показал, что по характеру распределения на площади элементы распадаются на несколько групп. Первая группа, которую составляют аморфный кремнезем, органический углерод, барий и фосфор обвязана своим происхождением, протекающим в водной толще и на дне моря биогенным процессам, и зависит главным образом от биологической продуктивности моря.

Вторая группа включает железо и ванадий, относящиеся к числу геохимически малоподвижных элементов. Для них характерно то, что основная масса их входит в состав поступающих в осадки продуктов денудации и вулканизма. Марганец, молибден и никель, составляют третью группу, более геохимически подвижную, в противоположность предыдущей группе.

Авторы благодарят сотрудников лаборатории геохимии осадочных процессов ТОИ ДВО РАН, проф. Ангелика Брандт (Зенкенбергский музей, г. Франкфурт, Германия), к.б.н. М.В. Малотину (ННЦМБ ДВО РАН,

Владивосток) за организацию экспедиций и предоставления фактического материала, а также сотрудников Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН за проведённые анализы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 18-77-10017) и частично по госбюджетной теме «Палеоокеанология окраинных морей Востока России и примыкающих районов Тихого океана, особенности и этапность кайнозойского осадконакопления, магматизма и рудогенеза» (№ AAAA-A17-117030110033-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родников А.Г., Забаринская Л.П., Пийп В.Б. и др. География региона Охотского моря // Вестник КРАУНЦ. Серия Науки о земле. 2005. № 5. С. 45–58.
2. Baranov B.V., Werner R., Hoernle K.A. et al. Evidence for compressionally induced high subsidence rates in the Kurile Basin (Okhotsk Sea) // Tectonophysics. 2002. V. 350. № 1. P. 63–97.

Distribution the chemical elements were studied in deep-sea sediments from the Kuril Basin Sea of Okhotsk. We show that deep-sea sediments are silty-clay and clayey silt diatom ooze. High C_{org} content (up to 1.9%) in sediments is explained by the biological productivity in the studied area. Statistical processing enabled us to determine several element groups that show contrasting trends in the studied sediments.

**Севастьянов В.С., Стенников А.В., Федулов В.С., Федурова
В.Ю., Кузнецова О.В., Наймушин С.Г., Дущенко Н.В.**
(Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва,
e-mail: vsev@geokhi.ru)

Изотопно-молекулярный состав газов морских осадков в области сипов моря Лаптевых

**Sevastyanov V.S., Stennikov A.V., Fedulov V.S., Fedulova V.Yu.,
Kuznetsova O.V., Naimushin S.G., Dushenko N.V.**

(Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow)

Isotope-molecular composition of marine sediment gases in the seep area of the Laptev Sea

Ключевые слова: морские осадки, сипы, газы, изотопный состав углерода, море
Лаптевых

Выделены углеводородные газы (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_8 , n- C_4H_{10} ,
i- C_4H_{10} , n- C_5H_{12} , i- C_5H_{12} , neo- C_5H_{12}), CO_2 , CH_3SCH_3 , COS из различных горизонтов
морского осадка в области сипов моря Лаптевых, построены кривые распределения
концентрации газов по глубине осадка, определен изотопный состав углерода
 CO_2 и метана. Показано, что содержание углеводородных (УВ) газов зависит от
биологической активности в морских осадках.

Регулярные наблюдения на арктических станциях показывают, что
на шельфе морей восточной части Арктики существуют естественные
источники эмиссии метана, действие которых проявляется в период
продолжительностью от 2 до 3 месяцев, когда акватория региона имеет
минимальный ледяной покров. Были обнаружены метановые факелы в
толще воды моря Лаптевых, достигающие размеров до 1 км в диаметре [1, 2].
Большинство исследователей связывает их происхождение с высвобождением
метана из деградирующей зоны стабильности газовых гидратов.

Несмотря на то, что метан в атмосфере имеет более короткое время
жизни, чем CO_2 , его влияние на парниковый эффект в 105 раз выше [3].

Во время проведения арктического рейса № 72 на НИС «Академик
Мстислав Келдыш» в 2018 г. с помощью бокс-корера были отобраны образцы
современных морских осадков в области метановых сипов, которые
расположены вблизи сочленения хребта Гаккеля с системой разломов на
шельфе. В этой области находится два газовых поля размером несколько км:
поля С 15 (станция 5947) и поле Оден (станции 5953-1, 2, 3). Расстояние
между ними примерно 50 км.

Объем пробы одного горизонта (с интервалом 5-10 см между пробами)
составлял 300 мл. Сразу после пробоотбора влажные осадки помещались

в бутылку с морской водой, куда закачивался гелиевый пузырь объемом 10 мл, в который переходили находящиеся в осадке газы. Для дегазации осадка бутылку помещали в ультразвуковую ванну на 20 мин, затем в сушильный шкаф на 12 часов, нагретый до температуры 50-55°C. Гелиевый пузырь с извлеченными газами с помощью шприца переносили в пенициллиновый флакон объемом 20 мл, заполненный солевым раствором и герметично закрытый крышкой.

Концентрацию газов измеряли при помощи газового хроматографа Кристаллюкс-4000М (Йошкар-Ола, Россия) с капиллярными колонками HP-Plot Q (30 м x 0.537 мм x 40 мкм) и ZB-5 (30 м x 0.53 mm x 5 μm).

Изотопный состав углерода газов, выделенных из осадков, измеряли методом CF-IRMS (масс-спектрометрия изотопных отношений при постоянном потоке), используя HP 6890 газовый хроматограф (Hewlett Packard) с капиллярной колонкой PoraPlot Q (30 м x 0.32 мм x 0.25 мкм), соединенный с Delta Plus масс-спектрометром изотопных отношений (Thermo Fisher Scientific, Бремен, Германия).

В поле сипов Оден находилась станция 5953, на которой отбирали 3 колонки морских осадков (5953-1, 5953-2, 5953-3).

Характерной особенностью состава газов из колонки 5953-3 (на поверхности которой находились бактериальные маты) является значительно повышенная концентрация углеводородов. Так, концентрация метана выше средней концентрации в других колонках на 4-5 порядка, вторым по содержанию идет пропен (с концентрацией на 3 порядка выше среднего уровня концентрации), затем все остальные газы, содержание которых превышает среднюю концентрацию в других колонках на 1-2 порядка. Присутствуют практически все УВ газы, отмеченные ранее, в том числе, неопентан, характерный для природных газов и нефтей.

Обычно на термогенный характер выделенных газов указывает наличие явных корреляций между отношениями разных групп изомеров – бутана и пентана [4]. Эти отношения для колонки 5953-3 попадают в область преимущественно высокотемпературного катагенеза.

Все углеводороды, выделенные из колонки 5953-3, можно разбить на две группы по картине изменения концентрации с глубиной. В первой группе относятся предельные углеводороды, концентрации которых резко повышаются до своего максимального значения к горизонту 7 см, затем она практически не изменяется. По-видимому, эти газы просачиваются из глубины, а на горизонте 7 см начинают активно рассеиваться, вследствие чего, наблюдается понижение их концентрации.

Ко второй группы относятся непредельные УВ, для которых характерно постоянное резкое изменение концентрации с глубиной. Также как и в первой группе, концентрации компонентов этой группы увеличиваются с глубиной

до горизонта 7 см. Затем на горизонте 10 см происходит уменьшение концентрации практически до приповерхностных значений, в некоторых случаях – до предела обнаружения. Изменение концентрации CO₂ ближе ко второй группе: на 10 см наблюдается общий минимум.

Оказалось, что концентрации предельных УВ значительно (1-2 порядка) превышают концентрацию непредельных УВ, что указывает на термогенную природу выделенных газов.

Величина δ¹³C метана изменялась от -85.1 до -68.7 ‰ при увеличении глубины осадка в колонке 5953-3. Следует отметить, что средняя по вертикальному профилю колонки 5953-3 величина δ¹³C CO₂ имеет наибольшее значение -18.5 ‰ по сравнению с величинами -21.6 ‰ и -26.7 ‰ для колонок станций 5953-1 и 5947, соответственно.

В колонках 5953-1, 5953-2, отобранных в несколько метрах от колонки 5953-3 в поле сипов Оден, распределения концентрации УВ газов в вертикальном разрезе осадка не сильно различаются между собой, но сильно отличаются от распределения УВ в колонке 5953-3.

Наибольшую концентрацию среди серных газов в морских осадках моря Лаптевых имеет диметилсульфид CH₃SCH₃, достигающий концентрации 138 мкг/л. Учитывая, что диметилсульфид имеет преимущественно биогенное происхождение, можно утверждать, что бактериальная деятельность наблюдается до глубины 50 см в осадках континентального склона и океанического ложа даже в арктических условиях.

В распределении концентрации газов в колонке осадка 5947, отобранной в поле сипов С 15, имеются некоторые особенности. Наблюдается повышенная средняя концентрация CH₄ и CO₂ в 3-10 раз по сравнению с пробами 5953-1 и 5953-2 и низкая бактериальная активность. Такое распределение концентрации газов в морском осадке колонки 5947 указывает на то, что существует приток глубинных УВ газов в поверхностные слои.

Авторы благодарят М.В. Флинт – руководителя арктической экспедиции рейса № 72 на НИС «Академик Мстислав Келдыш» за помощь и поддержку при проведении экспедиционных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 14-50-000-98 и в рамках госзадания ГЕОХИ РАН по теме № 0137-2019-0013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лобковский Л.И., Никифоров С.Л., Дмитриевский Н.Н. и др. О процессах газовыделения и деградации подводных многолетнемерзлых пород на шельфе моря Лаптевых // Океанология. 2015. Т. 55. № 2. С. 312–320.
- Черных Д.В., Юсупов В.И., Саломатин А.С. и др. Новый акустический метод количественной оценки пузырькового потока метана в системе донные отложения – водная толща и его реализация на примере

- моря Лаптевых, Северный Ледовитый океан // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 11. С. 153–167.
3. Shindell D.T., Faluvegi G., Koch D.M. et al. Improved attribution of climate forcing to emissions // Science. 2009. V. 326. P. 716–718.
 4. Igari S., Maekawa T., Suzuki Y. Pentane and hexane isomers in natural gases from oil and gas fields in Akita, Niigata and Hokkaido, Japan: Determination factor in their isomer ratios // Geochemical Journal. 2007. V. 41. P. 57–63.

Hydrocarbon gases (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_8 , $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$, $\text{i-C}_4\text{H}_{10}$, $\text{n-C}_5\text{H}_{12}$, $\text{i-C}_5\text{H}_{12}$, neo- C_5H_{12}), CO_2 , CH_3SCH_3 , COS from different horizons of the sea sediment in the seep area of the Laptev sea were released, the curves of the distribution of gas concentration over the depth of the sediment were constructed, the carbon isotopic composition of CO_2 and CH_4 was determined. It is shown that the content of gases depends on the biological activity in marine sediments.

Сорокина В.В., Герасюк В.С., Сойер В.Г.

(Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, г. Ростов-на-Дону, e-mail: v.sorok@mail.ru)

Органический углерод в континууме Нижний Дон – северо-восточная часть Черного моря в 2006-2018 гг.

Sorokina V.V., Gerasyuk V.S., Soier V.G.

(Federal Research Centre The Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Science, Rostov-on-Don)

Organic Carbon along the Lower Don – northeastern part of the Black Sea continuum in 2006-2018

Ключевые слова: органический углерод, Нижний Дон, Азовское море, Черное море

Определены уровни содержания растворенного органического углерода (DOC) в водном континууме Нижний Дон – Таганрогский залив – Азовское море – Керченский пролив – северо-восточная часть Черного моря на основе БД экспедиционных наблюдений ЮНЦ РАН 2006–2018 гг. Впервые показана сезонная динамика концентраций DOC и взвешенного органического углерода (POC) в водах Нижнего Дона и Азовского моря.

Содержание органического вещества в природных водах наряду с минеральными солями является важной характеристикой состояния вод и свидетельствует об интенсивности внутриводоёмных процессов развития живых организмов. Органический углерод, входящий в состав органического вещества, используется как мера его накопления в природных водах, характеризуя трофический статус водоёмов. Несмотря на важность этого показателя ему удалено мало внимания в литературе, посвященной Нижнему Дону и Азовскому морю [1–6].

Более 10 лет Южный научный центр РАН проводит научные исследования в южных морях России, что позволило сформировать БД экспедиционных наблюдений за период 2006–2018 гг. В БД представлена информация о гидрологических и гидрохимических показателях (в том числе, органическом углероде и биогенных элементах), концентрации хлорофилла *a*, продукции и деструкции органического вещества.

Материал для исследования уровня накопления DOC и POC в водах Нижнего Дона, Таганрогского залива, Азовского моря и северо-восточной части Черного моря получили в ходе экспедиционных исследований 2006–2018 гг. с отбором проб с борта научно-исследовательских судов «Профессор Панов», «Денеб», ледокола «Капитан Демидов», маломерных судов и непосредственно с берега на глубине до 1 м. Общее количество определений концентрации DOC и POC составило: для Нижнего Дона 162

и 52, Таганрогского залива 271 и 80, собственно Азовского моря 169 и 16, Керченского пролива 13 и 6, северо-восточной части Черного моря 84 и 15 соответственно (рис. 1А).

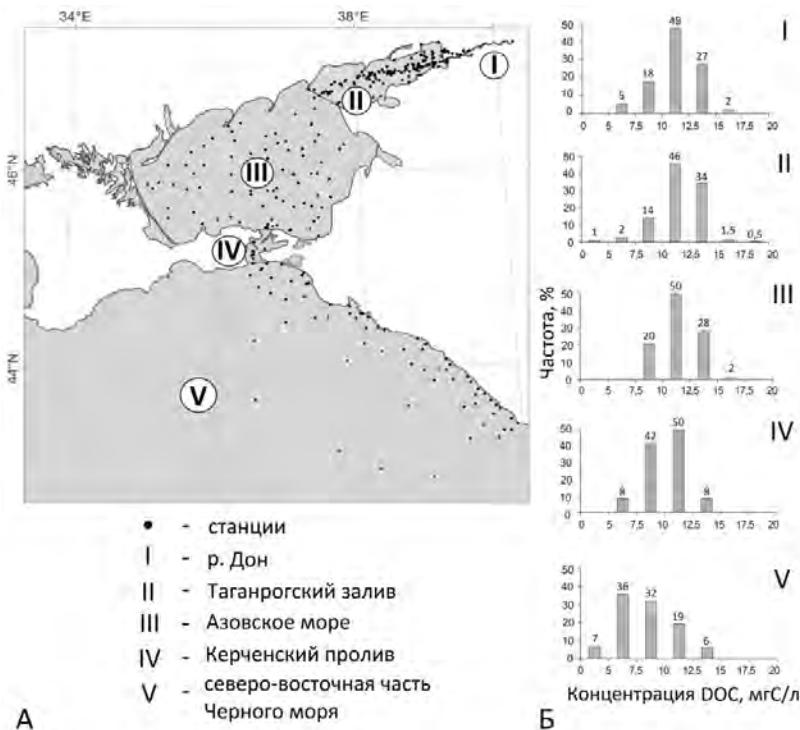


Рисунок 1. Схема расположения станций (А) и частота встречаемости значений концентраций DOC (Б)

Пробы воды отбирали преимущественно с горизонта 0–0,5 м в стерилизованную пластиковую посуду. Измерения проводили в стационарной лаборатории ЮНЦ РАН. Для определения РОС полученную пробу воды фильтровали через предварительно прокаленный при 450°C стекловолокнистый фильтр MGF («Sartorius») с порами 0,7 мкм. Органическое вещество, осажденное на стекловолокнистых фильтрах, определяли способом мокрого сожжения с бихроматом калия при нагревании в присутствии сернокислого серебра. Концентрацию РОС определяли путем умножения полученной величины бихроматной окисляемости на коэффициент 0,375 [7].

Определение DOC выполняли методом высокотемпературного сжигания (800°C) в атмосфере чистого кислорода и с применением катализатора –

оксида церия. Образующийся диоксид углерода определяли методом оптико-акустической регистрации в ИК-области с помощью прибора multi-N/C 3100 (Германия). Результат измерений DOC выражали по общепринятым химическим параметру – органическому углероду.

Для обобщения результатов полевых наблюдений использовали общепринятые методы математической статистики. Статистические характеристики (среднее медианное значение и стандартное отклонение) гидрохимических параметров рассчитывали по месяцам, затем среднемесячные значения усредняли за период наблюдений.

Выявленные особенности пространственно-временной динамики концентраций DOC и РОС относятся в основном к маловодному периоду на Нижнем Дону 2007–2017 гг. ($13\text{--}17 \text{ км}^3/\text{год}$ при норме стока $\sim 22 \text{ км}^3$ [8]) без выраженного половодья в апреле – мае. В работе также представлены результаты обработки данных 2018 г., отличающегося высоким половодьем и водным стоком ($23 \text{ км}^3/\text{год}$).

Концентрации DOC в водах Нижнего Дона, Таганрогского залива и собственно Азовского моря имели повышенные значения по сравнению с другими регионами, схожими в географическом плане, и отличались относительно малой вариабельностью – 10.9 ± 1.6 , 11.2 ± 1.5 и $11.5\pm1.3 \text{ мгС/л}$ соответственно. В Керченском проливе и северо-восточной части Черного моря средние концентрации уменьшались до 9.4 ± 1.8 и $7.0\pm1.4 \text{ мгС/л}$ соответственно. Коэффициент вариации всей выборки не превышал 20%. Пространственные различия наблюдаемых концентраций DOC в исследуемом регионе хорошо иллюстрирует рисунок 1Б.

В рассматриваемый период (2007–2017 гг.) значения концентраций DOC в Таганрогском заливе на береговых станциях в среднем за год были больше на 1 мгС/л чем концентрации на морских станциях за исключением периода с января по март. Особенно большое превышение было характерно для ноября и декабря (3 и 5 мгС/л, соответственно). С учетом значений на береговых станциях средняя концентрация DOC Таганрогского залива составила 11.7 мгС/л . Установлено статистически достоверное превышение концентраций DOC в Таганрогском заливе над концентрациями в р. Дон в среднем на 7% в течение всего года с минимальными различиями в апреле и в ноябре-декабре.

Несмотря на слабовыраженные различия среднемесячных концентраций DOC в течение года, все же можно отметить повышенные концентрации в зимне-весенний период и пониженные в остальную часть года.

Большой разброс данных был характерен для концентраций РОС. Коэффициент вариации выборки составил более 40%. В водах Нижнего Дона концентрация РОС в среднем составила 0.99 ± 0.4 , Таганрогского залива – 1.9 ± 0.7 , собственно Азовского моря – 1.5 ± 0.5 , Керченского пролива

– 0.4 ± 0.2 , северо-восточной части Черного моря – 0.14 ± 0.7 мгС/л.

Для сезонного хода концентраций РОС характерна тенденция увеличения в теплый сезон и уменьшения в холодный, что объясняется в основном жизненным циклом фитопланктона.

Данные 2018 г., отличающегося повышенным донским стоком и ярко выраженным половодьем в апреле – июне, позволили установить отличие в сезонном ходе концентраций DOC в маловодные и многоводные годы. Так, поступление распределившихся вод весеннего половодья, обедненных растворенным органическим веществом, привело к уменьшению в апреле концентраций DOC как в водах Нижнего Дона (более чем в 2 раза), так и в водах Таганрогского залива и Азовского моря (в 1.5 раза).

Высокие значения и вариабельность концентраций органического углерода донских и азовских вод – в основном результат внутриводоёмных жизненных процессов, включающих интенсивное продуцирование микроводорослей, их потребление консументами и активное бактериальное перерабатывание отмерших организмов с накоплением органического вещества в воде.

Различия в существующих опубликованных оценках концентраций DOC и РОС могут быть объяснены сезонной неоднородностью их наблюдаемых значений. Следует отметить, что за весь период инструментальных наблюдений выполнено крайне мало определений концентрации DOC и РОС. Так, например, в работе [1] для периода 1949–1950 гг. по результатам шести определений концентрации DOC менялись в водах Нижнего Дона в интервале 5.7–15.6 при среднем значении 10.9 мгС/л. В работе [2] содержание DOC в устье Дона оценено в среднем как 5.7 при вариации от 4.7 до 6.5 мгС/л (1980 г.). В рассматриваемый период выполнена работа [3], в которой приведена средняя концентрация DOC в устье Дона в июле и сентябре 2006 г. – 8.2 и 9.4 соответственно, при изменениях в пределах 8.1–9.7 мгС/л. Все описанные выше значения концентраций DOC вписываются в сезонную изменчивость этого параметра, выявленную в настоящей работе. Оценка среднего за период 2007–2017 гг., составляющая 10.9 мгС/л, ближе всего к работе [1].

Авторы благодарят за помощь в проведении полевых и лабораторных исследований В.В. Поважного, Е.Г. Алешину, А.В. Клещенкова. *Публикация подготовлена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН на 2019 г., № гр. проекта 01201363188.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дацко В.Г. Органическое вещество в водах южных морей СССР. М.: Изд. АН СССР, 1959. 271 с.

2. Артемьев В.Е. Геохимия органического вещества в системе река–море. М.: Наука, 1993. 204 с.
3. Агатова А.И., Аржанова Н.В., Лапина Н.М., Торгунова Н.И. Пространственно-временная изменчивость органического вещества Азовского моря // Водные ресурсы. 2008. Т. 35. № 6. С. 703–714.
4. Никаноров А.М., Смирнов М.П., Клименко О.А. Многолетние тенденции общего и антропогенного выноса органических и биогенных веществ реками России в Балтийское, Черное, Азовское, Каспийское моря и в озеро Байкал // Водные ресурсы. 2010. Т. 37. № 2. С. 209–217.
5. Александрова З.В., Баскакова Т.Е., Картамышева Т.Б., Скороход И.А. Биогенные элементы и органическое вещество в Азовском море // Материалы V Всерос. симп. с междунар. участием. «Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах» (10–14 сентября 2012 г., г. Петрозаводск, Респ. Карелия, Россия). Петрозаводск: Карельский науч. центр РАН, 2012. С. 316–319.
6. Сорокина В.В., Бердников С.В. Биогенная нагрузка Дона и Кубани на экосистему Азовского моря. // Водные ресурсы. 2018. Т. 45. №6. С. 670–684. doi: 10.1134/S0321059618060147.
7. Алексин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л.: Гидрометеоиздат, 1973. 268 с.
8. Сорокина В.В., Ивлиева О.В., Лурье П.М. Динамика стока на устьевых участках рек Дон и Кубань во второй половине XX века // Вестник ЮНЦ РАН. 2006. Т. 2. № 2. С. 58–67.

The levels of dissolved organic carbon in the water continuum the Lower Don – the Taganrog Bay – the Sea of Azov – the Kerch Strait – northeastern part of the Black Sea were determined using the database of field observations of the SSC RAS for the period from 2006 to 2018. For the first time, the seasonal dynamics of dissolved (DOC) and particulate (POC) organic carbon concentrations in the Lower Don and the Sea of Azov are shown.

Федоров А.В., Парамонов Л.Е., Силкин В.А.

(Южное отделение Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва,

e-mail: aleksey_fedorov_199001@mail.ru)

Свет как фактор регуляции структуры фитопланктона

Fedorov A.V., Paramonov L.E., Silkin V.A.

(Shirshov Institute of oceanology RAS, Southern branch, Gelendgik)

Light as regulator of phytoplankton community structure

Ключевые слова: фитопланктон, свет, структура сообщества, Черное море

Рассчитана потенциальная способность поглощать свет для диатомовых водорослей Черного моря. Показано, что по этому критерию все диатомеи делятся на два класса и эти классы имеют разные экологические стратегии. Среднесуточная поглощенная энергия ФАР единицей объема клеток фитопланктона, определяемая как произведение потенциальной способности поглощать свет и среднесуточной падающей солнечной энергии, имеет максимальные значения для доминирующего вида и этот показатель достоверно не отличается у разных диатомей.

Структура фитопланктонного сообщества определяет биогеохимическую роль первично-продукционного звена в экосистеме. Учитывая, что фитопланктон играет важную роль в формировании климата планеты, выявление механизмов формирования структуры сообщества представляется важной задачей. В основном эти задачи решались с использованием элементов минерального питания как управляющих факторов, и в этом направлении найдены условия доминирования основных видов фитопланктона. Энергетический регулятор структуры оставался вне зоны внимания, прежде всего, потому, что это очень сложный фактор для исследователей. В водной среде происходят сложные изменения как мощности падающего света, так и его спектрального состава. В настоящей работе предложен новый подход для исследования влияния света на структуру фитопланктонного сообщества. Он основан на использовании такого параметра как потенциальная возможность клетки поглощать энергию света. В основу расчета этого параметра положена идея зависимости оптических спектров поглощения от размера и формы клеток. Выяснилось, что принципиальным для оптических свойств являются объем и площадь проекции клеток на плоскость, перпендикулярную направлению падающего излучения [1] и разработан алгоритм расчета [2]. Это позволяет оценивать энергию, поглощенную единицей объема клеток фитопланктона.

Основными объектами исследования были доминирующие виды диатомовых водорослей северо-восточной части Черного моря [3]. Оценки спектров поглощения в зависимости от размера, формы и пигментного

состава клеток фитопланктона проводили в соответствии с работами [2]. Расчеты производились как для природного фитопланктона северо-восточной части Черного моря, так и водорослей, полученных в экспериментальных исследованиях [4].

Расчеты показали, что по потенциальной способности поглощать свет доминирующие виды фитопланктона Черного моря делятся на два класса – мелкоклеточные и крупноклеточные диатомеи. Высокая потенциальная способность поглощать свет позволяет мелкоклеточным диатомеям доминировать зимой или в нижних слоях воды летом. Для крупноклеточных диатомей основным биотопом являются верхние слои и возможность доминировать только летом. Отсюда следует, что эти два класса имеют разные экологические стратегии, позволяющие регулировать положение вида во времени и пространстве. Предложен новый параметр – среднесуточная поглощенная энергия ФАР единицей объема клеток фитопланктона, который является произведением потенциальной способности поглощать свет и среднесуточной падающей солнечной энергии. Расчеты показали, что для доминирования вида значение его должно быть максимальным. При этом максимальные значения данного параметра у разных видов диатомей достоверно не отличаются. Таким образом, необходимым условием для доминирования вида является максимальные значения среднесуточной поглощенной энергии.

Работа выполнена в рамках госзадания, тема № 0149-2019-0014

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Парамонов Л.Е., Сорокина О.В. Моделирование спектров поглощения диатомовых водорослей // Труды VIII международной конференции «Современные проблемы оптики естественных вод». 2015. С. 126–129.
2. Парамонов Л.Е. Спектр показателей поглощения и внутриклеточная концентрация пигментов цианобактерий на примере *Spirulina platensis* // Оптика атмосферы и океана. 2018. Т. 31. № 2. С. 103–108.
3. Silkin V.A., Pautova L.A., Giordano M. et al. Drivers of phytoplankton blooms in the northeastern Black Sea // Mar. Poll. Bull. 2019. V. 138. P. 274–284.
4. Silkin V.A., Pautova L.A., Pakhomova S.V. et al. Environmental control on phytoplankton community structure in the NE Black Sea // JEMBE. 2014. V. 461. P. 267–274.

The potential ability to absorb light for diatoms of the Black sea has been calculated. It is shown that according to this criterion all diatoms are divided into two classes and these classes have different ecological strategies. The average daily absorbed energy of the PAR by the unit cell volume defined as the product of the potential ability to absorb light and the average daily solar irradiance has maximum values for the dominant species and this indicator does not significantly differ from diatoms to diatoms.

Федоров Ю.А.¹, Дмитрик Л.Ю.¹, Предеина Л.М.²,

Доценко И.В.¹

(¹Южный Федеральный Университет, г. Ростов-на-Дону, e-mail: ldmitrik@sfedu.ru;

²ФГБУ «Гидрохимический институт», г. Ростов-на-Дону)

Модельный эксперимент по изучению влияния содержания сульфата трехвалентного железа на распределение форм миграции ионов металла

Fedorov Yu.A.¹, Dmitrik L.Yu.¹, Dotsenko I.V.¹, Predeina L.M.²

(¹Southern Federal University, Rostov on Don; ²Hydrochemical Institute, Rostov on Don)

Model experiment to study the effect of iron sulfate on the distribution of its migration forms

Ключевые слова: эксперимент, железо, форма миграции, распределение, река Дон

Эксперимент проводился в лабораторных условиях при естественном освещении. Его целью было изучение влияния добавки иона Fe^{3+} на распределение форм миграции этого металла в природных речных водах. В аквариумы с природной водой реки Дон вносили раствор с сульфатом трехвалентного железа в концентрациях 1,0 и 5,0 мг/л Fe^{3+} , и в течение 5 суток наблюдали за динамикой концентраций растворенного, взвешенного и валового железа.

Азовское море является конечным водоемом стока реки Дон, которая находится под мощным антропогенным воздействием, обусловленным в том числе и поступлением в неё содержащих высокие концентрации железа шахтных вод. На примере изучения цикла железа по мегапрофилю «воды суши - морские воды», показано, что наблюдается его переход из твердого состояния в растворенное, а затем в конечных водоемах стока имеет место обратное выведение растворенной формы миграции железа из гидросферы в литосферу, но уже в твердой фазе [1, 2]. В условиях аэрации при микробиологическом и химическом окислении пирита образуются сульфаты двух- и трехвалентного железа и кислые шахтные воды «чистого генетического типа» (по терминологии Дурова С.А) [2]. Основной особенностью существования в шахтных водах растворенного сульфата трехвалентного железа является наличие в них кислой среды и сульфидокисляющих бактерий. При повышении значений pH и изменении состава бактериального пулла наблюдается образование слабо растворимых, выпадающих в осадок гидроксидов и фосфатов железа, что [2], существенно снижает в воде содержание растворенной формы железа III и фосфора. В связи с этим представляет большой интерес изучение влияния содержания сульфата трехвалентного железа на распределение содержания ионов этого металла в растворенной и взвешенной формах миграции.

Воду для эксперимента отбирали на устьевом участке р. Дон, с причала, расположенного на улице Береговая города Ростов-на-Дону. Ее помещали в стеклянные аквариумы вместимостью 10 л, и отбирали для анализов через 4 часа после внесения солей металлов, а затем ежедневно в одно и то же время в течение 5 суток. Концентрации растворенного железа общего, валового, а также Fe (II) определялись по методикам [4,5]. Для обозначения суммарной концентрации всех растворенных форм нахождения железа в воде мы использовали термин «железо общее». Концентрация железа III рассчитывалась по разности между содержанием растворенного железа общего и Fe (II). Термин «валовое содержание» или «валовая концентрация» применяли, когда говорили о суммарном содержании в воде как растворенных, так и взвешенных форм этого металла.

Ход эксперимента

Концентрация растворенного железа общего (рис. 1) в контроле в течение двух суток существенно снижалась с 0,113 до 0,030 мг/л, а к концу эксперимента наблюдался ее небольшой рост до 0,056 мг/л. При добавке $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ из расчета 1 мг/л уже через 4 часа происходило снижение концентрации растворенной формы железа общего до 0,019 мг/л. На 3 сутки концентрация снизилась до 0,012 мг/л, и лишь к концу эксперимента наблюдалось незначительное повышение до 0,039 мг/л. При внесении 5 мг/л Fe^{3+} концентрация растворенной формы практически не отличалась от контроля и составляла 0,109 мг/л, большая часть добавленного железа перешла во взвесь. Затем наблюдалось резкое снижение концентрации растворенного железа общего до 0,025 мг/л, а к концу эксперимента незначительно возросло до 0,034 мг/л. Кроме контрольной пробы, содержание растворенной формы миграции железа не превышало 20% от валовой концентрации металла.

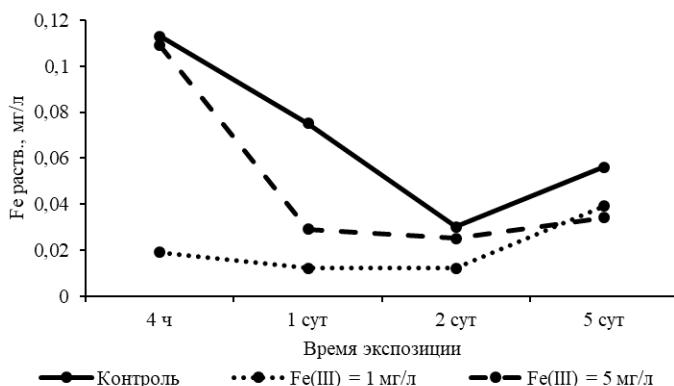


Рисунок 1. Динамика содержания растворенного железа общего ($\text{Fe}_{\text{общ}}$).

Содержание взвешенной формы железа (рис. 2) в контроле изменялось незначительно, в первые сутки увеличилось с 0,231 до 0,324 мг/л, а затем постепенно уменьшалось до исходной концентрации. При добавке железа из расчета 1 мг/л через 4 часа концентрация $\text{Fe}_{\text{взв}}$ составила 1,025 мг/л. Через 1 сутки его содержание снизилось до 0,857 мг/л и в дальнейшем практически не изменялось. Через 4 часа после внесения 5 мг/л Fe^{3+} содержание $\text{Fe}_{\text{взв}}$ составило 4,942 мг/л. Через 1 сут происходило снижение до 3,260 мг/л, а в дальнейшем наблюдалось небольшое повышение концентрации взвешенной формы железа до 3,695 мг/л.

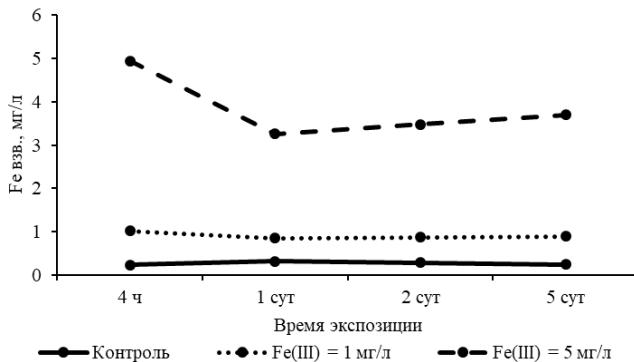


Рисунок 2. Динамика содержания взвешенной формы железа ($\text{Fe}_{\text{взв}}$)

Процентное содержание растворенной формы миграции с увеличением валового содержания железа уменьшалось экспоненциально во всем диапазоне концентраций. Коэффициент корреляции составил $r=0,83$ ($P>0,01$) (рис. 3). Результат проведенного эксперимента показал, что добавки иона железа Fe^{3+} к природной воде из р. Дон не увеличивали концентрацию растворенного железа общего. Уже через 4 часа после внесения добавки концентрации растворенного железа общего оказались сопоставимы с контролем и не превышали 0,113 мг/л, а в некоторых случаях были даже ниже значений в контроле.

Концентрации взвешенных форм металла были сопоставимы с концентрациями добавок. Таким образом, практически все количество добавленного Fe^{3+} перешло во взвешенное состояние и выпадало в осадок по большей части в виде гидроксидов, а также фосфатов железа.

Эксперимент показал, что добавки иона железа Fe^{3+} к природной воде из р. Дон не увеличивали концентрацию растворенного железа общего. Уже через 4 часа после внесения добавки концентрации растворенного железа общего оказались сопоставимы с контролем и не превышали 0,113 мг/л, а

в некоторых случаях были даже ниже значений в контроле. Концентрации взвешенных форм металла были сопоставимы с концентрациями добавок. Таким образом, практически все количество добавленного Fe^{+3} перешло во взвешенное состояние и выпадало в осадок большей части в виде гидроксидов, а также фосфатов железа.

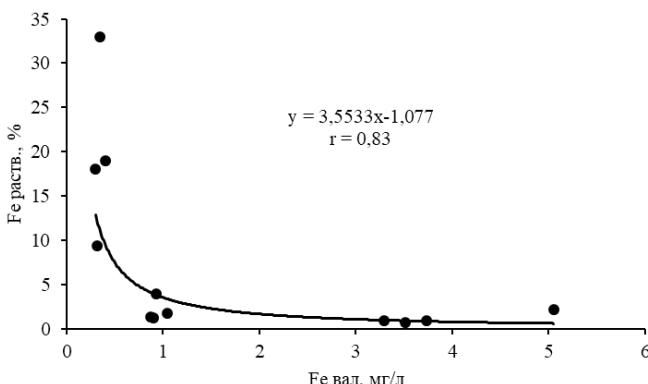


Рисунок 3. Зависимость процентного содержания растворенной формы железа от его валовой концентрации в эксперименте I с добавками $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

По результатам эксперимента установлено, что с увеличением концентрации валового железа относительная доля его растворенной формы миграции уменьшалась экспоненциально. Коэффициент корреляции между концентрацией валового железа и процентным содержанием растворенного железа составил $r = -0,83$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №19-05-00770

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dmitrik L., Dotsenko I., Fedorov Yu., Predeina L. The changing of occurrence and migration iron formed in water at megaprofil “Mine water – The Don River – Azov Sea” // Conference proceedings 19th International Multidisciplinary Scientific Geoconference, SGEM 2019 (Albena; Bulgaria; 30 June 2019 – 6 July 2019). 2019. V. 19. Is. 5.1. P. 703–711.
2. Dmitrik L., Fedorov Yu., Predeina L. et al. The main regularities of concentrations changes of orthophosphate in experiments with additives $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ // Conference proceedings 19th International Multidisciplinary Scientific Geoconference, SGEM 2019 (Albena; Bulgaria; 30 June 2019 – 6 July 2019). 2019. V. 19. Is. 5.1.

3. Федоров Ю.А. Стабильные изотопы и эволюция гидросферы. М.: МО РФ Центр «Истина», 1999. 370 с.
4. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации железа общего в водах фотометрическим методом с 1,10-фенантролином. Ростов н/Д.: Гидрохимический институт, 2006. С. 12.
5. РД 52.24.521-2009. Методические указания. Массовая концентрация железа (II) в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с 1,10-фенантролином. Ростов н/Д.: Гидрохимический институт, 2009. С. 15.

The experiment was carried out in the laboratory under natural light. His aim was to study the effect of the addition of Fe^{3+} ion on the distribution of migration forms of this metal in natural river waters. A solution with ferric sulfate at concentrations of 1.0 and 5.0 mg/l Fe^{3+} was introduced into aquariums with natural water of the Don River, and the dynamics of concentrations of dissolved, suspended and gross iron was observed for 5 days.

Шевченко В.П.¹, Маслов А.В.², Федоров Ю.А.³

(¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, e-mail: vshevch@ocean.ru; ²Институт геологии и geoхимии им. А.Н. Заваризкого УрО РАН, Екатеринбург, e-mail: amas2004@mail.ru; ³Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, e-mail: fedorov@sfedu.ru)

Систематика ряда элементов-примесей в продуктах извержений некоторых грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа

Shevchenko V.P.¹, Maslov A.V.², Fedorov Yu.A.³

(¹Shirshov Institute of Oceanology, RAS, Moscow, ²Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of RAS, Yekaterinburg; ³Southern Federal University, Rostov-on-Don)

Systematics of a number of trace elements in the products of eruptions of some mud volcanoes of the North-West Caucasus

Ключевые слова: грязевые вулканы, Северо-Западный Кавказ, систематика редких и рассеянных элементов

Изучена систематика ряда элементов-примесей в сопочном иле 6 грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа (Гефест, Миска, Семигорский, Тиздар, Школьный, Шуго). Обсуждается соотношение состава сопочного ила и отложений, в которых находятся корневые системы изученных вулканов.

Грязевые вулканы (ГВ) Северо-Западного Кавказа являются геологическим феноменом, изучением которого занимаются многие специалисты. В большинстве районов корни ГВ локализованы на глубинах от 3–4 до 8–10 км в глинистых толщах от нижнего мела до олигоцен–нижнеплейстоценовых отложений майкопской серии (майкопа) [1–3]. Всего в пределах Северо-Западного Кавказа известно более 40 ГВ.

В литературе имеется мало данных об особенностях распределения в продуктах ГВ малых элементов, в том числе редкоземельных (РЗЭ). Указывается лишь (на основании спектрального анализа), что сопочные отложения постоянно обогащены В и Mo, концентрации которых не зависят от геохимической специализации пород фундамента вулканов [4]. В продуктах ГВ отмечены повышенные концентрации B, Hg, As и Li (возможное свидетельство значительной глубины корневой системы ГВ).

На основе данных ICP-MS анализа нами уже были проанализированы особенности распределения элементов-примесей в пробах сопочного ила вулканов Шуго, Тиздар и Семигорского [5]. Показано, что многие элементы имеют небольшие кларки концентрации относительно постархейского среднего австралийского сланца (PAAS) [6]. Величина $(La/Yb)_N$ в пробах

варьирует от ~6.0 до 9.5, деплетирование тяжелых РЭЭ не наблюдается. Для сопочного ила характерна отрицательная Eu аномалия (0.7–0.8), а Ce аномалия отсутствует. Для сравнения, данные о распределении элементов в сопочном иле вулкана Булганак (Керченский п-ов) [7], демонстрируют пониженные по сравнению с PAAS концентрации K. Заметные вариации в них Ca и Sr обусловлены количеством аутигенных и биогенных карбонатов, а также присутствием целестина и его Ba разности. Пробы обогащены Na и В относительно PAAS. В них также больше по сравнению со средней верхней корой Li, Cs, U, Zn, Co, V, As, Se, Sb, Hg и Cd.

В настоящем сообщении рассмотрено распределение элементов-примесей в валовых пробах сопочного ила вулканов Гефест (45.253° с.ш., 37.436° в.д.), Миска (45.278° N, 37.387° E) и Школьный (45.028° N, 37.586° E) (публикуются впервые), Семигорский (44.901° N, 37.598° E) и Шуго (45.07° N, 37.611° E) (существенно расширены по сравнению с [5]), а также Тиздар (45.357° N, 37.099° E).

Распределение относительно PAAS. Сравнение содержаний редких и рассеянных элементов в PAAS [6] и в сопочном иле показывает, что средними содержаниями от 0.75 до 1.25 PAAS (т.е. практически сопоставимыми) в последнем для ГВ Булганак обладают Sc, Cr, Co, Ni, Ga, Mo, Pb и U (рис. 1).

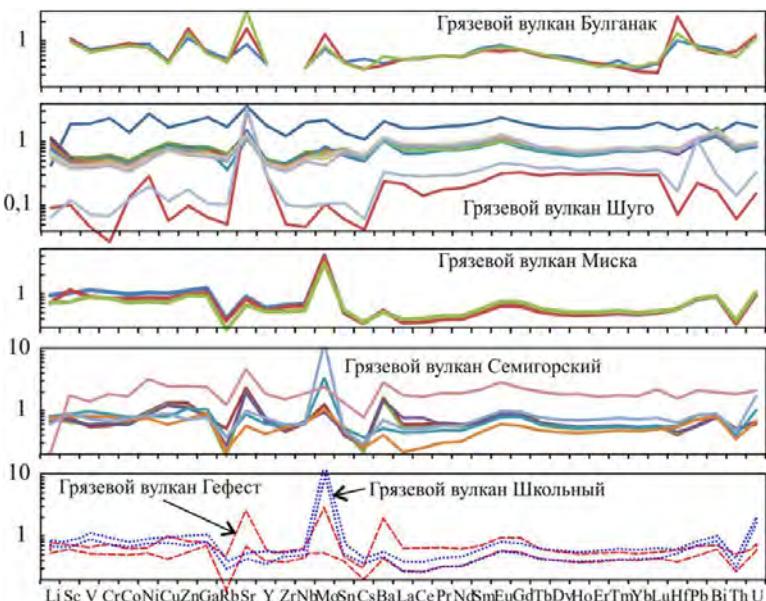


Рисунок 1. Нормированные на PAAS [6] содержания элементов-примесей в сопочном иле некоторых ГВ Северо-Западного Кавказа.

Сопочный ил вулкана Тиздар содержит в сопоставимом с PAAS количестве такие элементы как Cr, Ni, Zn, Ga, Y, Nb, Mo, Sn, Sm...Ho, Tm, Lu и Pb. В продуктах ГВ Шуго и Миска к этой же категории принадлежат соответственно Cu, Ba, La...Tb, Tm, Lu, Pb, Bi, Th, U и Li, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Pb, Bi, U. Вулкан Семигорский характеризуется сопоставимыми с PAAS содержаниями Sc, V, Cr, Co, Ni. Cu, Zn, Ga, Rb, Y, Nb, Sm...Tb, Lu, Pb, Bi и U. Для сопочного ила ГВ Гефест и Школьный характерны сопоставимые с PAAS концентрации Ga, Ba, Eu и Li, Sc, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Ga, Pb, Bi. При этом в продуктах ГВ Булганак среднее содержание Zn составляет 1.34 PAAS, вулкана Миска среднее содержание Mo равно 3.68 PAAS, вулкана Семигорский среднее содержание Sr равно 1.95 PAAS, а содержание Mo – 2.97 PAAS. Сопочный ил вулкана Гефест характеризуется средними содержаниями Sr и Mo соответственно 1.41 и 1.50 PAAS, тогда как в продуктах ГВ Школьный среднее содержание Mo несколько превышает 13 PAAS (!!), а параметр $U_{\text{среднее}}$ составляет 1.80 PAAS. Вместе с этим в исследованных нами пробах присутствует значительное количество элементов, среднее содержание которых менее 0.5 PAAS. Например, для ГВ Гефест это Rb, Zr, Sn, Cs, La...Nd, Ho, Er и Th.

По данным атомно-абсорбционной спектроскопии в холодном паре, продукты ГВ характеризуются средними содержаниями Hg от 0.036 до 0.070 г/т (в пересчете на сухую массу) (содержания в индивидуальных пробах: вулкан Шуго – 0.027, 0.041, 0.039 г/т, вулкан Семигорский – 0.041, 0.035 и 0.037 г/т, вулкан Школьный – 0.034, 0.046 и 0.044 г/т, вулкан Миска – 0.080, 0.050 и 0.070 г/т, вулкан Гефест – 0.039, 0.047 и 0.045. В «средней верхней континентальной коре» (UCC) содержание Hg составляет 0.05 г/т [8]. Таким образом, наблюдаемые вариации содержания Hg находятся в пределах 0.5–1.6 UCC.

Распределение относительно верхнемайкопских глин. Распределение редких и рассеянных элементов в продуктах ГВ, нормированное на содержание этих элементов в верхнемайкопских глинах (по [7]) характеризуется примерно теми же особенностями, что описаны выше (рис. 2). В большинстве случаев в существенно повышенных средних концентрациях присутствуют Mo, Sr, Y, Nb и Ba. Многие элементы, напротив, содержатся в заметно меньших концентрациях, чем в верхнемайкопских глинах. Например, для сопочного ила вулкана Школьный это Sc, Cr, Zn, Rb, Y, La...Eu, Tb, Dy, Hf и Th.

Распределение точек состава сопочных илов на диаграмме «Сумма РЗЭ–(La/Yb)_N». На диаграмме «Сумма РЗЭ–(La/Yb)_N» фигуративные точки проанализированных нами образцов сопочных илов распределены преимущественно в областях, характерных для продуктов разрушения осадочных пород и поля перекрытия последних и продуктов эрозии основных магматических пород (рис. 3). В этом же поле перекрытия локализованы и средние точки состава глин среднего и верхнего майкопа.

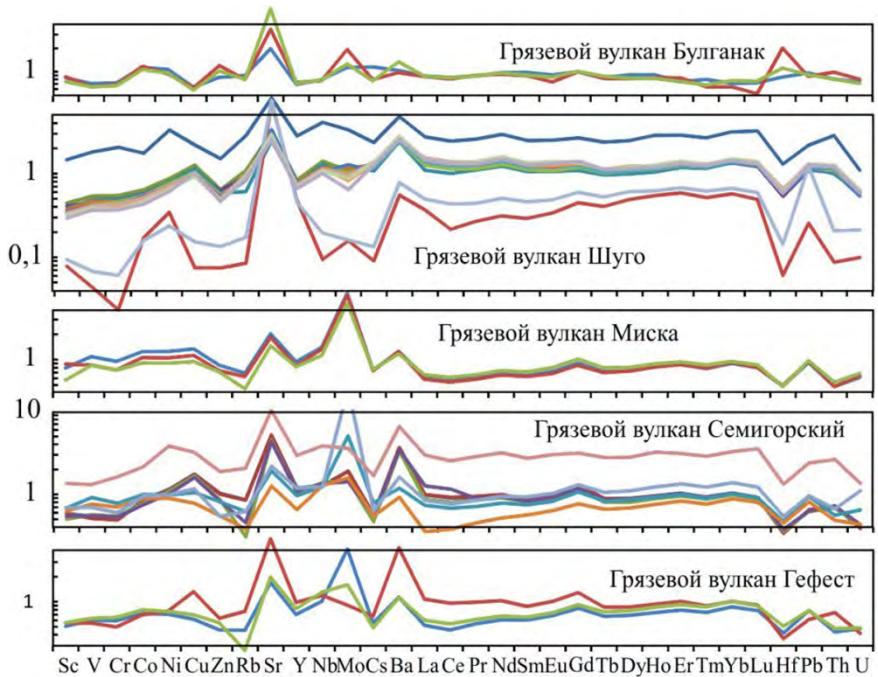


Рисунок 2. Нормированные на верхний майкоп [7] содержания элементов-примесей в сопочном иле некоторых ГВ Северо-Западного Кавказа.

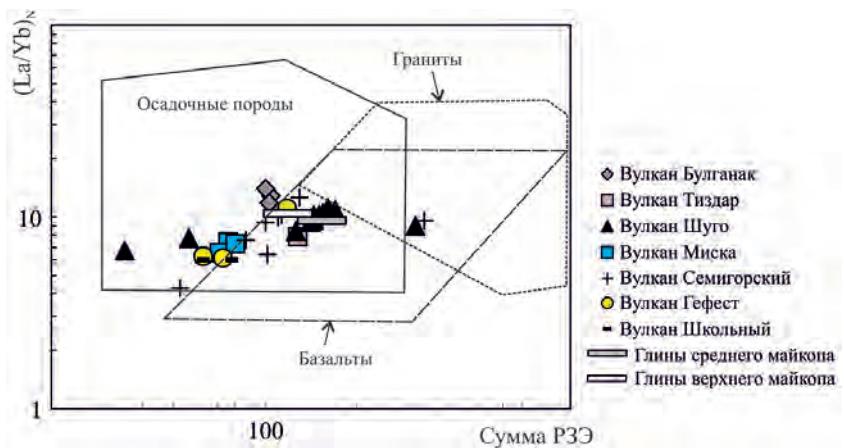


Рисунок 3. Положение фигуративных точек состава продуктов ряда ГВ Северо-Западного Кавказа на диаграмме «Сумма РЗЭ–(La/Yb)_N»

Таким образом, можно предположить, что корневые системы ГВ связаны с отложениях, в которых широко распространены продукты выветривания основных магматических пород. В пользу такого вывода свидетельствует установленное нами присутствие среди сопочных илов одного и того же ГВ образцов, в которых значения $(La/Yb)_N$ варьируют от 4.2 (существенная роль продуктов разрушения основных магматических пород) до 12.8 (преобладание продуктов разрушения кислых магматических пород и пород осадочных; в PAAS значение данного параметра равно 9.2).

Авторы благодарят Г.И. Комарова, А.Г. Курилко, В.И. Русанова, Н.Н. Русанову и А.В. Шевченко за помощь в отборе проб.

Исследование выполнено при частичном финансировании по гранту Российского научного фонда (проект №17-17-01229).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шнюков Е.В., Соболевский Ю.В., Гнатенко П.И. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманской области (атлас). Киев: Наукова думка, 1986. 149 с.
2. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа. Труды геологического института. Вып. 599. М.: ГЕОС, 2012. 348 с.
3. Федоров Ю.А. Изотопный состав как индикатор обстановки генерации водных и углеводородных флюидов грязевых вулканов Таманского полуострова // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. С. 319–323.
4. Шнюков Е.Ф., Гнатенко Г.И., Нестеровский В.А. и др. Грязевой вулканизм Керченско-Таманского региона. Киев: Наукова думка, 1992. 200 с.
5. Федоров Ю.Н., Маслов А.В., Ронкин Ю.Л. Систематика элементов-примесей в продуктах извержений ряда грязевых вулканов Керченско-Таманской области (по данным ICP-MS) // Литосфера. 2011. № 5. С. 117–123.
6. Condie K.C. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales // Chemical Geology. 1993. V. 104. P. 1–37.
7. Sokol E., Kokh S., Kozmenko O. et al. Mineralogy and Geochemistry of Mud Volcanic Ejecta: A New Look at Old Issues (A Case Study from the Bulganak Field, Northern Black Sea) // Minerals. 2018. V. 8. 344. doi:10.3390/min8080344.
8. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the Continental Crust // Treatise on Geochemistry. 2003. V. 3. P. 1–64.

The systematics of a number of trace elements in the sedimentary mud of 6 mud volcanoes of the North-Western Caucasus (Hephaestus, Miska, Semigorsky, Tizdar, Shkolny, Shugo) was studied. The relation of composition of mud and sedimentary deposits, to which the root systems of the studied volcanoes are located, is discussed.

Якубенко В.Г.¹, Востоков С.В.², Силкин В.А.¹,

Паутова Л.А.², Востокова А.С.³

(¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Южное отделение, Геленджик,

²Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, ³Географический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва)

Гидрофизические условия формирования зимнего цветения кокколитофорид в водах Абхазского сектора Черного моря
Yakubenko V.G.¹, Vostokov S.V.², Silkin V.A.¹, Pautova L.A.²,
Vostokova A.S.³

(¹Shirshov Institute of Oceanology RAS, Southern Branch, Gelendzhik, ²Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow, ³Lomonosov Moscow State University, Moscow)

Hydrophysical conditions for the formation of coccolithophores blooms in the Abkhaz sector waters of the northeastern part of Black Sea in March 2011

Ключевые слова: кокколитофориды; Черное море; термоклин; температура; соленость; плотность; мутность.

В Абхазском секторе Черного моря в марте 2011 г. было зарегистрировано цветение кокколитофориды *Emiliania huxleyi* со следующим набором гидрофизических условий: типичной для этого времени года гидрологической структуры; температурой на поверхности воды около 10°C, незначительным ветровым перемешиванием. Основным отличием данного цветения от типичного для Черного моря июньского цветения состоит в наличии сезонного термоклина, который нельзя отнести его к разряду остроградиентных, а также облученности на поверхности моря, равной примерно половине от июньской.

В основе карбонатной помпы в океане лежит процесс кальцификации, за которую ответственна только одна группа морского фитопланктона - кокколитофориды [1]. Основной вклад в функционирование карбонатной помпы вносит *Emiliania huxleyi*, образующая цветения в океане [2, 3]. В Черном море интенсивные цветения фиксируются практически ежегодно в конце весны и начале лета [4–7]. Условия формирования этих цветений достаточно хорошо изучены [8, 9]. Однако, исследования феномена цветений касаются Российского сектора Черного моря. В марте 2011 г было обнаружено цветение *E. huxleyi* в абхазском секторе Черного моря. Новизна района, а также существенный сдвиг во времени начала цветения с конца весны на зимний период, делают актуальным изучением особенностей условий формирования цветения. Настоящая работа посвящена гидрофизическими условиям цветения этого вида в зимний период на основе данных судовых измерений.

Работы проводились в 108 рейсе НИС «Профессор Штокман» с 27 по 31 марта 2011 г. на 15 станциях в Абхазском секторе северо-восточной части Черного моря (рисунок). Гидрофизические параметры (температура, соленость, плотность, флуоресценция, мутность) измерялись с помощью CTD-зонда SeaBird SBE 19plus с вертикальной дискретностью 25 см. По результатам этих измерений динамическим методом [10] рассчитывались скорости геострофических течений на разных горизонтах.

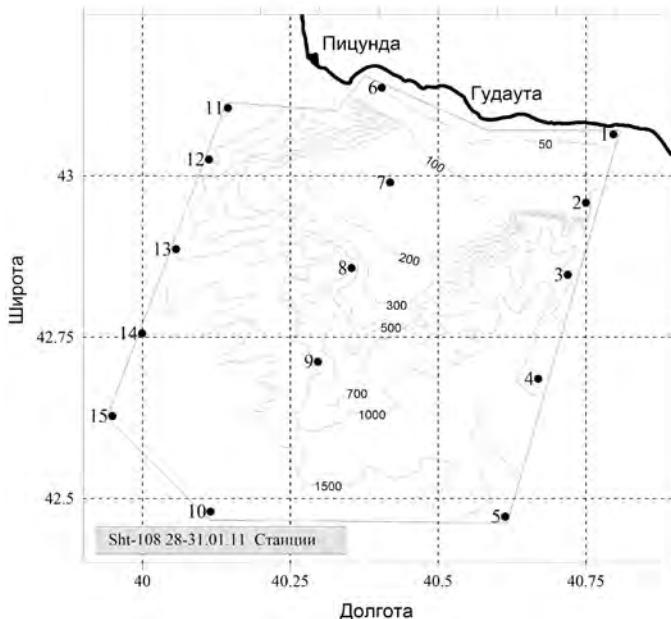


Рисунок. Расположение станций и рельеф дна в районе исследований

Вертикальная гидрологическая структура является типичной для этого времени года в Черном море. Выделяется приповерхностный 10–15-метровый слой, который зависит от дневного прогрева. Ниже располагается слой не очень ярко выраженного термоклина с низким градиентом температура от 9–10°C на поверхности до 8,2°C на глубине 45–50 метров. Далее следует зона пикноклина, где наблюдается достаточно быстрое повышение солености в диапазоне глубин от 70–80 до 140–160 метров. Максимум мутности фиксировался в верхней части термоклина или прямо над ним.

Гидрофизические параметры по поверхности воды изменялись незначительно: температура – $10,04 \pm 0,39^\circ\text{C}$, соленость – $17,8 \pm 0,26 \text{ psu}$, условная плотность – $13,554 \pm 0,231$. Основным отличием гидрофизических условий в период типичного для Черного моря цветения в июне было то,

что в период мартовского цветения сезонный термоклин не являлся остро градиентным. Именно наличие остроградиентного сезонного термоклина является основным условием формирования цветений *Emiliania huxleyi*. Вторым важным отличием условий цветения в июне и марте было то, что в последнем случае температура на поверхности почти на 10°C ниже. Наличие максимума солнечной инсоляции является также типичным для формирования цветений этой кокколитофориды [11,12]. Однако, цветение *E. huxleyi* в марте развивалось при инсоляции, которая была на половину ниже величины, характерной для летних цветений. Кроме того, зимнее цветение развивалось при более высоких скоростях течений по сравнению с летними. Средняя скорость северо-западного геострофического течения составляла около 25 см/сек. Цветение развивается как в областях антициклонической, так и в областях циклонической завихренности.

Работа выполнена в рамках госзадания, тема № 0149-2019-0014

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paasche E. A review of the coccolithophorid *Emiliania huxleyi* (Prymnesiophyceae), with particular reference to growth, coccolith formation, and calcification-photosynthesis interactions // Phycologia. 2002. V. 40. № 6. P. 503–529.
2. Holligan P.M., Fcrmindcz E., Aikcn J. et al. A biogeochemical study of the coccolithophore, *Emiliania huxleyi*, in the North Atlantic // Global Biogeochemical Cycles. 1993. V. 7. № 4. P. 879–900. DOI: 10.1029/93GB01731.
3. Iglesias-Rodriguez M.D., Brown C.W., Doney S.C. et al. Representing key phytoplankton functional groups in ocean cycle models: Coccolithophorids // Global Biogemical Cycles. 2002. V. 16. № 4. P. 1–20. DOI: 10.1029/2001GB001454.
4. Cokacar T., Kubilay N., Oguz T. Structure of *Emiliania huxleyi* blooms in the Black Sea surface waters as detected by SeaWiFS imagery // Geophysical Research Letters. 2001. V. 28. № 24. P. 4607–4610.
5. Pautova L.A., Mikaelyan A.S., Silkin V.A. Structure of plankton phytocoenoses in the shelf waters of the northeastern Black Sea during the *Emiliania huxleyi* bloom in 2002–2005 // Oceanology. 2007. V. 47. № 3. P. 377–385. DOI: 10.1134/S0001437007030101.
6. Mikaelyan A.S., Silkin V.A., Pautova L.A. Coccolithophorids in the Black Sea: Their interannual and long-term changes. Oceanology. 2011. V. 51. № 1. P. 39–48.
7. Mikaelyan A.S., Pautova L.A., Chasovnikov V.K. et al. Alternation of diatoms and coccolithophores in the north-eastern Black sea: a response to nutrient changes // Hydrobiologia. 2015. V. 755. № 1. P. 89–105. DOI: 10.1007/s10750-015-2219-z.

8. Silkin V.A., Pautova L.A., Pakhomova S.V. et al. Environmental control on phytoplankton community structure in the NE Black Sea // JEMBE. 2014. V. 461. P. 267–274.
9. Silkin V.A., Pautova L.A., Giordano M. et al. Drivers of phytoplankton blooms in the northeastern Black Sea // Mar. Poll. Bull. 2019. V. 138. P. 274–284.
10. Саркисян А.С. Численный анализ и прогноз морских течений. Л.: Гидрометеоиздат, 1977. 188 с.
11. Nanninga H.J., Tyrrell T. Importance of light for the formation of algal blooms by *Emiliania huxleyi* // Marine Ecology Progress Series. 1996. V. 136. P. 195–203.
12. Tyrrell T., Merico M. *Emiliania huxleyi*: bloom observations and the conditions that induce them // Coccolithophores from Molecular Processes to Global Impact / Thierstein H.R., Young J.R. (eds.). Berlin: Springer, Heidelberg, 2004. P. 75–97.

In the Abkhazian sector of the Black sea in March 2011 was recorded *Emiliania huxleyi* bloom with the following set of hydrophysical conditions: typical for this time of year hydrological structure; water surface temperature of about 10°C, slight wind mixing. The main differences between this bloom from the typical bloom in June are the presence of seasonal thermocline, which cannot be attributed to the category of sharp gradient, as well as irradiation on the sea surface, equal to about half in the time of the June bloom.

**Allan I.J.¹, Vrana B.², Christensen G.³, Terentjev P.⁴,
Green N.W.¹**

(¹Norwegian Institute for Water Research (NIVA), Oslo Centre for Interdisciplinary Environmental and Social Research, Oslo, Norway, e-mail: Ian.allan@niva.no;

²RECETOX, Masaryk University, Brno, Czech Republic; ³Akvaplan-NIVA AS, Fram centre, Tromsø, Norway; ⁴Institute of North Industrial Ecology Problems (INEP), Kola Science Centre, Russian Academy of Science, Apatity, Russia)

What can we learn from the ratio of penta and hexachlorobenzene concentrations in seawater?

Keyword: Marine environment, passive sampling, pentachlorobenzene, hexachlorobenzene, Arctic, Black Sea

Pentachlorobenzene (PeCB) and hexachlorobenzene (HCB) are ubiquitous in the marine environment as result of high historical production volumes and persistence. PeCB and HCB are two closely related chemicals listed on the Stockholm Convention because of their bioaccumulative properties, persistence and the environment and toxicity. As a results of their Henry's law constant, the exchange or transfer between air and water is efficient. In the absence of significant emissions to the environment and over long periods of time, the repeated exchange between soil, air and water compartments can be expected to contribute to reaching a global (northern hemisphere) equilibrium for these two chemicals. The production and use of the two chemicals is not related and it is not expected that degradation pathways in the environment for these two substances include each other as transformation products. This means that original emission sources to the environment were not the same and this should lead to relative levels of these chemicals that vary widely in the environment depending on the distance from point sources. Since production and use have been banned for over 20–30 years, we can expect that concentrations in air and water at a regional or hemispheric level may be approaching equilibrium. Indeed, air concentrations of HCB and PeCB measured in recent years at a hemispheric level do not vary appreciably.

In the present study we propose that, in the absence of strong active emission sources, if both PeCB and HCB concentrations in air and water are reaching steady-state at a regional/european scale, the HCB/PeCB concentration or chemical activity ratio of the two substances in water should remain near constant over large geographical distances. To investigate this, we reviewed silicone rubber-based passive sampling data conducted from Black Sea to the European Arctic over the last 10 years. We evaluated the constancy of this ratio at locations expected to be at background levels. Then we propose that deviations from this ratio may be indicative of active sources with one or the other substance. Finally, the prospect of a constant ratio of these compounds in water suggests that concentrations of HCB and/or PeCB can be used for benchmarking purposes with the aim to identify and compare levels of other chemicals including semi-volatile substances such as polychlorinated biphenyls (PCBs).

**Gundersen C.B.¹, Steindal E.H.¹, Yakushev E.^{1,2}, Semiletov I.³,
Christensen G.N.⁴, Osadchiev A.², Braaten H.F.V.¹**

(¹Norwegian Institute for Water Research (NIVA), Oslo, Norway; ²Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow, Russia; ³Ilyichov Pacific Oceanological Institute, Vladivostok, Russia; ⁴Akvaplan-niva, Tromsø, Norway cathrine.gundersen@niva.no)

Mercury pollution in the Barents region – Evaluating terrestrial release sources, concentration in rivers and transport to the sea

Key words: Arctic, Barents Sea, discharge, mercury, releases, river

Introduction

Mercury contamination in Subarctic and Arctic ecoregions is a significant environmental and human-health issue. Anthropogenic sources of contamination can be of both local and global origin (long-range atmospheric- or oceanic transported). In general, little is known regarding how much mercury that enters Arctic marine ecosystems from land and from where this mercury originates. Such knowledge would allow prediction of how these ecosystems might respond to both reductions in anthropogenic mercury emissions and releases brought about by new regulations or changes to the global mercury cycle as a result of climate change.

In this study, we investigated potential terrestrial mercury sources in the Russian-Barents region (Murmansk, Karelia, and Arkhangelsk) with a focus on riverine transport of the pollutant from land to sea. Given the widespread industrial activity in this region (e.g. mining, paper and pulp mills, etc.) significant export of mercury to the Barents Sea is expected. Information on point and non-point sources of mercury releases and discharges to the Barents Sea is very scarce and more data is needed on sources and fluxes.

The Minamata Convention on Mercury underlines the need for targeted reduction measures with respect to mercury pollution. However, a comprehensive overview of mercury release sources, export by the rivers to the Arctic ocean (including the Barents region), and impact on human health and the environment is currently lacking. Russia has signed, but not ratified the Convention and is thereby committed to work towards the fulfilment of the objective and purpose of the Convention. Given its many significant sources, Russia is potentially becoming the largest emitter of mercury on the Northern hemisphere if restrictions on emissions and releases are not implemented. Furthermore, climate change may aggregate this through e.g. melting of the permafrost, and consequences of this remain unknown.

Project aim

The aim of this study was 1) to conduct a literature review on potentially major sources of mercury pollution to lakes, streams, and rivers that drain from the Russian mainland to the Barents Sea and 2) to contribute with empirical knowledge on mercury fluxes in the rivers of the region draining to the Barents Sea. While the literature study focused only on the heavily industrialised Russian Barents-region, the empirical assessment of fluxes covered both rivers in Russia (Tuloma and Northern Dvina) and in Norway (Målselv, Tana, Alta, and Pasvik). As part of the Norwegian River Monitoring Programme, the Norwegian rivers are sampled monthly, and similar sampling procedures has been set up in the Russian rivers in cooperation with local Russian partners.

A future plan of the project is to model mercury transport with rivers to the sea and to establish mercury risks to humans and wildlife in the Barents Sea. As part of this, we have determined concentrations of mercury in surface water and in the water column of a transect from the outlet of Northern Dvina (Arkhangelsk) in the White Sea through the Barents and Kara Sea to the Laptev Sea. Results and discussion

Terrestrial sources of mercury releases in the Barents region

The Russian Barents region (Murmansk, Karelia, and Arkhangelsk) has a rich history of widespread industrial activity, which springs from the vast natural resources of the area (e.g. minerals and forestry). It is also a region with large lakes and river, making transport of potential industrial pollution from land to the ocean significant.

Mining and metallurgic industries dominate the economy and has been ongoing for almost 100 years with limited or non-existing environmental regulations. Mercury is a common impurity of most minerals, and direct discharges of wastewater into lakes and rivers is of major concern for the aquatic environment. Another large-scale industry of the area that is associated with mercury discharge is paper and pulp production. Traditionally, large amounts of mercury were used in the paper bleaching process. Waste is another large potential source of mercury in the area, including both industrial and municipal waste. Although restrictions have been made for the use of mercury in consumer products, waste sites commonly contain older products (e.g. thermometers) and there are also products still in use that contains significant amounts of mercury (e.g. light bulb, electronics, etc.). In Russia, the various oblasts have their individual waste treatment routines.

In Murmansk, the large lake Imadra is literally surrounded by metallurgical companies such as “Severonickel” in Monchegorsk, “Olcon iron ore complex” in Olenegorsk, “Apatit” in Apatity, and the “Kovdorlyda plant” in Kovdor, making

the lake ecosystem at high risk of pollution. A few measurements of mercury in the lake confirm the highest detected sediment levels in the Oblast ($2.89 \mu\text{g}$ mercury /g dry weight) (Moiseenko et al 2002) (Dauvalter et al., 2009). In the Republic of Karelia forestry is dominating with several paper and pulp enterprises which combined produce a quarter of Russian paper. Mining is also present, such as the Kostomuksha iron miner and ore dressing mill. Waste effluent from this industry has for the past 30 years been dumped in the nearby lake, Kostamusjärvi, potentially leaking into the Kentti water system. In Arkhangelsk the paper and pulp industry is also dominating. Large mills are located along the shores of the Northern Dvina river (Arkhangelsk pulp and paper mill, Solombola, and Kotlas). The northern Dvina appears to be one of the most studied rivers when it comes to mercury issues in the Russian Barents region, and large levels have been detected in the sediments (0.02 to $0.80 \mu\text{g/g}$ d.w. (Krasnoyarskiy et al., 2016)).

River concentrations and discharges of mercury

For the rivers on the Norwegian side of the border; Målselv, Alta, and Tana, mean monthly concentrations in 2018 ($n=12$) were 0.4 ± 0.4 , 0.6 ± 0.2 and $0.6 \pm 0.2 \text{ ng/L}$, respectively (Fig 1). In 2019, also the river Pasvik was included in the program, and available data from January to July ($n=7$) show mean monthly concentrations at 0.7 ± 0.5 , 0.9 ± 0.4 , 1.4 ± 0.7 , and $1.3 \pm 1.1 \text{ ng/L}$, respectively. The low concentration levels are as previously reported, and the rivers are typically not exposed to local sources of mercury. As expected, there is a tendency of higher mercury variation levels during spring and early summer due to snow melt (May, June, and July).

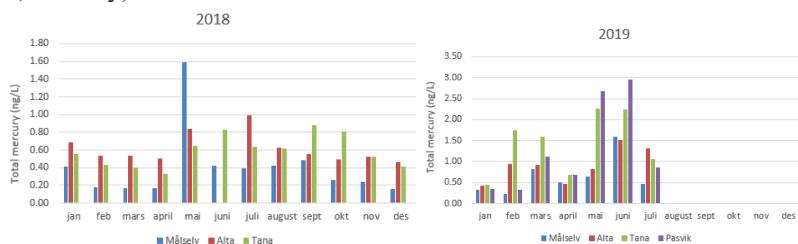


Figure 1. Monthly concentrations of mercury in the largest rivers draining to the Barents Sea, rivers Målselv, Alta, Tana and Pasvik, for 2018 (left) and 2019 (right).

Mercury fluxes has been calculated for Målselv, Alta, and Tana, based on mercury measurements from 2018 and available hydrological data (i.e. flow). Results show an annual flux of 1.3, 2.0 and 4.8 kg mercury for the three rivers, respectively, based on annual flows of 2200×10^6 , 2400×10^6 , and $5300 \times 10^6 \text{ m}^3$ (Fig 2).

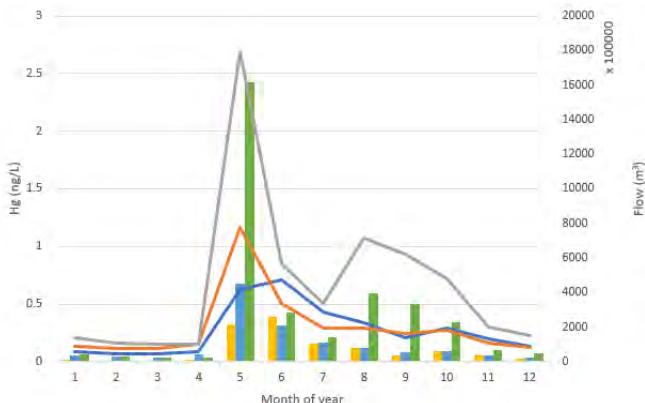


Figure 2. Monthly flow (unbroken lines) and mercury flux (bars) for the Norwegian rivers Målselv (yellow bars and blue line), Alta (blue bars and orange line) and Tana (green bars and grey line).

Little or no historical data exist on mercury flux from the rivers draining to the Barents Sea. Thus, a similar evaluation of the data gained from the monitoring of the Russian rivers will significantly increase the knowledge on the amount of mercury being transported from terrestrial sources to the Barents Sea. Distribution of aqueous mercury from the White Sea to the Laptev Sea during the 73rd cruise of RV “Akademik Mstislav Keldysh” (Sept-Oct 2018) surface water was collected along the Barents coast of Russia (Fig. 3).

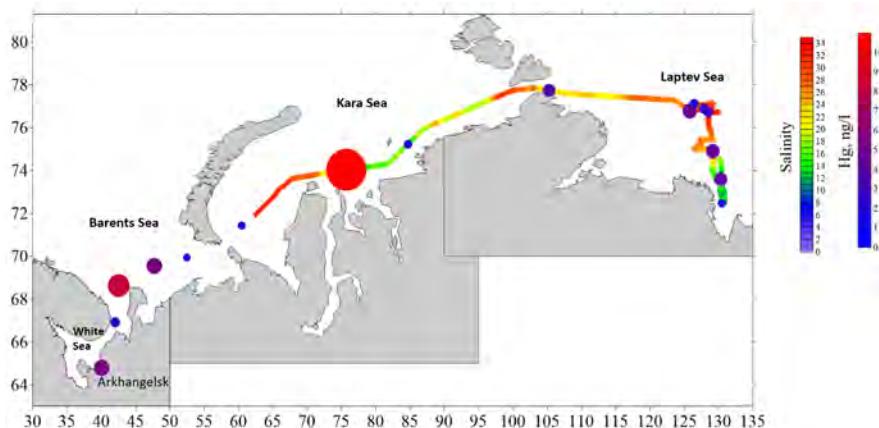


Figure 3. Distributions of salinity (thick line with variable colour) and total mercury (ng/L, circles with variable colours and size) in the surface layer of the White, Barents, Kara and Laptev Seas.

The water was analysed for total mercury, in addition to salinity, fluorescence, temperature, turbidity, CDOM, oxygen, alkalinity, and pH. Concentrations of total mercury in the surface water showed large variations, ranging from 2 to 33 ng/l (Fig 3). Elevated concentrations were found near mouths of the rivers Ob (~33 ng/l) and Northern Dvina (~9 ng/l), likely an influence of particle river transport. Additionally, elevated concentrations (~8 ng/L) were found near Kanin Nos at the outlet of the White Sea towards the Barents Sea.

Conclusions

Here, we present an overview of potential terrestrial sources of mercury releases to the Barents Sea and discuss the findings in relation to concentrations and fluxes of mercury in main rivers draining to the Barents Sea. To estimate environmental impact, it is important to know how much mercury that enters the arctic ocean from land, and currently, the biggest knowledge gap is the Barents Sea. The Barents Sea region is also important because the region has a long history of industry associated with mercury pollution.

Pakhomova S.¹, Yakushev E.^{1,2}, Schaanning M.²

(¹Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow, Russia, e-mail:
s-pakhomova@yandex.ru, ²Norwegian Institute for Water Research, Oslo, Norway)

Modeling nickel leaching from abandoned mine tailing deposits in Jossingfjord

Keywords: mine tailings, sea deposition, benthic fluxes, modeling

Underwater disposal of tailing and mineral products from mines in lakes and seas has been considered favourable due to the geochemical stability obtained during long-term storage in anoxic sediments. Some ores contain sulfide minerals. Metal sulfides are stable in the ore, but bioavailability and risk of toxic effects may increase in the water environment due to oxidation and transformation into more soluble forms. So leaching of metals such as Cu, Ni, Co, As, Cd, Zn, Pb and Hg is a major issue in disposal of mine tailings [1].

Titania AS work out the Tellenes ore (Rogaland Anorthosite Province, Norway) which is one of the largest ilmenite (FeTiO_3) deposits worldwide. The ilmenite mineral (norite) in the Tellenes ore is a mixture of Fe- and Ti-oxides with small amounts of Fe-Ni-Co-Cu sulfides. A major deposit was established in Jøssingfjorden during the period 1960-84 when there was deposited 2.5×10^6 tons annually. As a result, the depth was reduced from maximum 85 m to present depths close to the sill depth of 30 m [1]. After 1984 tailing to the Jossingsfjord was significantly reduced. In 2016, about 440 tons of mine tailing containing 1840 kg Ni was discharged to the inner part of Jøssingfjorden.

The goal of this work was to elaborate a model for simulations of Ni cycle in the water column, the Bottom Boundary Layer (BBL), and upper sediments and apply it to the mine tailing sea deposit in the Jossingfjord. New version of the 1D benthic-pelagic coupled biogeochemical model, BROM [2], supplemented by a Ni module (Fig. 1) specifically developed for the study was used. The model was optimized using the field data collected in Jossingsfjord (Fig. 2).

We first simulated the “baseline solution” for the system - for conditions of the natural fjord seasonal variability with relatively small content of iron and nickel species entering the system and low burying rate (model years 1955-1960). Then there was simulated a 24 years period of intensive tailing contained particulate Si, Fe_2O_3 and NiS (from 1960 to 1984) and since 1985 the period of restauration with modern day small scale tailing (Fig. 3). Intense deposition of mine tailing into the Fjord resulted in changes of biogeochemical composition both in water column and upper sediment layer. Concentration of oxygen slightly decreased in the water column while high burying rate allowed it to penetrate in low concentration deeper into the sediment. Heterotrophs disappeared in the sediment

under intense tailing deposition. Concentration of many dissolved parameters and content of all solid parameters decreased in the sediment ($Mn(II)$, DOM, MnO_2 , POM). Concentrations of dissolved $Fe(II)$ and total dissolved Ni increased a thousand times (Fig. 3) caused by reduction of incoming $Fe(III)$ and oxidation and dissolution of incoming NiS.

Comparison of model results with the data of observations is shown in Fig 4. Data for the open sea were taken as an example of metal distributions before tailing was started and data in the fjord reflect a present state with small tailing deposition into the fjord. Modelled pore water concentration level of studied metals coincides with the field data both for the period before mine tailing deposition and for present days. Modelled benthic fluxes of total dissolved Ni coincide with measured in the Fjord (Fig. 5). Present days average benthic flux amounts to 0.037 and 0.038 mmol $m^{-2} day^{-1}$ for model calculations and field measurement respectively.

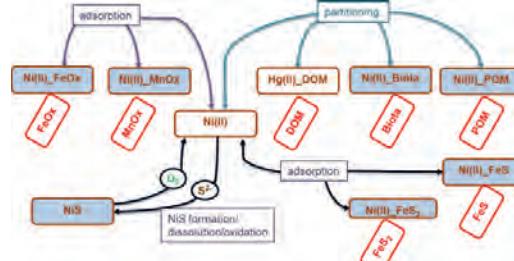


Figure 1. Nickel transformations in aquatic ecosystems parametrized in the *brom_ni* module. Brown rectangles correspond to the state variables in the *brom_ni* module, red rectangles correspond to the state variables of BROM, whose concentrations are used in calculations of Ni transformations. Uni-directional arrows reflect the processes considered in the model. Open *brom_ni* rectangles represent dissolved species and shaded ones represent particulate species. The processes occur both in the pelagic and benthic parts of the model.

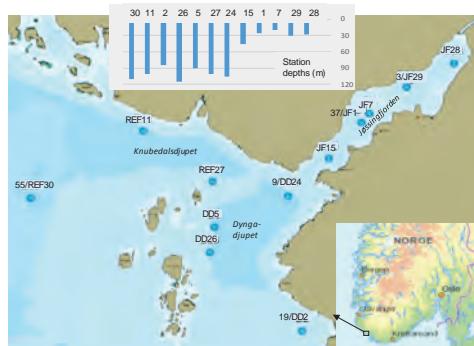


Figure 2. Position of stations in the Jøssingfjord (stations JF15, JF28, JF1, JF7, JF29) and open sea (REF11, REF27, REF30).

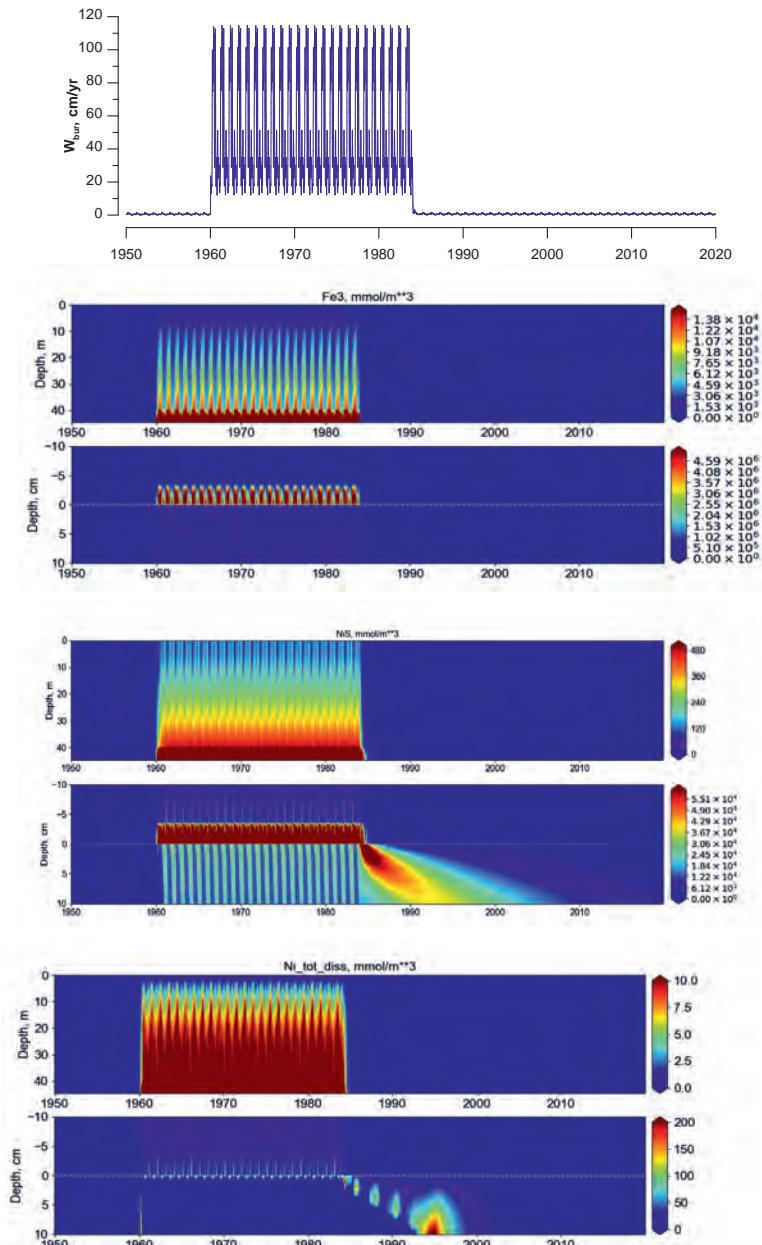


Figure 3. Modelled interannual variability of the burying rate and Fe_2O_3 , NiS and total dissolved Ni concentrations.

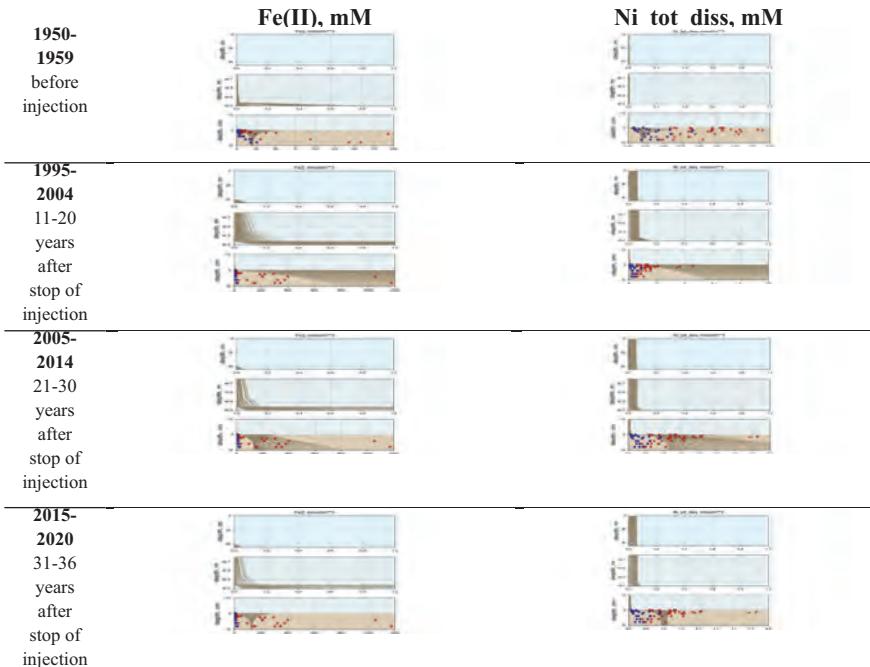


Figure 4. Vertical distributions of dissolved Fe(II) and total dissolved Ni in porewater simulated for different periods (brown lines) and observed in 2015 in the fjord (red circles) and the open regions (blue circles).

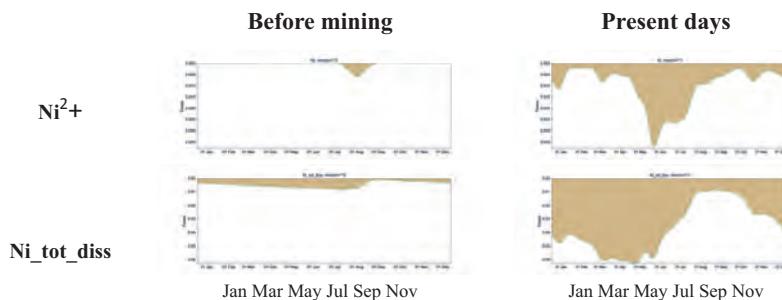


Figure 5. Interannual variability of benthic fluxes of Ni species ($\text{mmol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$) before mining and nowadays.

Numerical experiment with total closure of mining activities showed that Ni leaching from the sediments can be a source of Ni input to the water for about one decade (Fig. 6). Ni leaching from the sea deposits may be prolonged due to sediment reworking by bioturbation at the sediment-water interface. Modeling

results showed (Fig. 7) that doubling of bioturbation activity results in dissolved Ni concentration doubles in the water column and increases 10 times in pore water, Ni benthic flux increases from 0.037 to 0.090 mmol m⁻² day⁻¹.

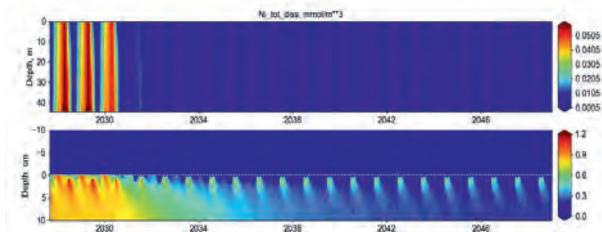


Fig. 6. Modelled Ni distribution under the closure of mining activities in 2030.

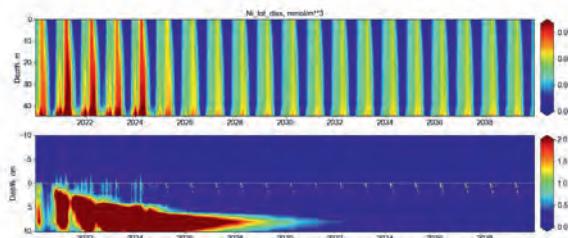


Figure 7. Modelled Ni distribution under doubling bioturbation activity since 2020.

Acknowledgements. This study is a delivery from the NYKOS project - New Knowledge On Sea deposits – funded by the Norwegian Research Council (project no. 236658) and supported by Titania AS and other industrial partners.

References

1. Schaanning M.T., Trannum H.S., Øxnevad S., Ndungu K. Benthic community status and mobilization of Ni, Cu and Co at abandoned sea deposits for mine tailings in SW Norway // Marine Pollution Bulletin. 2019. V. 141. P. 318–331.
2. Yakushev E., Protsenko E., Bruggeman J. et al. Bottom Redox Model (BROM v.1.1): a coupled benthic–pelagic model for simulation of water and sediment biogeochemistry // Geoscientific Model Development. 2017. V. 10. P. 453–482.

**СИМПОЗИУМ
ИМ. Н.А. АЙБУЛАТОВА
«ГЕОЭКОЛОГИЯ, ЗАГРЯЗНЕНИЕ
МИРОВОГО ОКЕАНА, НОВЫЕ МЕТОДЫ
ЧЕТЫРЕХМЕРНОГО МОНИТОРИНГА»**

**N.A. AIBULATOV MEMORIAL
SYMPOSIUM “GEOECOLOGY,
POLLUTION OF THE WORLD OCEAN,
NEW METHODS OF FOUR-DIMENSIONAL
MONITORING”**

Володина Д.А., Таловская А.В.

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, e-mail: volodina.da2014@yandex.ru)

Минеральные и техногенные образования в твердой фазе снегового покрова из зоны воздействия цементного завода в бассейне р. Обь

Volodina D. A., Talovskaya A.V.

(National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk city)

Mineral and anthropogenic particles in the solid phase of the snow cover in impact area of cement plant located in the basin of the river Ob

Ключевые слова: снежный покров, дифрактометрия, электронная сканирующая микроскопия, твердая фаза снега, микрочастицы

Был изучен фазовый состав взвешенных нерастворимых частиц снега в зоне влияния цементного завода. В изученных образцах были обнаружены минералы кварц и кальцит, которые являются основными компонентами сырья для производства клинкера. По результатам сканирующей электронной микроскопии были обнаружены кальций-содержащие частицы и муллит.

Введение. Цементная промышленность характеризуется большим объемом пыли в составе атмосферных выбросов и является одним из источников загрязнения атмосферы [5]. Оценить состояние атмосферного воздуха позволяет снежной покров, который является хорошим планшетом-накопителем загрязняющих веществ из-за длительного залегания. Многие исследователи [2, 6] используют снежной покров для оценки техногенного воздействия на окружающую среду, особенно вблизи промышленных объектов.

В небольшом городе России, расположенном на берегах одного из притоков бассейна реки Обь, находится цементный завод. Река Обь – одна из крупнейших рек со множеством притоков. При таянии снежного покрова происходит переход накопившихся загрязняющих веществ в сопредельные среды – почвенный покров, подземные и поверхностные воды, в частности, в бассейн реки Обь. Твердые частицы, выбрасываемые цементным заводом, могут поступать в реку Обь из ее притоков во время таяния снежного покрова.

Целью данной работы является изучение минеральных и техногенных образований в твердой фазе снега в зоне влияния цементного завода, расположенного в бассейне реки Обь.

Методика исследования. В марте 2019 года на территории исследуемого города и в окрестностях цементного завода был проведен отбор проб снежного

покрова. Точки отбора проб снега были расположены по векторной системе согласно главенствующему направлению ветра - юго-западное. Пробы отбирались из шурфа на всю мощность снежного покрова, за исключением 5-сантиметрового слоя над почвой. Вес каждой пробы составлял 18–20 кг. Всего с исследуемой территории было отобрано 16 проб. Фоновым районом была выбрана местность, имеющая статус Западно-Сибирской фоновой территории. Работы по отбору и подготовке снежных проб выполнены согласно методическим рекомендациям [4, 8, 10]. Таяние снега происходило при комнатной температуре. Далее талая вода фильтровалась через бумажный фильтр типа «синяя лента». Твердая фаза снега, полученная после фильтрования, высушивалась и просеивалась через сито с размером ячеек не менее 1 мм. Объект исследования – твердая фаза снега, представляющая собой твердые частицы, осевшие из атмосферы на снежный покров.

Расчет пылевой нагрузки был произведен по формуле [8]: $Pn = P_0/S*t$, где P_0 – масса твердого осадка снега, мг; S – площадь шурфа, m^2 ; t – количество суток от начала снегостава до дня отбора проб. С помощью принятой градации по пылевой нагрузке [8] с дополнениями [4], определялась степень загрязнения и экологической опасности территории.

После подготовки пробы твердой фазы снега были исследованы в лаборатории электронно-оптической диагностики отделения геологии ИШПР ТПУ. Рентгенофазовый анализ проб твердой фазы снега проводился на порошковом дифрактометре фирмы Bruker Phaser D2 (Германия). Были исследованы четыре пробы, одна из которых входит в состав санитарно-защитной зоны (СЗЗ) цементного завода, одна находится в районе карьера по добыче известняков и глин и две за пределами СЗЗ. Изучение проб твердой фазы снега также осуществляли на электронном сканирующем микроскопе фирмы S-3400N Hitachi (Япония) с приставкой микроанализа фирмы Bruker (Германия), изучены две пробы, расположенные в пределах СЗЗ цементного завода и в районе карьера по добыче известняков и глин.

Результаты. Результаты расчета пылевой нагрузки показали, что в санитарно-защитной зоне цементного завода и карьере по добыче известняков и глин формируется очень высокая степень загрязнения и чрезвычайно опасный уровень экологической опасности. Среднее значение пылевой нагрузки в районе СЗЗ превышает фоновые показатели в 88 раз, а в районе карьера – в 133 раза, что объясняется открытой добычей сырьевых компонентов для производства цемента. Жилой части города соответствует низкой степени загрязнения и неопасному уровню экологической опасности. Среднее значение пылевой нагрузки в жилой части города превышает фон в 10 раз.

Результаты рентгеновской дифрактометрии показали преобладающее содержание минералов кальцита ($CaCO_3$) и кварца (SiO_2) в четырех

проанализированных пробах твердой фазы снега. Кальцит и кварц – породообразующие минералы известняка - основного компонента сырьевой смеси для производства цемента. В пробах в пределах и за пределами СЗЗ цементного завода был выявлен минерал цементного клинкера - браунмиллерит ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$), который влияет на скорость твердения цемента, его пористость и долговечность. В таблице 1 представлены результаты рентгеноструктурного анализа проб твердой фазы снега (таблица 1).

Таблица 1. Содержание минеральной и аморфной фаз в пробах твердой фазы снега, отобранных в пределах и за пределами санитарно-защитной зоны цементного завода (рентгенофазовый метод)

Содержание фаз, %	Расстояние от границ цементного завода, км			
	За пределами СЗЗ		В пределах СЗЗ	Карьер
	0,6	1,2		
Кальцит (CaCO_3)	75,1	91,7	89,9	97,6
Кварц (SiO_2)	6,0	5,0	5,5	2,4
Браунмиллерит ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$)	11,4	3,3	4,7	Не обнаружен
Магнезит (MgCO_3)	7,6	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен
Всего минеральной фазы	82,4	87,4	90,8	93,0
Всего аморфной фазы	17,6	12,6	13,2	7,0

По результатам исследований электронной сканирующей микроскопии в пробах были обнаружены частицы размерами от 2,9 мкм до 64,9 мкм. Микрочастицы размерами до 5 мкм являются респираторными фракциями, способными проникать в альвеолы и осаждаться в них. Частицы от 10 мкм и более задерживаются в верхних дыхательных путях и бронхах, в альвеолы не заносятся [1]. В пробе, отобранной в пределах СЗЗ, были найдены кальцийсодержащие частицы с примесями металлов, железосодержащие частицы, а также сферулы Al-Si состава. Размер частиц варьируется от 10 до 16,8 мкм. В пробе, отобранной в районе карьера по добыче известняков и глин, были найдены кальций- и железосодержащие частицы и сферулы размерами от 8,1 до 64,9 мкм (рис.).

На основе проведенных исследований, в качестве рекомендаций можно рассмотреть возможность значительного снижения выбросов пыли в атмосферу за счёт использования эффективной системы пылеулавливания: применение современных электрофильтров, рукавных или гибридных фильтров, а также постоянный контроль за состоянием обеспыливающего оборудования согласно справочникам наилучших-доступных технологий (НДТ 8) [3]. Для снижения выбросов пыли от неорганизованных источников

(открытые склады, переработка сырья, транспорт) рекомендуется использовать различные перегородки, стены или ограды из вертикальных зеленых растений, а также производить водное опрыскивание, обеспечивающее подавление пыления (НДТ 9) [3].

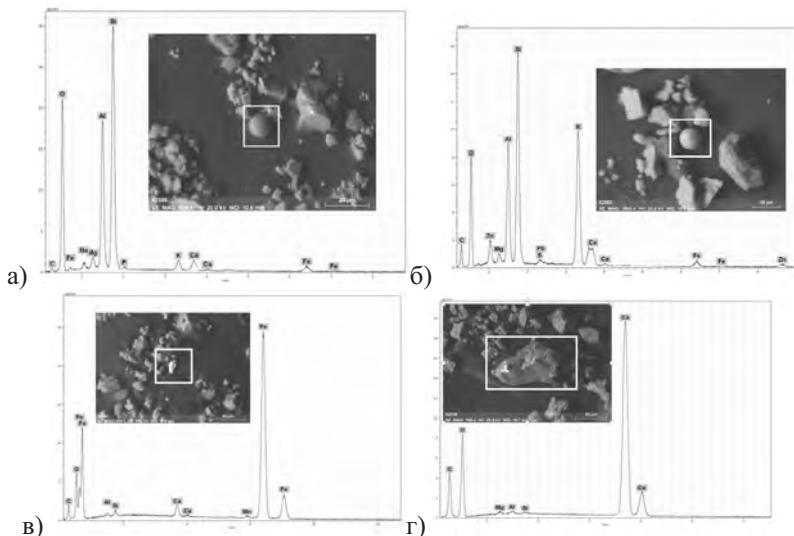


Рисунок. Частицы в снежном покрове в окрестностях цементного завода (результаты электронной сканирующей микроскопии): а – фото сферулы Al-Si состава (предположительно, муллит) с примесями кальция, магния, цинка и железа и энергодисперсионный спектр (проба в пределах СЗЗ); б – фото сферулы Al-Si состава (предположительно, муллит) с примесями кальция, железа, цинка и магния и энергодисперсионный спектр (проба в районе карьера); в – железосодержащая частица с примесью кальция и энергодисперсионный спектр (проба в пределах СЗЗ); г – кальцийсодержащая частица и энергодисперсионный спектр (проба в районе карьера)

Заключение. Выбросы цементного производства в виде цементной пыли твердых частиц поступают в окружающую среду и на снежный покров, а во время таяния эти частицы попадают в речные воды и разносятся потоками в более крупные водоемы, которые используются для нужд человека. В результате проведенных исследований проб твердой фазы снега можно сделать вывод об источниках поступления частиц, а также возможных последствиях при условии их попадания в водоемы и даны рекомендации по снижению выбросов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Архипов В.А., Шереметьева У.М. Аэрозольные системы и их влияние на жизнедеятельность: Учебное пособие. Томск: Издательство Томского государственного педагогического университета, 2007. 136 с.
2. Бортникова С.Б., Рапута В.Ф., Девятова А.Ю., Юдахин Ф.Н. Методы анализа данных загрязнения снегового покрова в зонах влияния промышленных предприятий (на примере г. Новосибирска) // Геоэкология. 2009. № 6. С. 515–525.
3. ИТС-6 Производство цемента: справочник по наилучшим доступным технологиям / Бюро НДТ. Москва, 2015. 305 с.
4. Касимов Н. С., Кошелева Н. Е, Власов Д. В., Терская Е. В. Геохимия снежного покрова в Восточном округе Москвы // Вестник Московского Университета, Серия География. 2012. № 4. С. 14–24.
5. Постановление Правительства Российской Федерации № 1029 «об утверждении критериев отнесения объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, к объектам I, II, III и IV категорий», Москва, 2015
6. Рапута В.Ф., Таловская А.В., Коковкин В.В., Язиков Е.Г. Анализ данных наблюдений аэрозольного загрязнения снегового покрова в окрестностях Томска и Северска // Оптика атмосф. и океана. 2011. Т. 24. № 1. С. 74–78.
7. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. РД 52.04.186 № 2932-83. М.: Госкомгидромет, 1991. 693 с.
8. Саэт Ю. Е., Геохимия окружающей среды // Ю.Е. Саэт, Б.А. Ревич, Е.П. Янин и др. М.: Недра, 1990. 335 с.
9. Цемент и известь / Под ред. П. Кривенко. Киев, 2008. 480 с.
10. Язиков Е. Г. Разработка методологии комплексной эколого-геохимической оценки состояния природной среды (на примере объектов юга Западной Сибири) // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 304. Вып. 1. С. 325–336
11. Язиков Е.Г. Экогеохимия урбанизированных территорий юга Западной Сибири: Автореф. дис. ...д-ра геол.-мин. наук. Томск, 2006. 47 с.

The phase composition of particles insoluble in snow was studied in the zone of influence of a cement plant. Minerals quartz, calcite, which are the main components of the raw material mixture for clinker production, were found in the samples studied. As a result of electron scanning microscopy calcium-containing particles and mullite were detected.

Ермолов А.А.^{1,2}, Илюшин Д.Г.³, Кизяков А.И.¹

(¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, e-mail: alexandr.ermolov@gmail.com; ²АО «Институт экологического проектирования и изысканий», г. Москва; ³ООО «Центр морских исследований МГУ имени М.В. Ломоносова», г. Москва)

**Экологово-геоморфологический подход при оценке
чувствительности берегов Азово-Черноморского региона к
нефтяному загрязнению**

Ermolov A.A.^{1,2}, Il'yushin D.G.³, Kizyakov A.I.¹

(¹Lomonosov Moscow State University, Moscow; ²Institute of ecological design and surveys CJSC, Moscow; ³«Marine Research Center of the Lomonosov Moscow State University» LLC, Moscow)

**Ecological-geomorphological approach in assessing the
sensitivity of the Azov-Black Sea region shores to oil pollution**

Ключевые слова: береговая зона, разливы нефти, экологическая чувствительность, геоморфологический анализ, районирование

Проведена оценка экологической чувствительности берегов российского сектора Черного и Азовского морей общей протяженностью более 3300 км к разливам нефти и нефтепродуктов. Оценка выполнена в соответствии с международной системой индексов (Environmental Sensitivity Index) на основе комплексного геоморфологического анализа и районирования береговой зоны.

Загрязнение морских берегов нефтью и нефтепродуктами представляет большую опасность с экологово-геологической точки зрения из-за изменения всего комплекса свойств грунтов, определяющих экологические функции литосферы пораженного участка. Период естественного самоочищения на берегах может быть заметно увеличен в результате захоронения нефти в крупнообломочных отложениях с высокой проницательной способностью или в случае перекрытия загрязнения осадками в областях интенсивного разрушения берегов, а также их аккумуляции на участках с низкой гидродинамической активностью среды.

Это обуславливает целесообразность разработки комплексных мероприятий по охране окружающей среды, предупреждению и устраниению последствий потенциально возможных разливов нефти и нефтепродуктов, которые могут стать одной из сложнейших проблем обеспечения экологической безопасности на морских берегах. Последние представляют собой не только естественную границу двух сред, способную ограничивать распространение загрязнения, но и являются важнейшим рекреационным ресурсом, экологическое состояние которого играет ключевую роль в

устойчивом социально-экономическом развитии Азово-Черноморского региона в целом.

Ущерб, нанесенный окружающей среде за время нахождения нефти на берегах курортных зон и территорий с особым природоохранным статусом, может быть особенно значительным. Поэтому быстрое и максимально полное устранение загрязнения является важнейшим условием безопасности природных экосистем береговой зоны. Крайне неоднородное строение последней и разнообразные гидродинамические условия определяют необходимость экологической оценки чувствительности берегов к разливам нефти и нефтепродуктов.

С учетом опыта аналогичных работ на берегах арктических морей [1-3] применялся эколого-геоморфологический подход, основанный на международной системе индексов чувствительности окружающей среды ESI (Environmental Sensitivity Index) и комплексном анализе геолого-геоморфологических и гидродинамических условий функционирования береговых систем. Источниками информации о берегах являлись литературные, картографические и спутниковые данные, материалы полевых исследований авторов различных лет.

В основу экологической типизации было положено морфодинамическое районирование береговой зоны, выполненное с учетом региональных особенностей развития берегов. Учитывались открытость побережья волнению и литология пород, слагающих береговую зону, особенности взаимодействия нефти с различным субстратом, возможность естественного захоронения нефти и перемещения грунта, предполагаемые способы устранения загрязнения. Детальный анализ проводился в рамках отдельных литодинамических систем или отрезков берега, обладающих схожей морфологией и литологией.

В пределах российского сектора Черного и Азовского морей было выделено 16 типов берегов с различным уровнем экологической чувствительности. Наиболее чувствительные к нефтяному загрязнению приустьевые и дельтовые аккумулятивные берега с обширными отмелями и мелководьями (индекс 10В) благодаря высокой изрезанности дельтовых районов имеют протяженность 170 км, или около 5% общей длины рассматриваемой береговой линии. В совокупности с отмелями лагунно-бухтовыми берегами заливов с широким распространением защищенных мелководий и ветровых осушек (индексы 9В и 9С), протяженность которых составляет 260 и 590 км соответственно, берега с высоким индексом экологической чувствительности занимают порядка 30% протяженности российских берегов Черного и Азовского морей.

Наименее чувствительные к нефтяному загрязнению абразионные и абразионно-денудационные берега с клифами, бенчами и валунно-глыбовыми отмостками у основания клифов (индексы 1А, 1С и 2А), выработанных в

коренных породах, занимают в общей сложности около 430 км или порядка 13% протяженности береговой линии.

Особое место в классификации занимают разнообразные техногенные берега. Образованные искусственными сооружениями проницаемого и непроницаемого типа, а также искусственными (пополняемыми) песчаными и галечными пляжами, характер возможного взаимодействия с нефтепродуктами на отдельных участках существенно различается. Несмотря на относительно невысокий индекс экологической чувствительности (индексы 1В, 3А, 6С и 6Д) значительная доля (свыше 460 км или 15% общей протяженности береговой линии) этих измененных человеком береговых участков находится в пределах курортных зон и населенных районов. В этой связи скорость удаления возможного загрязнения на таких берегах имеет большое значение и это обстоятельство должно учитываться при разработке планов ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. Следует также заметить, что берегоукрепительные конструкции и волногасящая полоса нередко находятся в неудовлетворительном состоянии, многие из них не выполняют свою функцию, сильно деформированы или полностью разрушены.

Результаты оценки и районирования берегов представлены в виде карт экологической чувствительности (масштаб 1:900000), которые отражают экспертную оценку и определяют приоритеты защиты прибрежных районов при планировании и проведении мероприятий по ликвидации разливов нефти в случае их возникновения.

Материалы публикации подготовлены в рамках выполнения работ по анализу и обобщению результатов экологических исследований морей Российской Федерации, разработке серии экологических атласов (Заказчик работ: ПАО «НК «Роснефть»), по теме ГЗ AAAA-A16-116032810055-0; AAAA-A16-116032810095-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермолов А.А., Илюшин Д.Г., Исаченко А.И., Кизяков А.И., Павлов В.А. 2016. Методические подходы к оценке экологической чувствительности берегов арктических морей к разливам нефти (на примере Карского моря) // Инженерные изыскания. № 5-6. С. 28–39.
2. Экологический Атлас. Карское море / В.О. Мокиевский, А.Б. Цетлин, Л.А. Сергиенко и др. М.: ООО «Арктический научный центр», 2016.271 с.
3. Экологический Атлас. Море Лаптевых / В.О. Мокиевский, А.Б. Цетлин, Л.А. Сергиенко и др. М.: ООО «Арктический Научный Центр», 2017. 303 с.

The environmental sensitivity assessment of the Russian coasts of the Black and Azov Seas with a total length more than 3,300 km to oil and oil products spills was carried out. The assessment was carried out in accordance with the international system of indices (Environmental Sensitivity Index) based on complex geomorphological analysis and zoning of the coastal zone.

Иванов М.В., Алатортев А.В., Аксентов К.И.

(Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильинцева, Владивосток,
e-mail: kirov-max@mail.ru)

**Распределение ртути в донных осадках Восточно-
Сибирского, Лаптевых морей и прилегающей части
Северного Ледовитого океана**

Ivanov M.V., Alatortsev A.V., Aksentov K.I.

(V.I.Ilyichev Pacific Oceanological Institute, Vladivostok e-mail: kirov-max@mail.ru)

**Mercury content in the bottom sediments of the East Siberian,
Laptev seas and the adjacent part of the Arctic Ocean**

Ключевые слова: Ртуть, донные осадки, геэкология, Артика, Восточно-Сибирское море, море Лаптевых

Изучено содержание ртути в донных осадках Восточно-Сибирского, Лаптевых, Чукотского морей и примыкающей части Северного Ледовитого океана. Установлена зависимость содержаний ее от гранулометрического состава осадков и редокс-условий придонных вод, что в общем виде проявляется как батиметрическая зональность распределения.

Определено содержание ртути в 35 поверхностных донных осадках, в 4 коротких колонках, полученных малтикорером, и в одной длинной колонке, полученных в 77 и 83 рейсах НИС Академик М.А. Лаврентьев (рис. 1). Для определения ртути, использовался анализатор ртути Ра-915+ с пиролитической приставкой ПИРО-915. Нижний предел обнаружения – 0,5 нг/г. Погрешность анализа составляла 2–3%. Стандартными образцами на ртуть служили СПДС-1,2,3. Внешний контроль ежегодно выполнялся в лаборатории фирмы-производителя (ООО Люмэкс, г. Санкт-Петербург). Статистические параметры распределения были определены с помощью программы GeoStat (версия 7.06).

Ртуть в донных осадках. В результате обработки данных было установлено, что в распределении ртути проявляется батиметрическая зональность. Район исследований характеризуется выборкой 35 проб поверхностных донных осадков (0-5 см), которые подразделяются на 2 группы: 1) до глубин 100 м (n=31) и 2) интервале глубин 1000-2400 м (n=4). Содержания ртути для данного района варьирует от 3 до 50 мкг/кг, при среднем и медианном содержании 27 и 29 мкг/кг соответственно. За фоновое содержание принято значение медианы, что хорошо согласуется с ранее определенным фоном, который составляет 28 мкг/кг для донных осадков Чукотского моря и прилегающей части Северного Ледовитого океана. [1]. Для колонки LN77-36 (рис. 4), длина которой составляет 3.7 м, содержание

ртути варьирует от 29 до 53 мкг/кг при медианном значении 38 мкг/кг. Отслеживается так же четкий тренд, увеличивающийся с глубиной колонки.

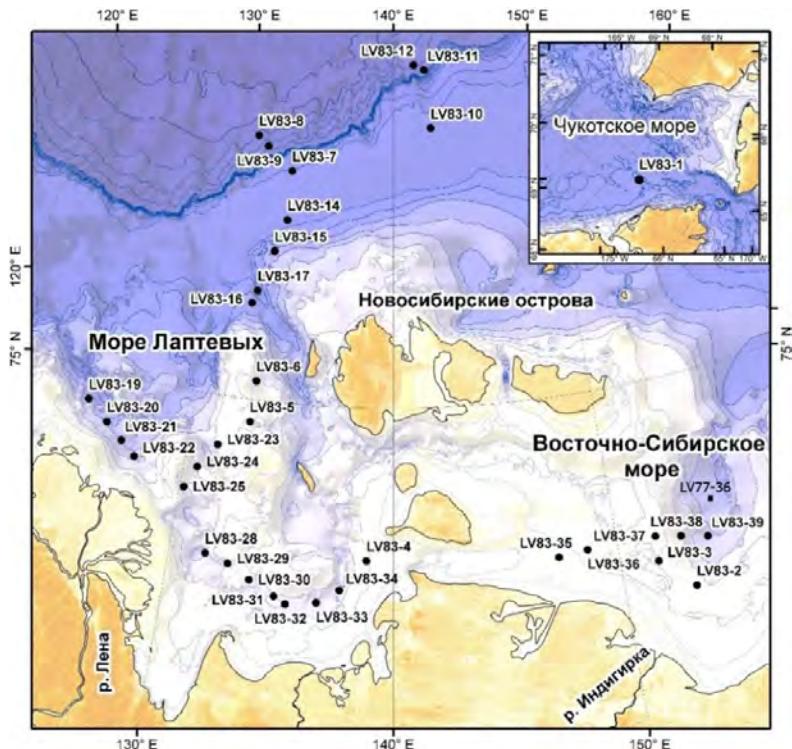


Рисунок 1. Карта станций.

Основным фактором, определяющим изменчивость содержания ртути в донных осадках, является наличие окисленных или восстановленных осадков. Превышение над фоном в 2 раза характерно для глубоководной части (глубина 1000-2400 м) района (рис. 2), где распространены окисленные осадки. В мелководной части (0-50 м) море Лаптевых, где распространены восстановленные осадки различного состава, содержания ртути значительно меньше, однако также прослеживается влияние р. Лены. Необходимо учитывать, что поступление терригенного органического вещества в море определяется продуктами термической и волновой абразии материала берегового ледового комплекса. В пробах поверхностных донных осадках, отобранных в устье р. Лены в 2008-2009 гг., были получены аналогичные содержания ртути [3].

Подобная картина распределения ртути в поверхностных донных осадках характерна для других районов Арктики с природными источниками её

поступления. В центральной части Северного Ледовитого океана, где распространены окисленные осадки содержания её составляют 80-100 мкг/кг, в поверхностных осадках прибрежной части моря Бофорта составляют – 20–100 мкг/кг, прибрежной части Восточно-Сибирского и моря Лаптевых – 20–40 мкг/кг, в районе устья крупных рек около 60-80 мкг/кг [2].

Таблица 1. Содержания ртути (мкг/кг) в поверхностных донных осадках арктических и дальневосточных морей.

Объект	Кол-во проб	Hg, сп.	Фон	Пределы вариаций фона	Аномально высокие содержания	Источник
Чукотское море и прилегающая часть Северного Ледовитого океана	263	36	26	7-92	146	[1]
Котловина Дерюгина Охотского моря	51	61	29	6-197	371	[1]
Амурский залив Японского моря	119	50	13	12-198	550	Наши данные 2018
Восточно-Сибирское, Лаптевых морей	35	27	28	3-50	-	Наши данные 2018
Карское море	-	28	-	-	-	[4]
Море Бофорта	-	-	-	17-74	-	[4]

При анализе распределения ртути в малтикорерах донных осадков можно отметить, что в глубоководной части оно характеризуется весьма большой изменчивостью по вертикали, что связано с чередованием в разрезе окисленных и восстановленных осадков, накапливавшихся, соответственно, в периоды потепления и похолодания.

Содержания ртути в мульти-коре LV83-8-3, отобранных в глубоководном районе составляют от 25 до 51 мкг/кг (рис. 3). В мульти-корах LV83-1-2 и LV83-17-3, расположенных на шельфе (рис. 3), содержания ртути значительно меньше, около 25 мкг/кг.

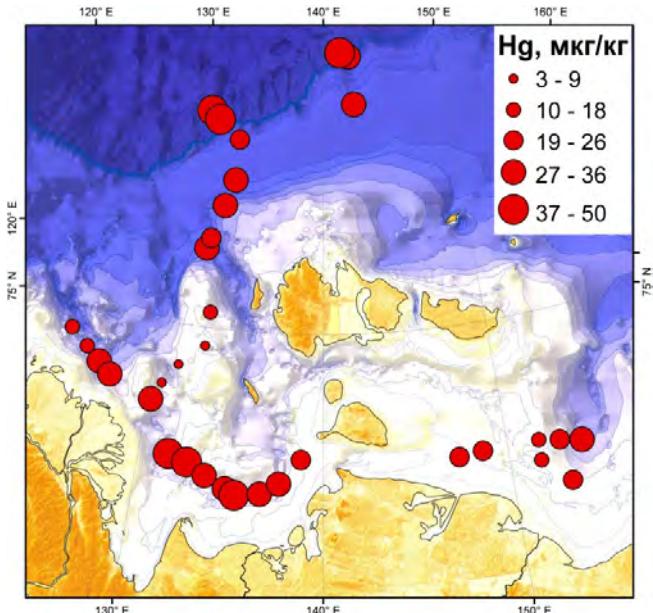


Рисунок 2. Распределение ртути в поверхностных донных осадках.

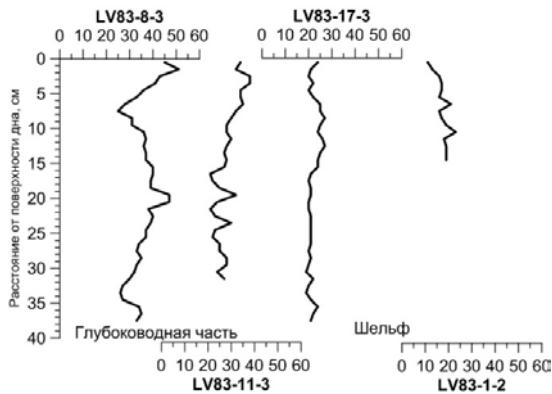


Рисунок 3. Содержание ртути (мкг/кг) в некоторых малтикорерах.

Результаты исследований показали, что основным фактором, определяющим изменчивость содержаний ртути в поверхностных донных осадках и кернах исследуемого района, являются условия накопления осадков — окислительные или восстановительные. В связи с этим проявлено существенное различие в содержаниях между глубоководными и шельфорвными осадками (рис. 3). Так же, как и для других морей Арктики содержания ртути зависят от гранулометрического состава донных осадков.

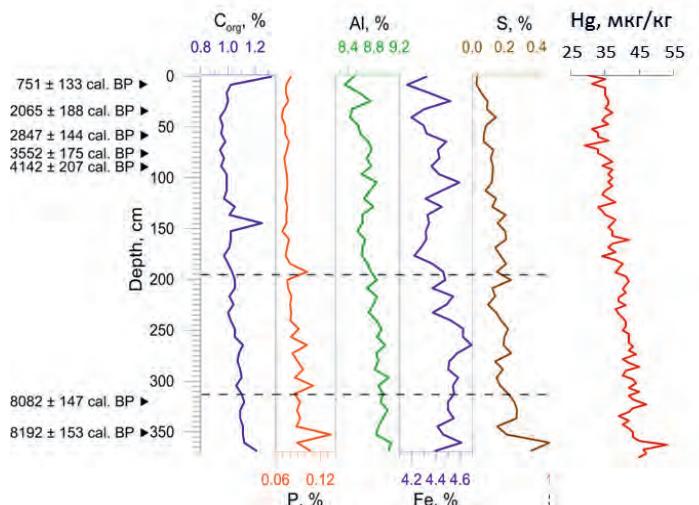


Рисунок 4. Вариации химического состава, радиоуглеродные датировки (лет) (по [5], in print) и содержания ртути в колонке LV77-36

Антропогенное загрязнение осадков ртутью нами не отмечено, но нельзя исключать, что какая-то её часть, поступающая с речными водами р. Лены и накапливающая в мелководной части моря Лаптевых, может иметь антропогенное происхождение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов М.В. Ртуть в донных осадках окраинных морей северо-восточной Азии // Тихоокеанская геология. 2014. № 4. С. 63–74.
2. Экологический атлас Арктики. 2000. <http://www.arctic.noaa.gov/aro/atlas/>
3. Иванов М.В. Ртуть в поверхностных донных осадках моря Лаптевых.// Строение литосферы и геодинамики: Материалы XXIV Всероссийской молодежной конференции. Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2011. С. 95–96.
4. Fedorov Y.A., Ovsepyan A.E., Zimovets A.A. et al. Mercury Distribution in Bottom Sediments of the White Sea and the Rivers of Its Basin // Sedimentation Processes in the White Sea. 2018. P. 207–240.
5. Astakhov A.S., Sattarova V.V., Shi X.-F. et al. Rare earths elements in the bottom sediments of East Siberian and Chukchi Seas // Polar Science. in print.

The mercury content in the bottom sediments of the East Siberian, Laptev, Chukchi seas and the adjacent part of the Arctic Ocean was studied. The dependence of its contents on the granulometric composition of sediments and redox conditions of bottom waters is established, which generally manifests itself as the bathymetric zonality of the distribution.

Кузнецов А.Н.¹, Федоров Ю.А.¹, Фатталь П.²

(¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, e-mail: ankuznecov@sfedu.ru; ²Университет Нанта, г. Нант, Франция)

Динамика самоочищения морских побережий, загрязненных мазутом: результаты многолетних наблюдений, моделирование и географический анализ

Kuznetsov A.N.¹, Fedorov Yu.A.¹, Fattal P.²

(¹Southern Federal University, Rostov-on-Don; ²University of Nantes, Nantes)

Dynamics of natural attenuation of seacoasts polluted by fuel oil: results of long-term observations, modeling and geographical analysis

Ключевые слова: нефтяной разлив, мазут, морское побережье, самоочищение

В работе анализируются материалы многолетних наблюдений на атлантических побережьях Франции и Испании, в эстуарии р. Луары, в Керченском проливе и на побережье Черного моря в районе г. Новороссийска, загрязненных мазутом. Результаты свидетельствуют, что даже через 12–17 лет после разливов выветрелые следы мазута сохраняются в береговой зоне. В то же время, в их составе выявлено экспоненциальное снижение соотношения между относительно лабильными и консервативными компонентами с константой скорости от $1,3 \cdot 10^{-3}$ до $17,7 \cdot 10^{-3}$, определяемой природными условиями.

В работе представлены результаты многолетних исследований на северо-западных побережьях Франции, и Испании, в устье р. Луары, на побережье Керченского пролива, загрязненных в результате разливов мазута, а также на берегу Черного моря в районе г. Новороссийска (рис. 1). Цель исследований – определить кинетические параметры естественной трансформации нефтепродуктов в различных географических условиях.

Побережье Франции было загрязнено в 1999 г. в результате крушения танкера «Эрика» и утечки 20 тыс. т мазута [1]. В 2002 г. у берегов Испании затонул танкер «Престиж», объем разлива составил более 60 тыс. т [1]. В 2008 г. вследствие порыва трубопровода на нефтеперерабатывающем комбинате в г. Донж в эстуарий реки Луары (северо-запад Франции) попало около 500 т мазута [2]. В Керченском проливе в 2007 г. во время шторма разломился надвое танкер «Волгонефть-139», получил повреждения танкер «Волгонефть-123», в воду попало около 1,3 тыс. т мазута [3–6]. Город Новороссийск является крупнейшим морским портом России. Ежегодно через его терминалы отгружается более 100 млн. т нефти и нефтепродуктов. Согласно данным спутникового мониторинга, близлежащая акватория испытывает хроническое нефтяное загрязнение [7].

Программа исследований включала визуальные наблюдения, отбор и лабораторный анализ образцов мазутных сликнов, колонок береговых и донных отложений. Особое внимание уделялось участкам, на которых после проведения очистных мероприятий сохранились следы загрязнения. На побережьях Франции (полуостров Круазик, остров Нуармутье, левый берег эстуария Луары) исследования проводились в декабре 2004 г., ноябре 2006 г., октябре 2007 г., ноябре 2008, 2009, 2012, 2014 гг., марте 2017 г., проанализировано 76 проб нефтяных сликнов и 28 колонок пляжевых отложений мощностью до 30 см. В Испании наблюдения выполнялись, главным образом, в районе мыса Финистерре в октябре 2012 г., ноябре 2014 г. и марте 2017 г., обследовано 34 образца выветрелого мазута. На побережье Керченского пролива (Тузлинская коса и дамба, основание косы Чушка) работы выполнялись в декабре 2007 г., августе – сентябре 2008–2011 гг., июне 2012 и 2013 гг., августе – сентябре 2014 г., июле 2016 и 2019 гг. Изучено 137 образцов нефтяных сликнов, 20 колонок донных и береговых отложений мощностью до 50 см. В районе г. Новороссийска наблюдения проводились в то же время, что и в Керченском проливе, за исключением 2007 г., когда они выполнялись в августе. Отобрано и проанализировано 109 образцов сликнов, четыре колонки донных отложений мощностью до 20 см.



Рисунок 1. Схема расположения районов наблюдений.

Анализ проб производился с помощью комплекса хроматографических, гравиметрических и оптических методов, позволяющих определять в воде, донных и береговых отложениях суммарное содержание нефтяных компонентов, а также разделять их на три хроматографические зоны, соответствующие следующим группам веществ: 1) алифатические, алициклические, моно- и диароматические углеводороды (*УВ*); 2) 3–5-ядерные ароматические углеводороды (*ПАУ*); 3) смолистые компоненты – смолы и асфальтены (*СК*) [8].

Результаты наблюдений показали, что со временем на загрязненных побережьях происходит не только уменьшение количества и размеров слизей, но и доли углеводородов в их составе. При этом остаточное процентное содержание устойчивых к трансформации смолистых соединений увеличивается. В этой связи, ранее нами была обоснована возможность использования соотношения между содержанием суммы нефтяных углеводородов (YB) и суммы смолистых компонентов (CK) в качестве показателя степени трансформации нефтепродуктов [9]. Экспоненциальный характер уменьшения этого соотношения во времени позволяет использовать для его аппроксимации кинетическое уравнение реакции n -го порядка, в котором, согласно результатам регрессионного анализа данных наблюдений, $n = 2,974$, а константа скорости процесса k зависит от исходной толщины слизи и его положения в литоральной зоне:

$$(YB/CK)_t^{1-n} = (YB/CK)_0^{1-n} + (n - 1)f(i)(h)k't \quad (1)$$

$$f(i) = e^{\frac{-(i-0.188)^2}{0.028}} \quad f(h) = h_0^{-0.469}, \quad (2, 3)$$

где $(YB/CK)_0$ и $(YB/CK)_t$ – соотношение между содержанием углеводородов и смолистых компонентов в слизи в начальный момент времени и через временной интервал t , k' – константа скорости трансформации слизи толщиной 1 мм в верхней части литорали, где, как показали результаты наблюдений, она достигает максимальных значений, $f(i)$ и $f(h)$ – функции зависимости k от обеспеченности более высокого уровня моря по отношению к месту обнаружения слизи i и его исходной толщины h_0 .

В таблице и на рис. 2 представлены результаты аппроксимации процесса трансформации мазутных слизей на географически различных побережьях с помощью уравнения (1). Как видим, значения константы скорости k' , характеризующие динамику самоочищения, варьируют в диапазоне от $1.3 \cdot 10^{-3}$ до $17.7 \cdot 10^{-3}$ и, очевидно, определяются географическими условиями, прежде всего, термохалинными и гидродинамическими.

Таблица. Значения константы скорости естественной трансформации мазутных слизей в береговой зоне k' и параметры окружающей среды

Районы наблюдений	Кол-во проб	$k', 10^{-3}$	$H_{1\%}^*, M$	$S^{**}, \%$	$T^{***}, ^\circ C$
Атлантическое побережье Франции, мыс Круазик, северный берег	23	6,255	0,252	33,5	12,7/13,1
Атлантическое побережье Франции, северо-запад острова Нуармутье	17	2,210	0,144	34,0	13,0/13,4
Атлантическое побережье Франции, северо-восток острова Нуармутье	6	1,543	0,068	34,0	13,0/13,4
Атлантическое побережье Франции, левый берег эстуария р. Луара	12	16,044	0,038	12,0	12,7/14,0

Продолжение таблицы

Районы наблюдений	Кол-во проб	$k', 10^{-3}$	$H_{1\%}^*, M$	$S^{**}, \%$	$T^{***}, ^\circ C$
Атлантическое побережье Испании, мыс Финистерре, западная сторона	20	3,512	0,196	35,7	14,6/15,3
Атлантическое побережье Испании, мыс Финистерре, восточная сторона	5	1,279	0,065	35,7	14,6/15,3
Керченский пролив, северное (азовское) побережье	51	17,673	0,161	11,1	11,6/12,2
Керченский пролив, южное (черноморское) побережье	62	6,138	0,070	17,9	13,7/14,7
Черноморское побережье в районе г. Новороссийска, пос. Юж. Озереевка	10	3,898	0,083	18,0	14,3/15,1
Черноморское побережье в районе г. Новороссийск, Суджукская коса	15	7,665	0,127	18,0	14,3/15,1
Черноморское побережье в районе г. Новороссийск, пос. Шесхарис	10	6,977	0,104	18,0	14,3/15,1

*Высота волны 1% обеспеченности в зоне прибоя при средней многолетней скорости ветра;

Средняя многолетняя соленость морской воды; *Средняя многолетняя температура воздуха / морской воды.

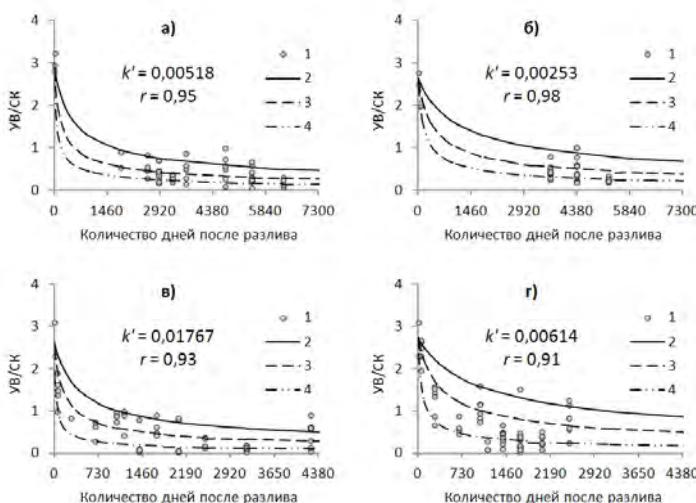


Рисунок 2. Изменение соотношения УВ/СК в составе нефтяных сливков с течением времени на атлантических побережьях Франции (а), Испании (б), на азовском (в) и черноморском (г) побережьях Керченского пролива: 2–4 – кривые, аппроксимирующие трансформацию сливков толщиной 50 мм (2) и 5 мм (3, 4) в средней (2, 3) и верхней (4) частях литоральной зоны.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (гранты Президента РФ МК-2574.2008.5, МК-4216.2010.5, НШ-5548.2014.5), РФФИ (13-05-93105-НЦНИЛ_a), Национального центра научных исследований Франции (LIA 1033) и Южного федерального университета (внутренний грант 5.5795.2017/8.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fattal P. Pollution des côtes par les hydrocarbures. Rennes, 2008. 395 p.
2. Poncet F. Raffinerie de Donges : fuite sur une canalisation // Bulletin d'information du CEDRE. 2009. № 25. P. 4–11.
3. Керченская авария: последствия для водных экосистем / Под ред. И.Г. Корпаковой, С.А. Агапова. Ростов-на-Дону: ФГУП АзНИИРХ, 2008. 229 с.
4. Оценка загрязнения морской среды Керченского пролива и прилегающих акваторий морей в результате аварийного разлива нефтепродуктов 11 ноября 2007 г. по данным математического моделирования, регулярного мониторинга и эпизодических наблюдений. М.: ГОИН, 2009. 71 с.
5. Кузнецов А.Н., Федоров Ю.А. Закономерности распределения и трансформации нефтяного загрязнения в районе техногенной катастрофы в Керченском проливе // Известия РГО. 2010. Т. 142. Вып. 2. С. 53–59.
6. Матищов Г.Г., Инжебейкин Ю.И., Савицкий Р.М. Воздействие на среду и биоту аварийного разлива нефтепродуктов в Керченском проливе в ноябре 2007 г. // Водные ресурсы. 2013. Т. 40. № 3. С. 259–273.
7. Бедрицкий А.И., Асмус В.В., Кровотынцев В.А. и др. Спутниковый мониторинг загрязнения российского сектора Черного и Азовского морей в 2003–2007 гг. // Метеорология и гидрология. 2007. № 11. С. 5–13.
8. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем. Ростов-на-Дону: НОК, 2008. 222 с.
9. Федоров Ю.А., Страдомская А.Г., Кузнецов А.Н. Закономерности трансформации нефтяного загрязнения в водотоках по данным многолетних наблюдений // Водные ресурсы. 2006. Т. 33. № 3. С. 327–337.

The paper examines the materials of long-term observations carried out on the Atlantic coasts of France and Spain, in the Loire River estuary, in the Kerch Strait, and on the Black Sea coast in the area of the city of Novorossiysk polluted by spilled fuel oil. The results show that even 12 to 17 years after the spills their weathered traces are still present in the coastal zone. However, in their composition an exponential diminution of the ratio between relatively labile and conservative components is revealed. The rate constant of the process varies from $1.3 \cdot 10^{-3}$ to $17.7 \cdot 10^{-3}$ depending on the environmental conditions.

Лейбман М.О.^{1,2}, Дворников Ю.А.¹, Кизяков А.И.³,

Хайруллин Р.Р.¹, Хомутов А.В.^{1,2}

(¹Институт криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН, г. Тюмень, e-mail:

moleibman@mail.ru; ²Тюменский Государственный университет, г. Тюмень;

³Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, г. Москва)

Принципы и картографическое моделирование опасности возникновения воронок газового выброса на полуострове Ямал

Leibman M.O.^{1,2}, Dvornikov Yu.A.¹, Kizyakov A.I.³,

Khairullin R.R.¹, Khomutov A.V.^{1,2}

(¹Earth Cryosphere Institute Tyumen Scientific Centre SB RAS, Tyumen; Tyumen State University, Tyumen; Lomonosov Moscow State University, Moscow)

Principles and cartographic modeling of the risk of gas emission crater formation on Yamal Peninsula

Ключевые слова: многолетнемерзлые породы, подземные льды, гидраты метана, криопэги, данные дистанционного зондирования, оценочное картографирование

Массив полевых и лабораторных данных наряду с широким применением дистанционных материалов за годы изучения воронок газового выброса позволил сформулировать теоретическую модель процесса их формирования и эволюции. Представления о природе воронок легли в основу составления оценочной карты вероятности формирования воронок газового выброса.

Составлена оценочная карта вероятности возникновения воронок газового выброса (ВГВ) для Центрального Ямала. Карта основывается на концептуальной модели формирования ВГВ, обобщающей и объясняющей все материалы, полученные нами при полевых, лабораторных и дистанционных исследованиях как на Ямале, так и на Гыдане. Поскольку разные ВГВ образовались в резко отличающихся геоморфологических условиях [11], то следует искать такой механизм их образования, который независим от местоположения в рельефе. Такой механизм был предложен на основании наблюдаемых фактов, к которым относится следующее. Высокая концентрация метана при первом посещении ВГВ-1 в воздухе воронки, а потом и в заполнившей её воде. В других ВГВ измерения показали высокую концентрацию метана в воде озер внутри ВГВ. Изотопный анализ метана из ВГВ-1 показал его микробное происхождение, что исключает поступление метана из недр и исключает гипотезу его прорыва из глубин по разлому как предложено в [3]. В разрезе стенок воронки, мерзлых и содержащих пластовый лед, при мощности мерзлоты более 150 м, не обнаружено никаких следов «теплого» разлома. Доказательством того, что метан поступал из

локальных источников, служит и другое наблюдение. Со временем по мере того, как ВГВ-1, наиболее полно исследованная, [12] заполнялась водой и обваливающейся со стенок породой, началось промерзание от стенок и дна. Об этом свидетельствует низкая температура воды и безградиентная кривая её изменения с глубиной. Одновременно наблюдалось снижение концентрации метана в воде ВГВ-1. Мы заключили, что перемерзают источники поступления метана.

Существенным как для поиска опасных участков, так и для понимания природы ВГВ является изучение бугра-предшественника воронок. Дендрохронологическим методом установлено, что ВГВ-1 сформировалась на месте бугра, который существовал примерно с 1947 г. на том же геоморфологическом уровне, что и в настоящее время [1], то есть не мог быть результатом промерзания подозерного талика, как предполагают некоторые исследователи [5, 9].

То, что ВГВ образовывались после экстремально теплых летних сезонов 2012 и 2016 гг. убеждает, что именно положительный тренд температуры пород привел к началу процесса разложения газовых гидратов [2], а экстремумы отмеченных лет обеспечили превышение критического давления и вскрытие «газовых» бугров.

Обобщая наблюдения можно заключить, что ВГВ образовались в результате «взрыва» бугра, сформированного давлением газа при разложении реликтовых гидратов метана. Лавинообразное развитие процесса высвобождения газа и выброса материала из недр земли обеспечивалось пластичностью прослоя пластового льда, который изгибался вверх, удерживая газ в бугре пока не было превышено критическое давление.

Помимо разложения газовых гидратов и высвобождения газов из мерзлых пород при повышении их температуры, существования пластичного ледяного «газоупора», явных следов его деформации [7], следует предположить существование коллектора, в котором газ накапливался до создания критического давления и вскрытия бугра. Таким коллектором мог быть криопэг, существование которого соответствует системе представлений о характерном разрезе пород Центрального Ямала [6], и одновременно может объяснить существование ярко выраженной ниши в нижней и средней части стенки ВГВ-1 [4], не находившей ранее объяснения.

Таким образом, оценка опасности формирования ВГВ сводится к выявлению участков со значительным содержанием метана в разрезе отложений, совпадающим со значительной мощностью неглубоко залегающих подземных пластовых льдов.

Методически карта опирается на (1) классификацию доступного космоснимка Sentinel-2 за 16 сентября 2017 г.; (2) ранее разработанную методику картографирования глубины залегания пластового льда [8], а

также крупномасштабные карты залегания пластовых льдов, составленные по этой методике; (3) классификацию озер по измеренному содержанию метана, необходимую для выявления районов высокой концентрации метана в разрезе. Для этого пришлось принять допущение, что полученные в наших исследованиях различия в концентрации метана в озерной воде являются признаками разного содержания метана в геологическом разрезе. То есть, озеро выполняет роль неглубокой горной выработки, в которой отражены газопроявления верхней части разреза. По измеренному содержанию метана озера разделены на 1) мелкие термокарстовые озера с высокой концентрацией метана (среднее значение 958 нмоль/л), характеризующие современные процессы продукции метана в озере; 2) глубокие озера с высокой концентрацией метана (среднее значение 378 нмоль/л), предположительно определяющие высокое содержание метана в разрезе; 3) озера с низкой концентрацией метана (среднее значение 39 нмоль/л) отражающие, вероятно, незначительное содержание метана в разрезе. Для дистанционного картографирования концентрации метана установлена её связь с определенным диапазоном концентрации в озерной воде окрашенного растворенного органического вещества (ОРОВ), дешифрируемого на снимке Sentinel-2 [10]. Этот снимок использован также для картографирования неглубоко залегающих пластовых подземных льдов.

На карте (рис.) показаны крупные районы, в которых по сочетанию факторов (неглубокого залегания пластовых подземных льдов и значительной концентрации метана в верхних горизонтах пород) высока опасность возникновения ВГВ, а при обратном сочетании этих факторов опасность невелика. Недостатки метода – невысокая корреляция концентрации метана в озерной воде с ОРОВ, позволившая однозначно выделить на снимке только 2 категории озер (мало метана-много метана), и неопределенность оценки количества метана в разрезе на участках полного отсутствия озер. Можно только предположить, что озера отчасти являются путями постепенной эмиссии метана, и в этом случае полное отсутствие озер скорее фактор, усугубляющий опасность формирования ВГВ.

Основным методом поиска конкретных опасных участков мы считаем поиск «газовых» бугров, то есть, тех положительных форм рельефа, которые образовались на самых разных элементах поверхности, но росли за короткое время (несколько десятилетий) с относительно большой скоростью, то есть, не являются булгуннями.

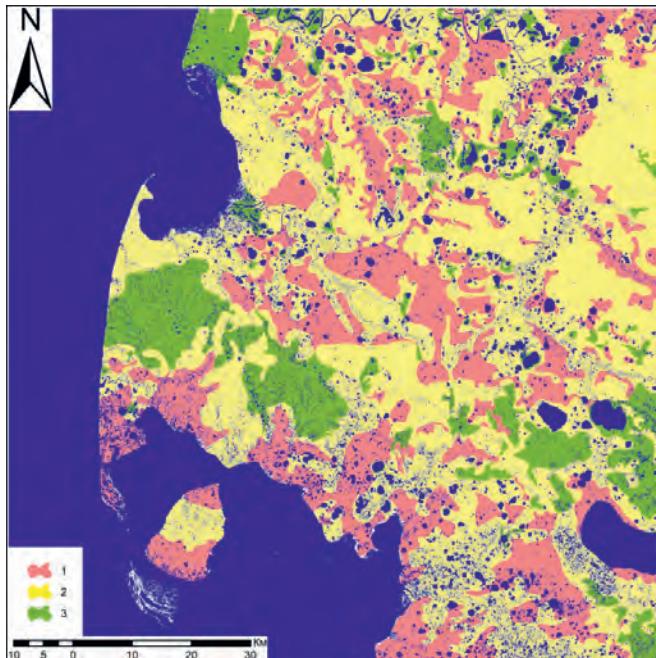


Рисунок. Карта оценки опасности возникновения воронок газового выброса в центральной части полуострова Ямал: красный – высокая, желтый – средняя, зеленый – низкая вероятность образования ВГВ.

Авторы признательны Б.Г. Ванштейну и П.Б. Семенову за творческое осуществление анализа концентрации метана в образцах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №16-17-10203), РФФИ (проект №18-05-60222), в рамках Программы фундаментальных исследований ТюмНЦ СО РАН IX.135.2, проект IX.135.2.5 и темы Госзадания МГУ I.5 AAAA-A16-116032810095-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арефьев С.П., Хомутов А.В., Ермохина К.А. Лейбман М.О. Дендрохронологическая реконструкция формирования газового бугра на месте Ямальской воронки // Криосфера Земли. 2017. Т. XXI. № 5. С. 107–119.
2. Бабкина Е.А., Лейбман М.О., Дворников Ю.А. и др. Активизация криогенных процессов Центрального Ямала как следствие региональных и локальных изменений климата и теплового состояния пород // Метеорология и гидрология. 2019. № 4. С. 99–109.

3. Богоявленский В.И. Газогидродинамика в кратерах выброса газа в Арктике // Арктика Экология и Экономика. 2018. Т. 29. № 1. С. 48–55.
4. Кизяков А.И., Сонюшкин А.В., Лейбман М.О. и др. Геоморфологические условия образования воронки газового выброса и динамика этой формы на Центральном Ямале // Криосфера Земли. 2015. Т. XIX. № 2. С. 15–25.
5. Хименков А.Н., Сергеев Д.О., Станиловская Ю.В. и др. Газовые выбросы в криолитозоне, как новый вид геокриологических опасностей // Геориск. 2017. № 3. С. 58–65.
6. Стрелецкая И.Д., Лейбман М.О. Криогеохимическая взаимосвязь пластовых льдов, криопэгов и вмещающих их отложений Центрального Ямала // Криосфера Земли. 2002. Т. VI. № 3. С. 15–24.
7. Стрелецкая И.Д., Лейбман М.О., Кизяков А.И. и др. Подземные льды и их роль в формировании воронки газового выброса на полуострове Ямал // Вестник Московского университета. Серия 5. География. 2017. № 2. С. 91–99.
8. Хомутова А.Д., Лейбман М.О., Андреева М.В. Методика картографирования пластовых льдов Центрального Ямала // Вестн. Тюм. ун-та. 2012. № 7. С. 76–84.
9. Buldovicz S.N., Khilimonyuk V.Z., Bychkov A.Y. et al. Cryovolcanism on the Earth: Origin of a Spectacular Crater in the Yamal Peninsula (Russia). Scientific Reports. 2018. V. 8.
10. Dvornikov Y., Leibman M., Heim B. et al. Terrestrial CDOM in Lakes of Yamal Peninsula: Connection to Lake and Lake Catchment Properties // Remote Sens. 2018. V. 10 (2). P. 167.
11. Kizyakov A., Zimin M., Sonyushkin A. et al. Comparison of Gas Emission Crater Geomorphodynamics on Yamal and Gydan Peninsulas (Russia), Based on Repeat Very-High-Resolution Stereopairs // Remote Sensing. 2017. V. 9(10). P. 1023.
12. Leibman M.O., Kizyakov A.I., Plekhanov A.V., Streletskaia I.D. New permafrost feature – deep crater in Central Yamal, West Siberia, Russia, as a response to local climate fluctuations // Geography, environment, sustainability. 2014. V. 7(4). P. 68–80.

Sets of field and laboratory data along with widely used remote-sensing materials during the years of gas-emission crater studies allowed formulating theoretical model of the process of crater formation and evolution. Concept of the crater nature laid basis to compiling assessment map of possibility of gas-emission crater formation.

Лопатников Е.А., Калинчук В.В.

(Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
г.Владивосток, e-mail: oblom_off_@mail.ru)

**Газообразная элементарная ртуть (Hg(0)) в приземной
атмосфере и потоки Hg(0) с поверхности моря в атмосферу
в Японском море в декабре 2018 г.**

Lopatnikov E.A., Kalinchuk V.V.

(V.I. Ilyichev Pacific Oceanological Institute FEB RAS, Vladivostok)

**Gaseous elemental mercury (Hg(0)) in the surface atmosphere
and Hg(0) fluxes from the sea surface to the atmosphere in the
Sea of Japan in December 2018**

Ключевые слова: ртуть, атмосфера, потоки, Японское море

Впервые в зимний период в Японском море измерены потоки газообразной элементарной ртути (Hg(0)) с поверхности моря в атмосферу с помощью потоковой камеры, а также проведены измерения концентрации Hg(0) в приводном слое воздуха. Средняя концентрация Hg(0) в атмосфере была ниже чем ранее зарегистрированные в этом регионе в теплый период года.

К настоящему времени существует некоторое количество информации относительно источников, путей миграции и процессов которые происходят с газообразной элементарной ртутью (Hg(0)) в атмосфере над дальневосточными морями России [1–5]. Однако при этом полностью отсутствуют какие-либо данные о потоках Hg(0) между морем и атмосферой в этом регионе и о содержании Hg(0) в приземном слое атмосферы данного региона в зимний период.

Цель исследования заключалась в получении данных о содержании Hg(0) в приводном слое атмосферы, и о величине потока Hg(0) с морской поверхности в атмосферу в Японском море в зимний период, а также в установлении факторов определяющих особенности и закономерности распределения Hg(0) в системе море-атмосфера.

Исследования были проведены в декабре 2018 г. в Японском море на НИС «Академик М.А. Лаврентьев». Определение концентраций Hg(0) в приводном слое атмосферы и измерение величин потоков Hg(0) производилось с помощью 3-х атомно-абсорбционных спектрометров РА-915 (ООО «Люмэкс-маркетинг», г. Санкт-Петербург) с пределом обнаружения 0,3 нг/м³ [6, 7]. Анализаторы были установлены в предварительно протестированной носовой лаборатории с содержанием Hg(0) в воздухе около 2 нг/м³.

Атмосферный воздух измерялся на двух уровнях (2 и 20 м от поверхности моря), поступая в анализаторы по тефлоновым подогревающимся шлангам

длиной 20 м. В ходе рейса все измерения атмосферной Hg(0) проводились непрерывно в режиме мониторинг с осреднением ежесекундных сигналов за 30 минутные интервалы. При анализе данных были исключены значения, которые могли быть обусловлены судовым загрязнением.

Определение потока Hg(0) с поверхности моря в атмосферу производилось на станциях отбора проб с помощью потоковой камеры, которая была сконструирована в соответствии с описаниями и схемами, представленными в работах [8, 9]. Принцип измерения потока Hg(0) с помощью потоковой камеры заключается в следующем – камера устанавливается на поверхность моря, воздух с известной концентрацией Hg(0) проходит через камеру, захватывает испарившуюся с поверхности моря Hg(0) и направляется в анализатор. В результате поток Hg(0) определяется по формуле 1:

$$F = (\text{Свыход}-\text{Свход}) * Q/A \quad (1)$$

где, F – поток; Свыход – концентрация Hg(0) на выходе из камеры и измеренная анализатором; Свход – концентрация Hg(0) в воздухе, поступающем в камеру; Q – скорость прокачки воздуха; A – площадь основания камеры.

Воздух, поступающий в анализатор, проходил через два фильтра с активированным углем. Результаты периодических измерений концентрации Hg(0) в воздухе прошедшем через данные фильтры свидетельствуют о том что концентрация не менялась в ходе рейса и равнялась 0,05 нг/м³. Скорость прокачки воздуха равнялась 5 л/мин, площадь основания камеры составляла 0,25 м².

В результате измерений было установлено, что в ходе рейса содержание Hg(0) в приводном слое атмосферы (2 м) изменялось в диапазоне 0,6–2,48 нг/м³, среднее и медианное значения равнялись 1,19 нг/м³, стандартное отклонение – 0,16 нг/м³. Содержание Hg(0) на верхнем уровне (20 м) изменилось в диапазоне 1,02–2,5 нг/м³, среднее и медианное значения равнялись 1,26 нг/м³, стандартное отклонение – 0,15 нг/м³. Зарегистрированные средние концентрации были ниже как ранее наблюдавшихся значений в летне-осенний период в Японском море [1-4], так и фонового диапазона для Северного полушария [10]. Возможная причина зарегистрированных пониженных концентраций заключается в пониженной эмиссии Hg(0) в результате снижения влияния температурного фактора и солнечной активности в зимний период как непосредственно в районе исследования, так и в районах, откуда приходили воздушные массы [7, 11]. Максимальные концентрации в ходе рейса были зарегистрированы в трех эпизодах (03/12/2018 8:00 – 03/12/2018 19:00; 06/12/2018 17:00 – 06/12/2018 21:30; 9/12/2018 23:30 – 10/12/2018 18:30). Основываясь на опубликованных ранее данных (как собственных, так и других исследователей) и судя по характеру

распределения повышенных концентраций в этих морях (продолжительные во времени и в пространстве) можно предполагать что, вероятная причина их образования заключалась в атмосферном переносе Hg(0). Предположительно это было связано с атмосферным переносом Hg(0) из района Желтого моря и окружающих его территорий, так как ранее неоднократно именно из этого региона регистрировался перенос атмосферной ртути в Японское море [1-3].

Потоки Hg(0) с поверхности моря в атмосферу в ходе рейса были определены на 3 станциях. Значения потоков Hg(0) были зарегистрированы в диапазоне от 0,48 до 1,07 нг/м²/ч. Отмечена положительная зависимость между температурой воды и потоком Hg(0).

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 19-77-10011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксентов К.И., Калинчук В.В. Особенности распределения атомарной ртути в приводном слое атмосферного воздуха Японского моря осенью 2010 г. // Метеорология и гидрология. 2012. № 10. С. 44–52.
2. Калинчук В.В., Астахов А.С., Мишуков В.Ф., Аксентов К.И. Изменение концентрации атомарной ртути в приводном слое атмосферы над акваторией Уссурийского залива Японского моря во время прохождения тайфуна Болавен в 2012 г. // Метеорология и гидрология. 2013. № 5. С. 26–36.
3. Kalinchuk V.V., Lopatnikov E.A., Astakhov A.S. Gradient measurements of gaseous elemental mercury (Hg0) in the marine boundary layer of the northwest Sea of Japan (East Sea) // Environ. Pollut. 2018. V. 237. P. 1124–1136.
4. Kalinchuk V., Aksentov K., Karnaugh V. Gaseous elemental mercury (Hg(0)) in the surface air over the sea of Japan, the Sea of Okhotsk and the Kuril-Kamchatka sector of the Pacific Ocean in August–September 2017 // Chemosphere. 2019. V. 224. P. 668–679.
5. Kalinchuk V.V., Mishukov V.F., Astakhov A.S. Arctic source for elevated atmospheric mercury (Hg0) in the western Bering Sea in the summer of 2013 // Journal of Environmental Sciences. 2018. V. 68. P. 114–121.
6. Sholupov S., Pogarev S., Ryzhov V., Mashyanov N., Stroganov A., 2004. Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples // Fuel Process. Technol. V. 85 P. 473–485.
7. Ci Z., Wang C., Wang Z., Zhang X. Elemental mercury (Hg(0)) in air and surface waters of the Yellow Sea during late spring and late fall 2012: Concentration, spatial-temporal distribution and air/sea flux // Chemosphere. 2015. V. 119. P. 199–208.
8. Bagnato E., Oliveri E., Acquavita A. et al. Hydrochemical mercury distribution and air-sea exchange over the submarine hydrothermal vents off-shore Panarea

- Island (Aeolian arc, Tyrrhenian Sea) // Mar. Chem. 2017. V. 194. P. 63–78.
- 9. Qureshi A., O'Driscoll N.J., MacLeod M. et al. Photoreactions of Mercury in Surface Ocean Water: Gross Reaction Kinetics and Possible Pathways // Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44. P. 644–649.
 - 10. Lindberg S., Bullock R., Ebinghaus R. et al. A Synthesis of Progress and Uncertainties in Attributing the Sources of Mercury in Deposition // AMBIO: a Journal of the Human Environment. 2009. V. 36. № 1. P. 19–34.
 - 11. Tomiyasu T., Eguchi M., Sakamoto H. et al. Seasonal change and vertical movement of atmospheric mercury at Kagoshima city in relation with Sakurajima Volcano // Japan. Geochem. J. 2006. V. 40. P. 253–263.

For the first time in winter in the Sea of Japan, the fluxes of gaseous elemental mercury Hg(0) from the sea surface to the atmosphere were measured using a flux chamber, and the concentration of Hg(0) in the surface air was also measured. The average concentration of Hg(0) in the atmosphere was lower than previously recorded in this region during the warm season.

Мельник В.Ф., Мельник Ф.В.

(АО «Южморгеология», АО «Росгеология», г. Геленджик, e-mail: melnikvf@ymg.ru)

Вертикальное распределение отдельных таксонов

мейофауны в абиссальных осадках зоны разлома Кларион-

Клиппертон, Тихий океан

Melnik V.F., Melnik Ph.V.

(JSC “Yuzhmorgeologiya”, JSC “Rusgeology”, Gelendjik)

**Vertical distribution of some meiofauna taxons in abyssal
deposites of Clarion-Clipperton fracture zone, Pacific Ocean**

Ключевые слова: мейофауна, конкреции, осадок, нематоды, гарпактикоиды, разлом Кларион-Клиппертон, распределение.

Резюме: исследование мейофауны в абиссальных осадках, с наличием на поверхности железомарганцевых конкреций, показывает, что наиболее высокая численность мейофауны наблюдается в верхнем 1 см слое осадка. В слоях осадка ниже 1 см численность мейофауны резко снижается.

Сообщество мейофауны абиссальных осадков (бентосные животные размером менее 250 мкм, удерживаемые на сите с размером ячей 32 мкм) является важным компонентом для наблюдения при проведении мониторинговых работ, связанных с геологоразведочными исследованиями и возможной добычной активностью в районе залегания железомарганцевых конкреций в Тихом океане. Международный орган по морскому дну (МОМД) в Руководящих рекомендациях контракторам по оценке возможного экологического воздействия разведки морских полезных ископаемых [1] отдельно указывает на важность сбора данных по численному и таксономическому составу мейофауны и ее вертикальному распределению в толще осадка.

Настоящие данные по мейофауне получены в 2014 году при исследовании фоновых характеристик бентосного сообщества одного из участков дна вытянутой с юга на север прямоугольной формы площадью 4700 км². Данный участок расположен в центральной части Восточного полигона Российского разведочного района, общая площадь которого 61200 км² (рис.1).

Пробы мейофауны на участке исследования отобраны на 13 станциях из kerna осадка диаметром 9,5 см по семи слоям: от 0 до 3 см через каждые 0,5 см, и последний слой от 3 до 4 см. Площадь отбора каждой пробы при этом составляет 71 см².

По сравнению с другими размерными группами глубоководного бентоса исследуемого участка организмы мейофауны являются самыми многочисленными, их количество иногда превышает десять тысяч особей на четверть квадратного метра.

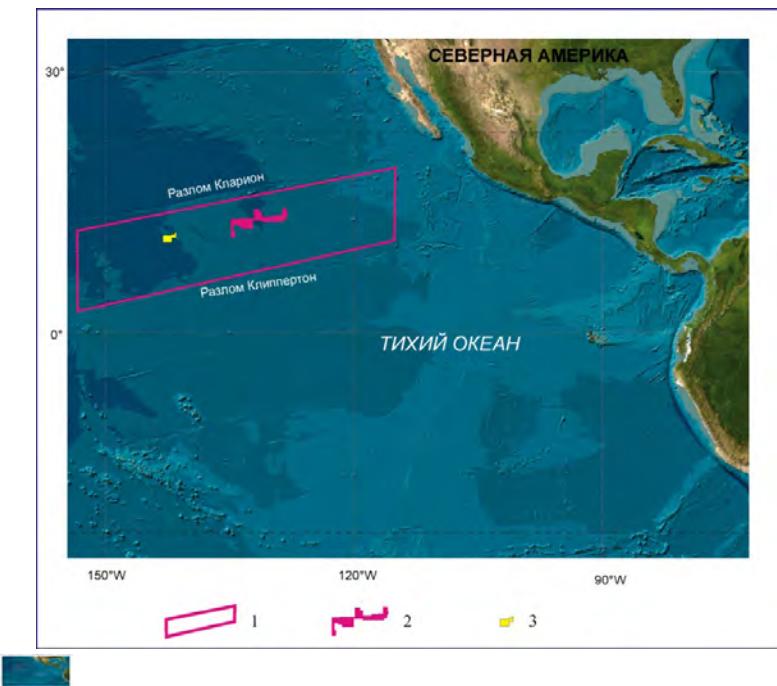


Рисунок 1. Обзорная схема расположения Российского разведочного района в рудной провинции Кларион – Клиппертон. 1 – граница рудной провинции; 2 – западный полигон; 3 – восточный полигон

Если отдельных представителей макрофaуны можно обнаружить в осадке на глубине до 10 см, то животные мейофaуны обитают в своей основной массе в верхнем слое осадка до горизонта 4 см.

Среди животных мейофaуны наиболее многочисленными являются две основные таксономические группы – нитчатые черви нематоды (тип Nematoda) и ракообразные из отряда гарпактикоид (Harpacticoida). Кроме этих основных групп животных в составе мейофaуны исследуемого участка обнаружены гнатостомуиды, остракоды и тардиграды. В некоторых пробах осадка, отобранных для исследования мейофaуны, обнаружены также отдельные организмы макрофaуны – полихеты и ракообразные из отряда танаид.

Таксоны мейофaуны различного ранга, обнаруженные на участке исследования, и их количество в слое от 0 до 4 см приведены в таблице 1.

Таблица 1. Таксономический состав и количество животных мейофауны в 13 пробах глубоководного осадка

Таксон	Тип	Тип питания	Количество особей в пробах
Тип <i>Nematoda</i> (нematоды)	<i>Nematoda</i> (нematоды)	Депозитофаг, плотоядное	1008
Отряд <i>Harpacticoida</i> (гарпактикоиды)	<i>Arthropoda</i> (членистоногие)	Депозитофаг	110
Класс <i>Ostracoda</i> (остракоды)	<i>Arthropoda</i> (членистоногие)	Депозитофаг	17
Тип <i>Gnathostomulida</i> (гнатостомулиды)	<i>Gnathostomulida</i> (гнатостомулиды)	Депозитофаг	15
Тип <i>Tardigrada</i> (тардиграды)	<i>Tardigrada</i> (тардиграды)	Депозитофаг	4

Самой многочисленной группой животных в пробах мейофауны являются нематоды. Всего в пробах мейофауны исследуемого участка обнаружено 1008 нематод. Их средняя численность по данным 13 станций в слое осадка от 0 до 4 см составляет 2755 особей/0,25 м². Это соответствует около 87 % от средней численности всех животных мейофауны в этом слое.

Большая часть нематод имеет одинаковое морфологическое строение. Это мелкие червеобразные организмы, тело которых покрыто гибкой, эластичной и прочной кутикулой.

Распределение абиссальных нематод в слоях осадка, как и других групп мейобентоса, определяется двумя основными условиями – наличием доступной пищи и кислорода. Основной источник пищи для глубоководного бентоса это дождь из органических частиц, поступающий на дно с верхнего горизонта водной толщи. Кроме этого местами повышенного скопления нематод могут служить локальные участки морского дна с наличием большого количества разлагающейся органики.

Основная часть нематод в исследованных пробах обитает в двух верхних слоях осадка: от 0 до 0,5 см и от 0,5 см до 1 см. По мере продвижения вглубь осадка численность нематод резко снижается (рис. 2).

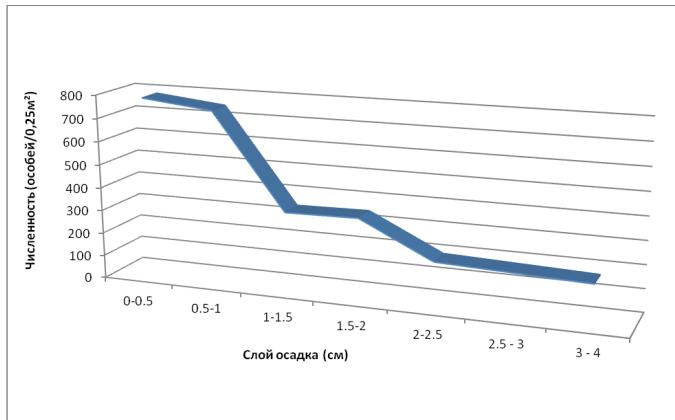


Рисунок 2. Вертикальное распределение средней численности нематод в осадке по данным 13 станций.

Такое характерное снижение, начиная с верхнего сантиметрового слоя, можно наблюдать на большем числе исследованных станций.

Второй часто встречаемой группой мейофауны являются мелкие ракообразные из отряда *Harpacticoida*. Их средняя численность в слое осадка от 0 до 4 см по данным 13 станций равна 302 особи/0,25 м², что составляет 10 % от средней численности всех животных мейофауны.

Гарпактикоиды хорошо приспособлены к обитанию в интерстициальной фауне мягких осадков. Среди них можно выделить эпифитические формы (обитающие на поверхности грунта) и формы инфауны (роющие формы). У эпифитических групп в большинстве случаев сохраняется исходная, примитивная для гарпактикоид, уплощённо-грушевидная или веретеновидная форма тела. У роющих видов инфауны наиболее характерной является веретеновидная форма тела, присущая многим другим таксонам инфауны.

В абиссальных осадках гарпактикоидные ракообразные приспособились к питанию частицами органического вещества, при этом животные способны эффективно отсортировывать органические и неорганические частицы. Некоторые виды поселяются в пустых трубках фораминифер и полихет, питаясь оставшимся там органическим веществом.

Кроме взрослых особей гарпактикоид значительную долю животных в мейобентосе составляют особи, находящиеся на науплиальном стадии развития. По сравнению со взрослыми особями их размеры существенно меньше, многие конечности недоразвиты или вообще отсутствуют.

По сравнению с нематодами встречаемость гарпактикоидных ракообразных в пробах осадка исследуемого участка уже существенно

меньше. В верхнем, наиболее богатом фауной слое осадка от 0 до 0,5 см они отсутствуют на трёх станциях, а в более глубоком слое от 2,5 до 3 см – на десяти станциях.

Вертикальное распределение численности гарпактиоидов в толще осадка носит аналогичный с нематодами характер (рис.3).

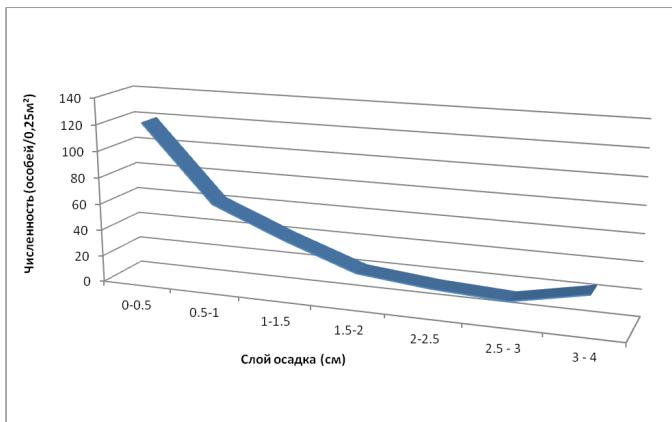


Рисунок 3. Вертикальное распределение средней численности гарпактиоид в осадке

Наибольшее количество этих ракообразных обитает в верхнем слое осадка от 0 до 0,5 см, наиболее богатом органическим веществом. Здесь было обнаружено более 40 % всех гарпактиоидов. Уже в следующем слое осадка от 0,5 до 1 см их средняя численность снижается в два раза. Такое же резкое снижение наблюдается до слоя осадка от 1,5 до 2 см. В более глубоких слоях осадка численность гарпактиоидов остается примерно на одном уровне.

В работе использованы геологические материалы, полученные в рамках ГК №47/01/112-1 от 28.02.2014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководящие рекомендации контракторам по оценке возможного экологического воздействия разведки морских полезных ископаемых в Районе // ЮТК Международного органа по морскому дну, документ ISBA/19/LTC/8, 2013. С. 1–31.

Summary: meiofauna study in abyssal deposits with presence of manganese nodules on the surface shows that most abundance of meiofauna animals is observed in upper 1 cm sediment layer. In sediment layers below 1 cm the meiofauna number declines rapidly.

Мельник Ф.В.

(АО «Южморгеология», АО «Росгеология», г. Геленджик,
e-mail: melnikphv@mail.ru;)

Распределение животных мегафауны на склонах гайота

Говорова, Магеллановы горы, Тихий океан

Melnik Ph.V.

(JSC “Yuzhmorgeologiya”, JSC “Rusgeology”, Gelendjik)

Megafauna animals distribution on slopes of Govorov guyot, Magellan seamounts, Pacific Ocean

Ключевые слова: мегафауна, гайоты, полиметаллическая руда, распределение, стеклянные губки, мягкие кораллы, ракообразные, тип питания.

Изучение мегафауны по донным снимкам на склонах гайота Говорова выявило доминирование в этом сообществе стеклянных губок, мягких кораллов и десятиногих ракообразных. По типу питания преобладают сестонофаги. Основными факторами, влияющими на распределение животных является характер грунта и глубина.

Магеллановы горы представляют собой дугообразную цепь вулканических построек, длиной более 1200 км. В ней развиты островершинные постройки и гайоты. Гайот Говорова является самым крупным в цепи Магеллановых гор. Его площадь составляет более 12000 км². Очертания подножья представляют собой ломаную линию с чётко выраженной изометрией общей протяженностью около 470 км. Общий перепад глубин гайота составляет 1,5–5 км и направлен от периферии к центру. Контуры вершинных плато и примыкающих к ним склонов в целом похожи.

На гайоте сосредоточены огромные скопления полиметаллической руды, обогащенной кобальтом, в виде твердых короченных отложений, залегающих в основном на его склонах. В 2016 году определенные участки морского дна на гайоте выделены Международным органом по морскому дну (МОМД) Российской Федерации для их дальнейшего подробного исследования и подготовке к добыче полиметаллической руды. Одновременно с этим, в рамках своих обязательств перед МОМД, Российская Федерация проводит экологические исследования на выделенных участках с целью установления фоновых характеристик обитающих там сообществ бентосной фауны.

Для исследования мегафауны (животных размером больше 2 см) использовались данные, полученные при исследовании донных фотографий, расположенных на фотопрофилях. Фотопрофили проходят радиально по склонам от вершины гайота к его основанию. Средняя площадь гайота на кадре составляет 6,5 м². Большая часть фотопрофилей сосредоточена на северных склонах гайота, и только пять фотопрофилей расположены в его юго-восточной части на сателлитной постройке (рис.1).

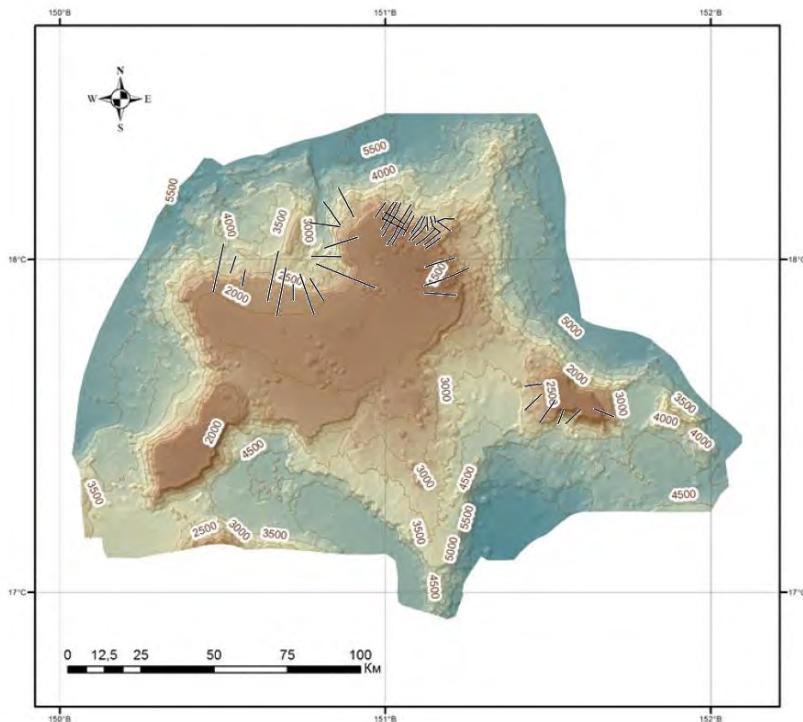


Рисунок 1. Гайот Говорова с линиями фотопрофилей

Все фотографии имеют точную координатную привязку. Всего исследовано 17200 фотографий. Из них твёрдый субстрат присутствует на 10990 фотографиях. На остальных фотографиях дно гайота представлено плотным фораминиферовым осадком.

Всего на кадрах морского дна гайота Говорова обнаружено 3700 животных мегафауны, входящих в состав 11 классов.

Наиболее многочисленными являются представители класса стеклянных губок (Hexactinellida). Всего обнаружено 740 стеклянных губок, что составляет около 20 % от всего количества животных мегафауны. На большей части кадров стеклянные губки были представлены мелкими особями, размеры которых не превышают в высоту 5 см, поэтому провести точную идентификацию этих мелких животных не представляется возможным. На фоне темного осадка эти губки выглядят в форме небольших белых шаров или комочек, прикрепленных к твердому субстрату.

Крупные стеклянные губки имеют самую различную форму и могут встречаться как на твердом субстрате, так и на мягком осадке.

На твердом субстрате губки прочно прикрепляются к поверхности или с помощью расширенного основания тела, или с помощью длинного жесткого стебля или при помощи сильно разросшейся мягкой ткани, похожей на стекловату. Наиболее часто встречаются стебельчатые губки из родов *Hyalonema* и *Tetrapleura*, достигающие в высоту 1,5 м.

Многие крупные губки и стебли отмерших губок служат своеобразной экологической нишой для поселения других животных мегафауны, таких как офиуры, гидроидные полипы, актинии и ракообразные.

Наибольшая плотность поселения губок наблюдается на северных участках склона основной постройки гайота. Численность губок достигает здесь 1316 особей/га, при этом средняя численность стеклянных губок на всей исследованной площади гайота составляет 78 особей/га.

Существенно различаются между собой плотности поселения губок на участках с преобладанием твердого субстрата и наличием только одного осадка. Средняя численность губок в местах с наличием твердого субстрата равна 94 особи/га, в то время как на участках с одним осадком средняя плотность достигает только 18 особей/га.

Также одним из важных факторов распространения стеклянных губок является глубина (рис. 2).

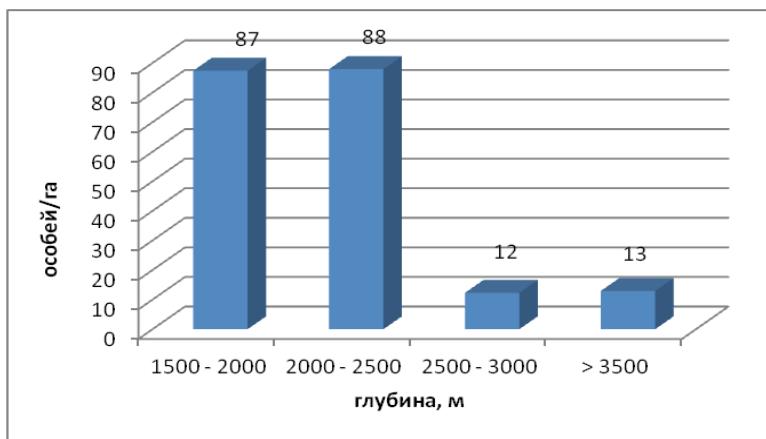


Рисунок 2. Распределение численности стеклянных губок по глубине.

Если в интервале глубин от 1500 до 2500 м средняя численность стеклянных губок составляет 88 особей/га, то глубже 2500 м эта величина не превышает 13 особей/га.

Второй по численности группой животных являются мягкие кораллы (отряд *Alcyonacea*). Это очень разнообразная группа кораллов, в которую

входят как древовидные формы, так и животные образующие колонии в форме длинных мягких стеблей, покрытых многочисленными полипами. К твердому субстрату колонии мягких кораллов прикрепляются за счет расширенного основания стебля.

Наиболее распространенными животными из альционаций на исследованных участках гайота Говорова являются колонии кораллов, относящиеся к роду *Narella* (семейство *Primnoidae*).

Также как и стеклянные губки, колонии альционаций играют важную роль в экосистеме морских гор, так как служат местом поселения для оphiур и ракообразных.

Наибольшие плотности поселения мягких кораллов наблюдаются также на северных склонах основной вершины гайота. Здесь их численность достигает 2253 колонии/га. Средняя численность колоний альционаций на всей площади гайота составляет 74 колоний/га.

Практически все колонии мягких кораллов обнаружены на участке дна с наличием твердого субстрата.

Распределение численности кораллов по глубине на склонах гайота полностью совпадает с распределением стеклянных губок. Наибольшая средняя численность альционаций находится в верхнем интервале глубин от 1500 до 2000 м – 88 колоний/га. В следующем интервале глубин от 2000 до 2500 м численность кораллов несколько ниже – 79 колоний/га. Глубже 2500 м средняя численность альционаций не превышает 8 колоний/га.

Третьей по численности группой животных мегафауны на гайоте Говорова были десятиногие ракообразные, ведущие подвижный образ жизни. Всего на донных фотографиях обнаружено 590 декапод, что составляет 16 % от общего числа животных мегафауны. Часть из этих ракообразных обитает в бентопелагалии.

Все обнаруженные декаподы являются активными хищниками или падальщиками. Их питание осуществляется за счёт более мелких животных макрофаги, обитающих на поверхности осадочного материала, или за счёт осевших на дно трупов крупных животных и рыб.

Наиболее часто встречаются представителями декапод являются креветки из рода *Aristaeomorpha* (семейство *Aristeidae*).

Распределяются десятиногие ракообразные на склонах гайота относительно равномерно. Их численность колеблется от 132 до 14 особей/га, составляя в среднем 63 особи/га.

Единственным фактором, влияющим на распределение декапод, является глубина. Наибольшая средняя численность ракообразных встречается в верхнем интервале глубин от 1500 до 2000 м, которая составляет здесь 67 особей/га. По мере увеличения глубины численность десятиногих ракообразных постепенно снижается, и на глубинах выше 3500 м их средняя численность составляет уже 36 особей/га.

По типу питания на исследованной площади гайота Говорова преобладали сестонофаги. Их средняя численность составляет 210 особей/га. Численности детритофагов и плотоядных были в два раза меньше.

Исследования фоновых характеристик мегафауны на склонах гайота показывают, что при интенсивной добыче кобальтоносных корок основное воздействие будет оказано на прикрепленных к твердому субстрату животных, таких как губки и коралловые полипы.

Снизить отрицательное воздействия добычи на бентосное сообщество гайота можно за счет избегания мест повышенного скопления животных и уменьшения интенсивности добывчных усилий около таких участков.

В работе использованы геологические материалы, полученные в рамках ГК №12/18/630-22 от 16.08.2016.

Megafauna investigation by bottom photos on Govorov seamount slopes displayed a domination in this community of glass sponges, soft corals and decapods crustaceans. Seston feeder animals dominate by feeding type. Sediment character and depth are the main factors influence on animal distribution.

Овсепян А.Э., Федоров Ю.А., Зимовец А.А.

(Институт наук о Земле Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону,
e-mail: ovsepleat@yandex.ru)

Динамика концентраций ртути в устьевой области р.

Северная Двина по данным многолетних наблюдений

Ovsepyan A.E., Fedorov Yu.A., Zimovets A.A.

(Institute of Earth Sciences of Southern Federal University, Rostov-on-Don)

**Dynamics of mercury concentrations in the estuary of the
Northern Dvina River according to long-term observations**

Ключевые слова: 10-летний период наблюдений, Архангельск, целлюлозно-бумажный комбинат, антропогенное воздействие

Экосистема эстуария Северной Двины подвержена загрязнению ртутью-содержащими отходами более 30 лет, в течение которых этот метал и его соединения накопились в различных компонентах ландшафта. Однако в течение 10-летних наблюдений выявлен устойчивый нисходящий тренд в концентрациях ртути в воде Северной Двины.

Исследование основано на результатах многолетних наблюдений, проводящихся в Архангельской области с 2004 года сотрудниками Института наук о Земле, представителями школы профессора Ю.А. Федорова - ведущего научного сотрудника Института наук о Земле ЮФУ, в том числе результатах, полученных в ходе реализации проектов, поддержанных грантами президента РФ для молодых ученых - кандидатов наук под руководством Овсепян А.Э. Работы продолжаются в настоящее время.

Исследуемая территория подвергается непосредственному воздействию городских систем, промышленных предприятий, в том числе тех, для которых характерно использование ртути в технологическом цикле. Отбор проб осуществлялся в 2004, 2005, 2006, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014 гг с борта научно-исследовательского судна Айсберг-2 на станции «Соломбала», г. Архангельск, река Северная Двина, 39 км вверх по течению от морского края дельты. Пробы воды для определения ртути отбирались из поверхностного (30 см от границы вода- воздух) и придонного (30 см от границы вода-дно) горизонтов водной толщи реки специализированными пробоотборниками. Посуду готовили путем предварительной заливки разбавленной 1:1 азотной кислотой, в конце дня промывали от кислоты и ополаскивали бидистиллированной водой. Более подробно с методикой отбора, хранения и подготовки проб к анализу можно ознакомиться в работе [1].

Определение концентрации ртути в воде проводили посредством атомно-абсорбционной спектрометрии, с использованием сертифицированной методики [2], включенной в федеральный перечень методик измерений, разрешенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей среды. При анализе серии образцов проводилась периодическая проверка повторяемости результатов. Погрешность определения концентрации ртути составляла от 10 до 15% [1].

В этом исследовании мы описываем поведение валовой формы ртути (Hg_{tot}).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдения проводились в летне-осенний период (2004-2006, 2009-2014 гг.) и в зимний сезон 2008 года. Ртуть была обнаружена во всех пробах воды, взятых в исследуемом районе. В большинстве проб воды содержание растворенной ртути превышало содержание взвешенной ртути, что подтвердило сделанные в работе [1] выводы о преобладании растворенных форм миграции ртути над взвешенными формами, полученными для всего региона в целом. В нашем случае в Архангельской области выявлено, что от 55 до 70% ртути мигрировало в растворенном виде. Характерной особенностью является то, что доля растворенной ртути уменьшается с глубиной. Установлено, что в придонном горизонте водной толщи до 40-45% ртути мигрировало во взвешенном виде, в то время как доля растворенной формы не превышала 60%.

В большинстве случаев концентрации ртути в придонном горизонте были выше, чем в поверхностном (в среднем на 15%). Каждый год проводились суточные наблюдения на станции, и для каждого года рассчитывались средние концентрации ртути (рис. 1). Как видим, за период наблюдений можно отметить тенденцию к снижению содержания ртути в воде реки Северная Двина.

Также отметим, что это довольно высокие концентрации ртути, которые превышают естественный фон для данного региона, и являются следствием антропогенного воздействия на речную экосистему [1, 3, 4].

Кроме того, необходимо учитывать, что этот регион подвержен приливным явлениям, и поэтому концентрации ртути также зависят от фазы водного режима. Главным образом регулирование концентрации работает через эффект разбавления или концентрации речных вод. Но при определенных условиях приливная волна может вызвать взмучивание донных отложений, что вызывает поступление ртути в толщу воды и ее дальнейшую миграцию.

Максимальные концентрации валовой ртути в воде станции Соломбала были обнаружены в 2005 году. Это может быть связано с действием в период исследования различных источников поступления ртути в реку и со временем

отбора проб. В 2005 году пробы были взяты в летний маловодный период в июле, во время самого низкого уровня воды в реке за весь период, т.е. эффект разбавления речных вод отсутствовал.

На графике видно, что в 2008 году был отмечен незначительный всплеск концентраций ртути. Как известно, в 2008 году пробы были взяты в феврале-марте. По нашему мнению, это было обусловлено временными локальными источниками загрязнения - а именно отопительным сезоном, во время которого сжигается ископаемое топливо - в том числе в северной части России до сих пор актуально печное отопление дровами, в результате чего в атмосферу попадает ртуть и ее соединения, которые оседают мелкими частицами золы на снегу или водной поверхности и выпадают с поверхностным стоком при таянии снега.

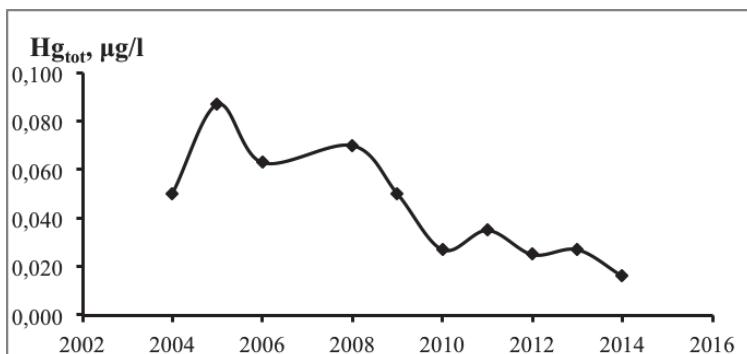


Рисунок. Изменение концентраций валовой формы ртути в воде на станции Соломбала (г. Архангельск, р. Северная Двина).

Отметим, что в некоторых районах на снегу были заметны черные отложения, похожие на пепел. Особенностью Архангельской области, как и всего Русского Севера, является использование печного отопления (дровами). И все продукты сгорания выбрасываются в атмосферу без какой-либо обработки.

Известно, что на содержание ртути в воде оказывают влияние такие факторы, как температура, pH, Eh, насыщенность органическими кислотами воды и другие, описанные нами для данного региона [1, 5]. Но главным фактором, определяющим количество ртути в воде данного региона, является наличие источников поступления ее в воду. Причем для этой реки природные источники ртути не выявлены, но имеется большое количество целлюлозно-бумажных комбинатов, в производственный цикл которых включена ртуть (процесс получения хлора, используемого для отбелки бумаги). Анализ литературных источников показал, что до начала 2000 – х годов на крупнейшем предприятии отрасли, расположенному в устьевом

районе реки Северная Двина – ведущем целлюлозно-бумажном комбинате России-Архангельском ЦБК наблюдались сбросы ртути содержащих отходов в реку. Однако с 2004 года имеются данные о постепенном переходе АЦБК на использование импортного хлора и ввод в эксплуатацию способа получения хлора без использования ртути.

Влияние АЦБК на содержание и накопление ртути в экосистеме реки не вызывает сомнений, однако, как мы можем наблюдать в последние 10 лет, концентрации ртути в речной воде постепенно снижаются. Конечно, этот процесс не может происходить быстро, поскольку за столь длительный период локальному загрязнению подверглись все элементы экосистемы устьевой части реки Северная Двина. Выявлены повышенные концентрации ртути в придонном горизонте вод, что говорит о влиянии осадков на поступление ртути в воду. В зависимости от гидрохимических условий они могут как поглощать ртуть, так и становиться источником ее поступления - причем в более токсичных формах, в частности в виде метилртути.

Обработка результатов исследования показала наличие значительных колебаний общего содержания ртути в воде на станции Соломбала на реке Северная Двина в течение 10 лет. Для исследуемого района характерны несколько более высокие концентрации ртути, чем для относительно чистых районов Арктики. Можно говорить о существовании рутного загрязнения в природной среде устьевого участка реки Северная Двина вследствие антропогенных факторов. Известно, что экосистемы устья реки подвергались воздействию ртути содержащих отходов более 30 лет, и за это время произошло накопление этого металла и его соединений в различных компонентах ландшафта. Однако в течение 10-летнего цикла наблюдений наблюдается устойчивая тенденция к снижению концентраций ртути в воде реки Северная Двина. Разница между максимальным и минимальным значениями составляет порядка 5 раз. Это свидетельствует о идущих процессах очистки реки и вероятном прекращении действия одного или нескольких основных факторов загрязнения.

Наиболее высокие средние концентрации всех форм ртути были выявлены в 2005 году. Помимо возможного контакта пятна с загрязненной водой или ртутью в воде из-за взмучивания донных отложений, это может быть связано с наиболее низким уровнем стояния воды в реке, а следовательно, и низким эффектом разбавления по сравнению с другими годами.

Зимне-весенний сезон характеризуется незначительным повышением концентрации ртути в воде. Скорее всего, это обусловлено временными источниками поступления ртути в атмосферу в виде продуктов горения, в том числе печным обогревом конкретных районов города, а впоследствии ее осаждением на снежный покров и таянием при контакте с поверхностным стоком в реку. Такой эффект мы можем наблюдать, например, в 2008 году.

Выполнено при поддержке Внутреннего гранта ЮФУ № 5.5795.2017/8.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fedorov Y.A., Ovsepyan A.E., Korobov V.B. Peculiarities of mercury distribution, migration, and transformation in the estuarine area of the Northern Dvina River // Russian Meteorology and Hydrology. 2010. V. 35. № 4. P. 289–294.
2. РД 52.24.479-2008. Массовая концентрация ртути в водах. Методика выполнения измерений методом атомной абсорбции в холодном паре. -Ростов-на-Дону, 2008.-40 с. Режим доступа: URL: http://snipov.net/database/c_4164362195_doc_4293831450.html (дата обращения: 1 июня 2019).
3. Mercury in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway, 2011. 193 p.
4. Ованесянц А.М., Красильникова Т.А., Иванов А.Б. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в марте 2008 г. // Метеорология и гидрология. 2008. № 6. С. 98–104.
5. Zimovets A.A., Fedorov Yu.A., Ovsepyan A.E. Geochemical specific features of aquatic landscapes of the Northern Dvina river mouth area // 16th International Multidisciplinary Scientific Geoconference (SGEM 2016). 2016. V. I. P. 319–325.

Northern Dvina River estuary ecosystems have been exposed to mercury-containing waste for more than 30 years, during which time the metal and its compounds have been accumulated in various components of the landscape. However, during the 10-year observation cycle, there is a steady downward trend in mercury concentrations in the water of the Northern Dvina River.

**Островский А.Г.¹, Волков С.В.¹, Зацепин А.Г.¹,
Кочетов О.Ю.¹, Швоев Д.А.¹, Коровчинский Н.М.²,
Ольшанский В.М.²**

(¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail: osasha@ocean.ru;

²Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, г. Москва)

Разработка и создание автономного привязного мелководного профилографа под задачи четырехмерной океанологии

**Ostrovskii A.G.¹, Volkov S.V.¹, Zatsepin A.G.¹, Kochetov O.Y.¹,
Shvoev D.A.¹, Korovchinckiy N.M.², Olshanskiy V.M.²**

(¹Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow; ² A.N. Severtsov Institute of Ecology
and Evolution RAS, Moscow)

Research and development of the shallow-water automated tethered profiler for 4D oceanology

Ключевые слова: морская среда, мелкое море, профилирование водной толщи, мониторинг

Представлена разработка подводного аппарата лебедочного типа для автоматического зондирования водной толщи до поверхности моря с системой передачи данных измерений в реальном времени. Автономный аппарат базируется на дне (рабочая глубина до 60 м) и может регулярно всплывать к поверхности моря, проводя измерения вертикальных профилей ключевых параметров морской среды, включая температуру и соленость воды, содержание кислорода, флуоресценцию хлорофилла-а, взмученность и др. Измерения также проводятся при погружении аппарата. Вертикальное разрешение профилей 0.1-0.2 м. Пребывая на поверхности моря до 10 мин, аппарат с помощью поисково-навигационного модуля передает данные измерений по каналу мобильной телефонной связи GSM.

Автоматический привязной профилограф (англ. tethered profiler), соединенный тросом с нижними якорем или иной подводной опорой, используется для долговременных измерений вертикальных профилей гидрологических, биологических, химических и оптических параметров в ключевых точках акватории (см. обзор [1]). Профилограф поднимается до границы раздела вода-воздух, проводя измерения с высоким вертикальным разрешением ~0.1 м, а затем передает данные измерений по радио и спутниковым каналам. Профилографы, оснащенные датчиками, которые стабильно работают в суровых подводных условиях, позволяют получить длительные временные ряды вертикальных профилей в периоды между судовыми съемками, что важно в контексте задач 4D океанологии.

В данном докладе представлен профилограф, созданный в ИО РАН. Разработка профилирующего аппарата лебедочного типа основана на изобретении [2]. Сущность изобретения состоит в частности в том, что барабан с возможностью возвратно-поступательного перемещения установлен соосно с валом электропривода, что обеспечивает компактность электрической лебедки. Новый аппарат под названием Winchi был разработан и испытан в озерных и морских водах.



Рисунок 1. Автономный заякоренный профилограф Winchi
(слева – в руках гл. конструктора Д.А. Швоева на борту МНИС «Ашамба»
на Черном море, июнь 2019 г.; справа в оз. Глубокое, сентябрь 2019 г.)

Профилограф имеет небольшие габариты в целях уменьшения силы гидродинамического сопротивления, возникающей при обтекании потоком воды. Как следствие, уменьшаются энергетические затраты на перемещение под водой, благодаря чему увеличивается ресурс автономной работы. Причем система состоит из одного самодостаточного аппарата, а не из двух или более частей, соединенных под водой кабелем, как в некоторых зарубежных аналогах, что снизило бы надежность. В цилиндрическом прочном корпусе профилографа располагается электропривод лебедки, блок батарей и электронный модуль управления. Вал электропривода закреплен посредством радиально-упорного подшипника в крышке прочного корпуса и выходит из прочного корпуса наружу. В мокром отсеке аппарата на наружной части вала лебедки установлен барабан с возможностью возвратно-поступательного перемещения, причем барабан застопорен от вращения вокруг вала лебедки с помощью как минимум одной направляющей, установленной на крышке прочного корпуса и свободно проходящей через тело барабана параллельно оси вала лебедки. На наружном конце вала лебедки за поддерживающим подшипником закреплено водило, на котором размещены направляющий ролик для несущего троса, один конец которого прикреплен к барабану, и канал для прохождения этого троса. Водило установлено так, что оно вращается

вместе с валом лебедки, что обеспечивает наматывание и разматывание троса, который соединен другим концом с неподвижной опорой в воде. При разматывании несущего троса с барабана аппарат движется в направлении вверх от опоры под действием собственной положительной плавучести, а при наматывании несущего троса на барабан аппарат погружается к опоре.

Чувствительные элементы океанологических датчиков и антенны связи располагаются на прочном корпусе. В состав датчиков входят:

- датчик кислорода Aanderaa Oxygen Optode 4831F,
- датчики электропроводности, температуры и давления (СТД) с логгером RBRconcerto C.T.D++,
- флуориметр Seapoint Chlorophyll Fluorometer (SCF),
- датчик взмученности Seapoint Turbidity Meter.

Причем, использованы быстрые датчики: время отклика датчика кислорода (63%) < 8 с, постоянные времена датчиков температуры и давления < 0.01 с и < 1 с, соответственно, постоянные времена флуориметра и датчика взмученности 0.1 с. Измерения СТД проводятся каждые 0.5 с, а временной интервал измерений содержания кислорода составляет 1 с. С учетом скорости вертикального перемещения профилографа 0.2 м/с вертикальное разрешение профиля температуры составляет 0.1 м.



Рисунок 2. Океанологические датчики профилографа Winchi (см. текст)

Для контроля режима всплытия используется датчик давления, датчик числа оборотов двигателя и водила троса, а также датчик всплытия над поверхностью воды, который смонтирован на поисково-навигационном модуле. Для контроля вращения двигателя используется энкодер, который

позволяет инкрементировать или декрементировать счетчик в зависимости от направления вращения. Управление аппаратом осуществляется с помощью специально разработанного контроллера (версия IV) [3]. Процессорная плата контроллера выполнена на основе 32-разрядного ARM микроконтроллера. Поскольку прибор долгое время находится в автономном режиме, применена высокоточная синхронизация по времени с помощью +5ppm часового генератора, частоту которого использует микроконтроллер в качестве рабочей для блока часов реального времени. В контроллере имеется карта памяти в формате microSD, поддерживается режим SDIO для быстрого обмена данными. Для обмена данными с измерительными датчиками имеются 4 аналоговых и 2 цифровых канала. Связь с контроллером, передача команд и считывание данных осуществляется с помощью модуля Bluetooth.

Поисково-навигационный модуль – помимо средств связи и навигации, включает датчик всплытия зонда на поверхность и проблесковый светодиодный маяк для облегчения поиска прибора. Этот модуль представляет собой внешнее устройство в собственном прочном корпусе, соединенное кабелем с контроллером аппарата. Он устанавливается в верхней части профилографа Winchi. Конструктивно модуль состоит из цилиндрического корпуса с прозрачным колпаком в верхней части, внутри корпуса установлен комплект электроники из трёх печатных плат. В нижней части корпуса выведены электроды датчика выхода на поверхность и герметичный разъём для подключения кабеля.

Автономный источник электропитания аппарата представляет собой сборку 6S12P литий-ионных аккумуляторов с платой контроля заряда и разряда с балансиром. Номинальная емкость аккумуляторной батареи из первичных элементов Panasonic типоразмера 18650 составляет около 1050 Вт·час. Продолжительность автономной работы аппарата зависит от состава измерительных датчиков, которые не имеют собственных источников тока, а также от скорости течений в районе постановки, которые могут приводить к некоторому сносу аппарата в потоке воды и как следствие требуют вытравливания несущего троса на большую длину. В условиях слабых течений до 0.1 м/с емкости аккумуляторной батареи должно хватить на проведение 200 циклов профилирования до глубины 30 м аппаратом с набором датчиков, показанным выше.

Авторы признательны И.В. Мыслившему за помощь в изготовлении аппаратуры.

Работа выполнена по теме госзадания 0128-219-0009 «Разработка наблюдательного сегмента оперативной океанографии прибрежной зоны Черного моря на основе кластера зажкоренных автономных станций с передачей данных в реальном времени» при финансовой поддержке

РФФИ (проект № 19-05-00459). Испытания аппарата проведены на гидробиологической станции «Глубокое озеро» ИПЭЭ РАН и на Полигоне «Геленджик» ИО РАН в сентябре-октябре 2019 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carlson D.F., Ostrovskii A., Kebkal K., Gildor H. Moored automatic mobile profilers and their applications // Oren,G. (Ed.), Advances in Marine Robotics. 2013. Lambert Academic Publishing.
2. Островский А.Г., Швоев Д.А. Подводный лебедочный зонд // Пат. РФ № 2642677. Заявл. 31.01.2017. Опубл. 25.01.2018. Бюл. № 3.
3. Кочетов О.Ю., Островский А.Г., Волков С.В., Ольшанский В.М. Унифицированная аппаратно-программная платформа системы управления автономных подводных профилирующих аппаратов // Подводные исследования и робототехника. 2018. №1 (25). С. 59–66.

The development of a winch-type underwater vehicle for automatic profiling of the water column from the sea bottom to the surface with a real-time data transmission system is presented. The profiler is parked above the bottom anchor (maximum working depth is 60 m) and can regularly ascend to the sea surface, making measurements of the vertical profiles of key parameters of the marine environment, including temperature and salinity, dissolved oxygen, fluorescence of chlorophyll-a, etc. The measurements are also carried out when the profiler descends. Vertical resolutions of the profiles are 0.1-0.2 m. When surfacing for up to 10 minutes, the profiler transmits the data and defines its geographical position by using GPS and GSM communication.

**Рязанцев Г.Б.¹, Бекман И.Н.¹, Хасков М.А.¹,
Шипилова Л.М.¹, Мысливец В.И.¹, Сафьянов Г.А.¹,
Монин В.Л.², Волошин В.С.², Бунцева И.М.¹, Лыс Я.И.¹,
Федосеев В.М.¹**

(¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва,
e-mail: anis-mgu@ramble.ru; ²Приазовский государственный технический
университет, г. Мариуполь, Украина)

**Россыпи монацитовых песков на пляжах Азовского моря
Ryazantsev G.B.¹, Beckman I.N.¹, Khaskov M.A.¹,
Shipilova L.M.¹, Myslivets V.I.¹, Safyanov G.A.¹, Monin V.L.²,
Voloshin V.S.², Buntseva I. M.¹, Lys Ya.I.¹, Fedoseev V.M.¹**

(¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: anis-mgu@ramble.ru; ²Priazov
State Technical University, Mariupol, Ukraine)

Placers of monazite sands on the beaches of the Sea of Azov

Ключевые слова: радиоактивные пески, монацитовые россыпи, осадочное вещество, золовый перенос, Азовское море

На песчаных пляжах северного побережья Азовского моря встречаются необычные чёрные полосы и пятна. Это радиоактивные пески, в них сосредоточены минералы, содержащие естественные радионуклиды. Радиоактивные пески есть и на других морских побережьях, например в Индии и Бразилии. Но лишь на Азовском море чёрные пески расположены в местах с высокой плотностью населения, что порою, в сочетании с сильным сухим ветром, создаёт опасную для человека ситуацию, не имеющую аналогов.

Чёрные радиоактивные пятна и полосы на побережье имеют разную площадь – от долей до сотен квадратных метров. От других тёмных объектов на берегу – грязевых наносов, перегнивших водорослей — их легко отличить по характерному металлическому блеску и высокой плотности. Пятна чёрных песков со временем могут перемещаться. Нередко они образуются после сильных волнений и штормов. Свежие, только что образовавшиеся наносы тёмных песков легко отличить по чётко ограниченным и контрастным пятнам и полосам интенсивно чёрного цвета. Постепенно они перемешиваются с обычным пляжным песком, теряют границы и приобретают серый цвет разной интенсивности. Общая площадь чёрных песков меняется от года к году; например, на городских пляжах Мариуполя в 1997 году она составляла 96 м², в 1998-м – 360 м², а в 2009-м – более 1000 м². Уровень гамма-излучения в местах скопления радиоактивных песков в среднем составляет 50–300 мкР/ч (при допускаемой норме для открытой местности 25–30

мкР/ч) и зависит от толщины слоя и степени обогащения радионуклидами. В некоторые годы в ряде мест (Белосарайская, Бердянская косы) уровень может доходить до 900–1000 мкР/ч. Но уже в нескольких метрах от пятна на обычном пляжном песке принимает «нормальные» значения – 15–20 мкР/ч. Частые сильные ветры на северном побережье Азовского моря, которые иногда имеют характер пыльных бурь, могут поднимать большие массы песка и тем самым ухудшают радиационную ситуацию [1–3].

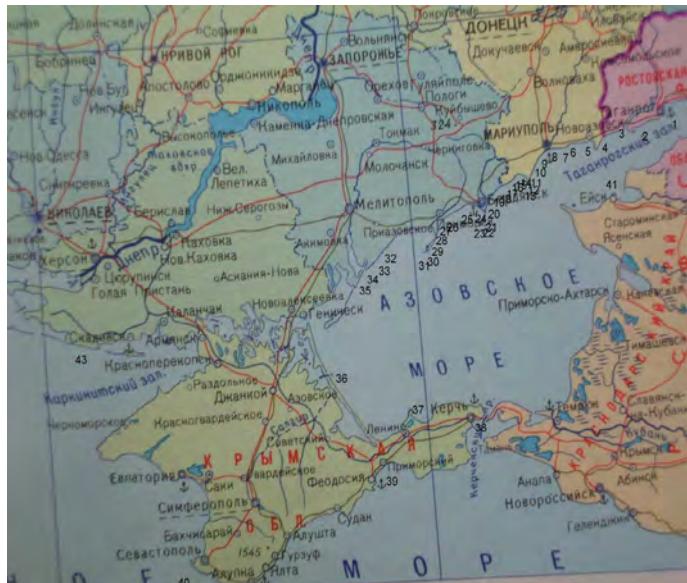


Рисунок 1. Схема расположения станций.

Основные точки замеров уровней: 1. г. Таганрог, 2. Беглицкая коса, 3. р. Миус, 4. п. Седов, 5. г. Новоазовск, 6. п. Самсоново, 7. п. Бердянское-Сопино, 8. п. Сопино, 9. г. Мариуполь, п. Песчаный, 10. лод. станция «Якорь», 11. пляж «Комсомольский», 12. п. Рыбачий, 13. п. Мелекино, 14. Белосарайская коса - п. Ялта, 15. п. Юрьевка, 16. п. Урзуф, 17. п. Бабах-Тарана, 18. п. Куликовский, 19. г. Бердянск, основание Бердянской косы, 20. начало косы, 21. середина косы, 22. оконечность косы, 23. вершина косы, 24. внутренняя сторона косы, 25. клиф между косами, 26. основание Обиточной косы, 27. г. Приморск, 28. начало косы, 29. середина косы, 30. оконечность косы, 31. вершина косы, 32. Коса Федотова («Металлург»), 33. п. Мироновка, 34. п. Степановка, 35. п. Кирилловка, 36. Арабатская стрелка, 37. м. Казантип, 38. г. Керчь, 39. г. Феодосия, 40. г. Севастополь, 41. г. Ейск, 42. г. Перевальск, 43. г. Скадовск.

Максимальные уровни радиации большей частью располагаются между городами Мариуполь и Бердянск у основания кос, преимущественно на внешней, морской, стороне. В самом Мариуполе, насчитывающем почти 500 тысяч жителей, наибольшее скопление радиоактивных песков наблюдается в районе Песчаного и Комсомольского пляжей. Основные минералы, составляющие радиоактивные пески Азовского побережья, — ильменит, гранаты, циркон, монацит. По массе большая доля приходится на ильменит, который и придаёт тёмную окраску песку и по имени которого пески часто называют ильменитовыми. Однако более 95% радиоактивности сосредоточено в монаците, поэтому эти же пески называют и монацитовыми (когда хотят подчеркнуть их радиоактивность), хотя по массе монацит составляет всего лишь несколько процентов от общего состава песков. Минеральный состав чёрных песков не ограничивается четырьмя минералами, он значительно богаче и включает также кварц, графит, анатаз, бадделеит, магнетит, дистен, роговую обманку, авгит, ставролит, ортит, полевые шпаты, слюды, титанит, благодаря чему ильменитовые пески Азовского побережья привлекали внимание многих исследователей в связи с их возможным промышленным использованием (добыча урана, тория, титана, редкоземельных элементов и др.). Впервые состав чёрных песков был описан профессором П. Н. Чирвинским в статье «Петрографическое исследование тёмных песков с северного побережья Азовского моря», вышедшей в журнале «Записки Минерального Общества» в 1925 году. В 1932 году месторождения ильменитовых песков к востоку от Мариуполя были исследованы геолого-разведочной партией под начальством Н. П. Стадтэ. В статье П. Г. Пантелеева «Ильменитовые пески Приазовья» в «Геологическом журнале» Украинской Академии наук (1935), основанной на этих исследованиях, были описаны условия залегания ильменитовых песков, перечислены составляющие их минералы и приведены результаты химических анализов. В 1928 г. минералогический состав ильменитовых песков нескольких месторождений, находящихся между Мариуполем и Ногайской косой, изучал профессор К.Н. Савич-Заблоцкий. Хотя факт наличия тяжёлых тёмных песков на Азовском побережье установлен уже достаточно давно и их минералогический состав изучен основательно, радиоэкологическими проблемами, связанными с песками, занялись вплотную лишь с созданием Азовской научно-исследовательской станции.

Радиоактивный песок как компонент радиологического риска

С целью анализа возможного влияния «чёрных» песков на экологическую обстановку на северном побережье Азовского моря, проведен химический, минералогический, гранулометрический и радиохимический анализы проб радиоактивных песков, отобранных на участке пляжа в районе гг. Таганрог-Мариуполь-Бердянск. Методом г-спектрометрии показано, что

радиоактивными компонентами песков является торий-232 (основной элемент), уран-238 и продукты их распада. Базовыми химическими элементами являются кремний, железо и титан, представленные минералами кварц, ильменит и магнетит. Эти элементы составляют почти 85%). Элементы, входящие в состав сырья для ферросплавов, и цирконий составляют 1,5–6%; элементы, входящие в флюсы – 0,5–2,0%; количество редкоземельных элементов – около 0,7%, а радионуклидов – 0,04% общей массы песка. Содержание тория (в виде минерала монацита) – менее процента, но именно он определяет радиоактивность черных песков.

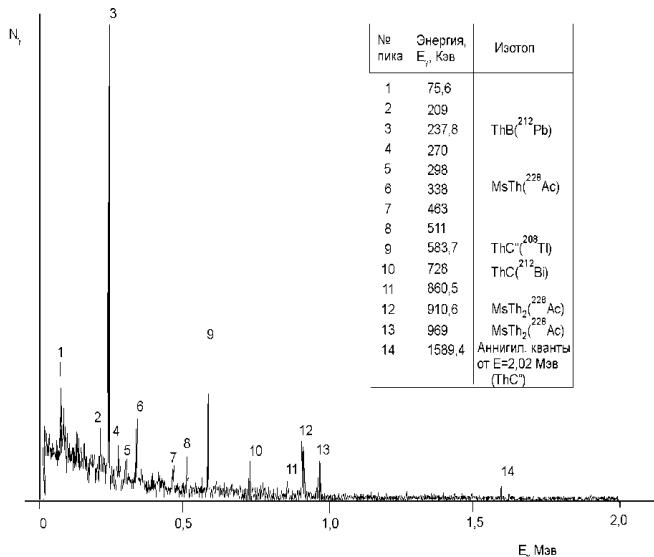


Рисунок 2. Гамма-спектр черного песка.

Установлено, что концентрация ²³²Th в песках, формирующих пляжную зону Азовского моря, варьирует в верхнем слое (0–3 см) от единиц до 6000 Бк/кг, ¹³⁷Cs – от следовых значений до 70 Бк/кг вещества, высущенного при t 105°C [1, 2]. Таким образом, по максимальным отметкам, для ²³²Th отмечается почти 200-кратное превышение геохимического фона (32,8 Бк/кг), для ¹³⁷Cs превышение над глобальным уровнем загрязнения (0,08 Ки/км²) невелико. Аномальное высокое содержание железа и титана позволяет рассматривать черные пески, как полезное минеральное сырье, из которого можно получать ценные сорта стали (ферротитан). Предложены профилактические мероприятия по уменьшению дозовой нагрузки на население.

Так что же делать с радиационным излучением чёрных песков Азовского побережья? Закрывать пляжи или, напротив, не обращать внимания на

природный источник радиации? А может, и вовсе объявить подобные пески полезными и развивать на их основе новый бальнеологический курорт, подобно бразильскому Гуарапари, где псаммотерапию (от лат. psammo — песок и therapia — лечение) используют для лечения суставов, периферической нервной системы и других распространённых болезней? Игнорировать радиационную опасность чёрных песков нельзя. Комбинированное воздействие на организм урана и тория весьма опасно. Тем более, что, помимо внешнего облучения, при вдыхании газообразных радиоактивных составляющих (радона и торона) и пылевидных частиц есть опасность и внутреннего облучения организма, которое может значительно превышать внешнее. Но и закрывать всё побережье для массового отдыха тоже ни к чему. Достаточно выявлять все места локализации чёрных песков, брать их под постоянный контроль и проводить защитные мероприятия — бороновать, закапывать, вывозить. А главное, просто избегать мест их скопления [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафьянов Г.А., Бекман И.Н., Шипилова Л.М. и др. Россыпи монацитовых песков на пляжах Азовского моря как компонент радиологического риска // Вестник Московского университета. Серия 5: География. Изд-во Моск. ун-та, 2008. № 4. С. 47–52.
2. Бекман И.Н., Хасков М.А., Пасека В.И. и др. Вариации радиационного поля в северной части Азовского моря // Вестник Московского университета. Серии 2: Химия. Изд-во Моск. ун-та, 2003. № 2. С. 140–148.
3. Рязанцев Г.Б. Черные пески Азовья // Наука и жизнь. 2011. № 11. С. 62.

On the sandy beaches of the northern coast of the Sea of Azov, unusual black stripes and spots are found. These are radioactive sands, minerals containing natural radionuclides are concentrated in them. There are radioactive sands on other sea coasts, for example, in India and Brazil. But only on the Sea of Azov black sands are located in places with a high population density, which sometimes, combined with a strong dry wind, creates a dangerous situation for humans, which has no analogues.

Синицына Н.Н.

(Морской гидрофизический институт РАН, г. Севастополь, e-mail: ninos555@ya.ru)

Сравнение движения двух- и трёхмерных облаков оседающих в жидкости частиц. Часть.1.

Sinitsina N.N.

(Marine Hydrophysical Institute of RAS, Sevastopol)

Comparison of 2- and 3-mention particles cloud sedimentation in fluid. Part.1.

Ключевые слова: осадочное вещество, седиментация, облака частиц

Одним из важнейших вопросов изучения седиментации частиц в жидкости является мерность процесса. Был проведен цикл работ по численно - графическому разрешению оного, так как многие математические модели переноса наносов, придонных осадков, или аналогичных процессов допускают по различным причинам двумерность. Было показано значительное и качественное отличие двух- и трёхмерных задач.

В данном исследовании представлена седиментация конструкций облаков частиц, первоначально расположенных на поверхности двух коаксиальных объёмных цилиндров из различного числа слоев по вертикали. Эти цилиндры имеют в узлах горизонталей и вертикалей частицы, между которыми находится жидкость, например, морская вода. Целью работы явился поиск закономерностей оседания частиц с регулярной вертикальной сеткой. Основным инструментом изучения является графическое представление численных результатов, полученных методом Струминского-Бэтчелора [1, [2]. Это представление позволило увидеть основные закономерности движения, влияние объёмности нагруженного частицами оседающего облака. Самые подробные теоретические сведения приведены в [3].

Проведя численно-графическое исследование циркуляционно-колебательных движений в системах простейших цилиндрических конфигураций частиц, оседающих в жидкости, обнаружим элементарные законы возникновения, развития и движения когерентных структур совокупности мелких сферических тел в неограничивающей их вязкой среде. Мелкие сферические тела и являются этими частицами. Первично рассмотрим такую конфигурацию облака 32-х частиц, как простейший «толстый» цилиндр высотой в одну единицу и двумя коаксиальными окружностями в основаниях. Частицы находятся как бы на его вертикальных поверхностях: внутренней и внешней. На рис.1. представлена как раз такая фигура: общий вид, фронтальная проекция центрального вертикального сечения; и справа торoidalное совокупное перемещение по вертикали в фиксированные моменты времени восьми частиц вертикального сечения за

условное общее время $t = 7$. На рисунке прослеживается вращение частиц внутрь «кольца»: левой части вправо, правой части влево. Примерно на отметках высоты «11» и «22» совершаются полуцикл и полный цикл смены позиций частицами. То есть на отметке «22» частицы занимают первичное положение. Получается движение сфер по поверхности тора.

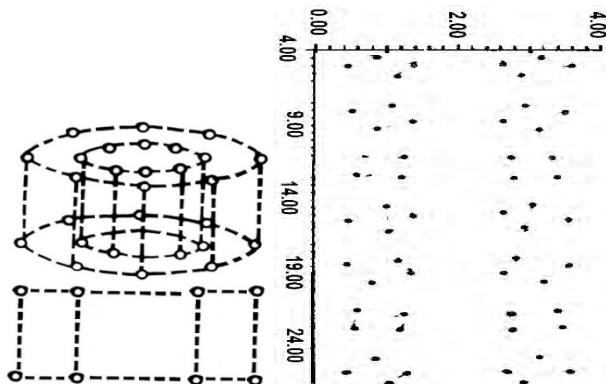


Рисунок 1. Схема расположения частиц в трёхмерном облаке.

Пусть читателя не смущает цилиндрическая форма облака частиц, располагающихся в узлах сетки этих цилиндров. Проделано отдельное исследование, в котором показано, что частицы схемы-конструкции облаков с прямыми и другими углами между условными связями через жидкость в процессе оседания стремятся к цилиндрическим структурам расположения частиц. В дальнейшем мы будем формировать начальные данные координатами частиц «цилиндриков», сложенных друг на друга: 4, 6, 8 и 16 уровней. Приведены будут не все, а наиболее интересные и значимые. По-прежнему все эти вновь создаваемы цилиндрические структуры имеют только два вертикальных слоя: внутренний и внешний, в горизонт. плоскости имеющих по восемь сфер.

Теоретически мы имеем возможности безграничного нанизывать частицы, которые в численном эксперименте являются только лишь математическими точками, на окружности модельных цилиндров. В пределе это будут непрерывные цепочки точек; но при разумном отношении к вопросу, учтя конечность рассматриваемых тел в жидкости, необходимо отследить рамки возможного численного моделирования и сравнить с постановкой натурного лабораторного эксперимента. Кроме того, плотность размещения частиц при нанизывании на окружность может серьёзно повлиять на режим движения, так как она может перейти границу гидродинамического метода и также и численного, за которыми метод теряет свою легитимность.

В двуслойном двойном (толстостенном) цилиндре (рис. 1) «вертикальные» четырехчастичные циркуляции имеют значительное размывание в третьем измерении до 0,7 ед. центральной квазиплоскости. Ясно, что такая система должна быстро разрушаться.

Кроме того, в известном примере с дымовыми кольцами можно сделать предположение, что при любом количестве частиц, лежащих на цилиндрической поверхности, или стремящихся занять цилиндрическую поверхность (например, стесняющую, ограничивающую поверхность трубы) поток означенных частиц стремится рассредоточиться на компактные двуслойные группы, в которых идет описанный процесс обмена частицами, что делает образовавшиеся структуры очень устойчивыми по времени, неразрушающимися.

Надстроим наш двухуровневый «цилиндр» ещё одним таким же по вертикали, получим четыре уровня с двумя окружностями в горизонтали по восемь сфер. Всего 64 частицы. По-прежнему необходимыми условиями для постановки задачи об оседании частиц являются:

- начальная конфигурация взаимного расположения частиц,
- внешние силы тяжести и Архимеда,
- на бесконечности поток однороден и имеет постоянную скорость.

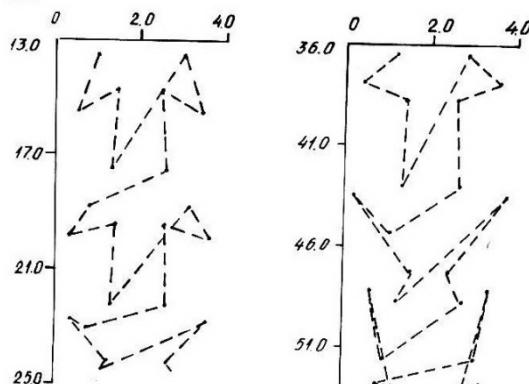


Рисунок 2. Схема перемещения частиц в центральном вертикальном слое 6-уровенного толстостенного цилиндра, 24 частицы из 96.

Здесь же наблюдаем только за результатами расчётов. При рассмотрении начальной структуры в четыре по вертикали двуслойного цилиндра (два коаксиальных цилиндра) сравним результирующие движения двух наиболее характерных случаев:

- неравномерный шаг по вертикали, промежуточный слой отстоит больше, чем на единицу; $l = 1$;
- одинаковый шаг по вертикали.

Оказывается, что во втором случае система частиц в целом движется внешне неотличимо и от аналогичных случаев, кроме величин конкретных параметров. Поэтому приводится графический результат для шестиуровенной структуры (рис. 2)

В первом же случае в структуре движущегося вниз облака частиц одновременно образуются два тора, или три (в шестиуровенной структуре), в которых частицы движутся по тороидальным поверхностям, с большой скоростью падающие вниз, причем, нижний тор имеет скорость выше верхнего (верхних). Обмена местами торов относительно возрастания абсолютных величин по вертикальной оси в данном расчете не происходит. Поэтому этот численный эксперимент не позволяет выявить «игры колец», упоминаемой Кульбицким и Беловым в [4] по поводу обмена местами при поступательном движении плоскостей симметрии тороидальных дымовых колец. Еще раз уточним, «игра кольц» для данного рода задач может происходить только для колец необъемных, имеющих вид однослоиной окружности, и только.

Структура начального положения частиц в шесть слоев была построена как и все предыдущие и последующая методом настраивания элементарных двуслойных по высоте и по радиусу цилиндров друг на друга, как это происходит в детском конструкторе при постройке бесконечной башни. Шаг по вертикали выбран равномерным. Результат наблюдения за развитием такой системы не показывает ничего нового относительно других аналогичных случаев (рис. 2): разбиение на элементарные осцилляторы и торы, выделение головной группы, уходящей вниз быстрее остального шлейфа. Предполагается, что выбор различных шагов по вертикали приведет лишь к возникновению все новых вариаций сочетания простых осцилляторов и торов. Переядём к рассмотрению восьмиуровенной системы с теми же двумя коаксиальными цилиндрами, на поверхности которых разместятся 128 частиц, или 32 частицы плоского вертикального слоя. Шаг по вертикали выбран постоянным. Во всех горизонталях объёмной структуры опять же размещаются по две окружности с шестнадцатью сферами. Но здесь приведём графическое исследование только плоского вертикального слоя, оставив объёмный случай на Часть.2. названной статьи.

В кратком описании плоского случая восьмислойной структуры на рис. 3 обратим внимание на скорое реагирование частиц, быстро устремляющихся вниз, на действие силового поля и разрушение плоского облака частиц как системы. Дальнейшее сложение за развитием такой системы само по себе не интересно, так как в реальности осуществимы только приближенно плоские слои, тем не менее имеющие и третье измерение, а значит и вызывающие определенную постановку задачи. Здесь же лишь укажем, что разрушение плоского вертикального слоя не зависит от числа уровней структуры. Позднее мы увидим, как развивается объёмная многоуровенная система и возможные способы ее исследования.

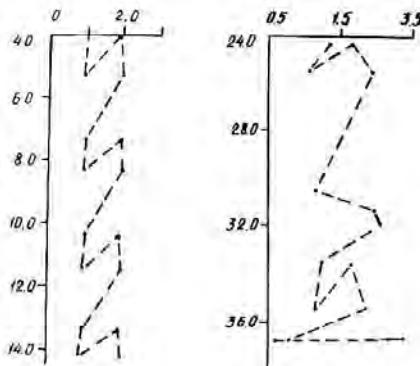


Рисунок 3. Схема перемещения частиц в 8-уровненном плоском вертикальном слое, 32 частицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Струминский В.В., Смирнов Л.П., Кульбицкий Ю.Н. и др. Законы механики дисперсных сред и двухфазных систем в связи с проблемами повышения эффективности технологических процессов. Метод классической механики. М.: 1979. № 1. 59 с.
- Бэтчелор Дж. Введение в динамику жидкости. М.: Мир, 1973. 760 с.
- Синицына Н.Н. Оседание смеси частиц с различной плотностью. Сообщение 1. и 2. // Геология морей и океанов: Материалы XXII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Т. IV. М.: ИО РАН, 2017. С. 376–385.
- Белов А.А., Кульбицкий Ю.Н. Результаты теоретических, численных и экспериментальных исследований гидродинамического взаимодействия коллективов частиц в жидкости. // Труды XIV конф. мол. учёных, МФТИ. Деп. ВИНТИ. 1989. N 5763-B89.
- Кульбицкий Ю.Н. О гидродинамическом взаимодействии частиц в приближении Стокса. М., Препринт. Изд. СМНС АН СССР. 1986. № 15. 64 с.
- Балашов Ю. В. Антропный принцип в космологии: 16 лет спустя // Земля и Вселенная. 1990. № 4. С. 32–36.

One of the most important issues in the study of particles sedimentation in a liquid is the process dimensionality. A series of works on the numerical and graphical resolution of this process was carried out, since many mathematical models of sediment transport, bottom sediments, or similar processes allow for two-dimensionality for various reasons. It was shown a significant and qualitative difference between two-and three-dimensional problems.

Синицына Н.Н.

(Морской гидрофизический институт РАН, г. Севастополь, e-mail: ninos555@ya.ru)

Сравнение движения двух- и трёхмерных облаков

оседающих в жидкости частиц. Часть 2.

Sinitsina N.N.

(Marine Hydrophysical Institute of RAS, Sevastopol)

Comparison of 2- and 3-mention particles cloud sedimentation in fluid. Part 2.

Ключевые слова: осадочное вещество, седиментация, облака частиц

Вторая часть исследования посвящена примерам увеличивающегося вдоль гравитации облака частиц. Введён новый графический способ сравнения результатов численных экспериментов – наблюдение за общей картиной скоростей – который наиболее ярко демонстрирует отличие нашего трёхмерного мира от его двумерных моделей.

Наблюдения показали изменения совокупности частиц со временем. Частицы, находящиеся вначале на вложенных трубках, образуют веретенообразную устойчивую конструкцию, вытягивающуюся вдоль оси гравитационного ускорения. График растяжения облака здесь не приведён. Это «веретено» состоит из групп простейших осцилляторов, многочастичных торов, позднее и из отслоившихся отдельных невзаимодействующих пар (в горизонтальной проекции устойчивые плоские квадраты, перпендикулярные линии движения). В процессе растяжения «веретённой» структуры определяются участки замедления удлинения - в соответствии с перестройкой структуры - одни осцилляторы или торы меняются на другие. Первая головная группа сфер внизу очень быстро отрывается и уходит вперед относительно прочих.

Эта группа первоначально компануется за счет ускорения частиц среднего цилиндра «падением» их внутрь нижней части обоих цилиндров и некоторым уширением внешнего цилиндра до момента $t = t_5$. Другими словами, можно было бы сказать, что вода снизу втекает внутрь в центральную трубку, нижние частицы тормозятся по вертикали, расходятся в стороны, и «поверхности» обоих цилиндров этой части «выворачиваются» до момента времени $t_3 = 2.5$ (условных единиц времени).

Далее, поскольку эти поверхности все же нежесткие, частицы нижних частей (ровно половина всех частиц) вступают в циркуляцию и со времени t_5 выталкивают вверх лишние частицы, из шестнадцати остается только десять (в вертикальном сечении). Одновременно нижнее кольцо циркулирующих частиц, то есть тор, суживается от $D = 3.6 \cdot l$ при t_4 до $D = 1.8$ (причем $D_0 = 3.0$).

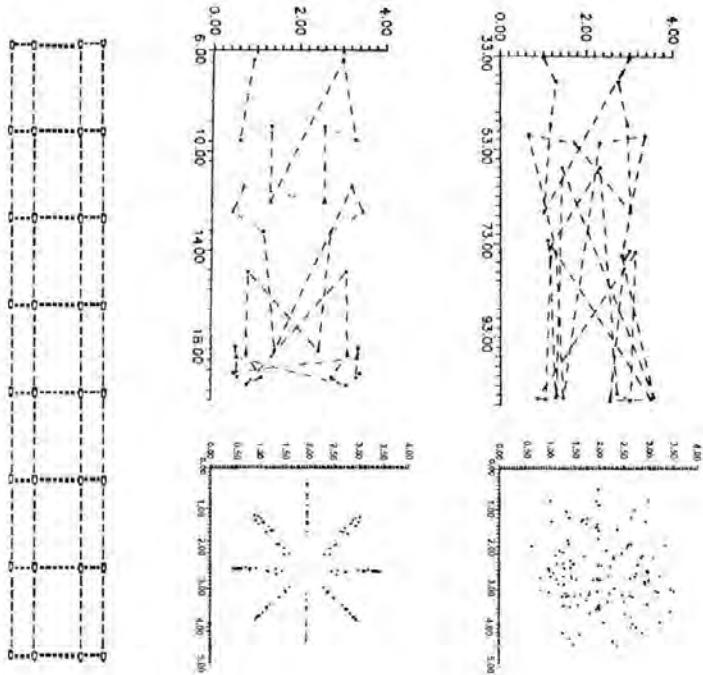


Рисунок 1. Схема перемещения частиц в 8-слойном толстостенном цилиндре.

Слева – центральный разрез первоначального облака цилиндра, 32 частицы из 128. Именно за этими частицами наблюдаем. Внизу – вид сверху на все 128 частиц в процессе осаждения.

На последней фигуре рис.4 совокупные проекции на вертикальную и горизонтальную плоскости уширяется вправо. Здесь происходит ускорение верхних частиц, и соответственно, нарушение этой верхней группы, диаметральное сечение приобретает ярко выраженный наклон, то есть происходит общее искривление трубки в пространстве. Рассматривая скорость уширения трубы и ее удлинения, можно ввести параметр, равноценный коэффициенту горизонтальной и вертикальной диффузии.

Нам известно, что экспериментальный вычислительный аспект возникает тогда, когда встаёт проблема измерений. Любой модельный расчет дает большое количество данных. Поэтому требуется экспериментальный подход для получения результатов в удобной для анализа форме. Обратим внимание на совокупную горизонтальную проекцию (рис. 4 справа, внизу). Графика,

применяется здесь, позволяет предположить, что существуют вихри жидкости, образуемые рукавами частиц, оседающих вытянутым «веретеном». А это наталкивает на мысль о вихреобразности пространственных «облегающих» структур, достаточно долгое время поддерживающих «веретено» в пространстве и не позволяющих ему размываться в пространстве. Конечно эта версия может быть ошибочной, так как требует проверки расчетом линий тока жидкости для представленной задачи.

Увеличив вдвое двойную цилиндрическую восьмислойную трубку (рис. 5, 256 частиц) и, проследив за такой системой некоторое время, обнаружим незначительные внешние изменения в описании координатного пространства данной конфигурации. Тогда мы поступим следующим образом: будем строить диаграммы мгновенных скоростей всех частиц. Преимущество регистрации скоростей сразу обнаруживается – в период времени t_1 заметны большие начальные вертикальные скорости, в дальнейшем они падают по величине, а горизонтальные постепенно растут, что может говорить о торможении цилиндрической трубы, выравнивании процесса падения.

Увеличив вдвое двойную цилиндрическую восьмислойную трубку (рис. 5, 256 частиц) и, проследив за такой системой некоторое время, обнаружим незначительные внешние изменения в описании координатного пространства данной конфигурации. Тогда мы поступим следующим образом: будем строить диаграммы мгновенных скоростей всех частиц. Преимущество регистрации скоростей сразу обнаруживается – в период времени t_1 заметны большие начальные вертикальные скорости, в дальнейшем они падают по величине, а горизонтальные постепенно растут, что может говорить о торможении цилиндрической трубы, выравнивании процесса падения.

Помощь регистрации мгновенной скоростной картины движения системы частиц подтверждается следующими несложными расчетами. Взяты плоские по вертикали слои с такой же структурой, что и центральная часть рассмотренной выше объемной фигуры.

Отношение характерного радиуса частиц a к характерному расстоянию между частицами l описывает плотность упаковки частиц в седиментационном облаке Предложены приближения по α , $\alpha = a/l$, обычное для этой работы и с использованием следующего члена разложения по сферическим функциям. Картина мгновенных скоростей для всех случаев: два плоских с различными приближениями по α (рис. 6) и объемного (рис. 5) – разительно отличаются друг от друга по качественной структуре. Напрашивается вывод о том, что такая регистрация скоростей может служить индикатором текущего процесса в численном эксперименте. То есть каждому характерному процессу, просчитанному на ЭВМ, может быть сопоставлена своя собственная картинка в атласе по данному типу ситуаций. С другой стороны, можно поставить лабораторный эксперимент, в котором снимается фильм последовательных состояний системы частиц и

расчитываются скорости, как это делалось в [6]. Далее «индикационным» способом, то есть, сопоставляя каждой отснятой фильмом картинке в натурном эксперименте координатные диаграммы состояния системы, просчитанные в численном эксперименте, а также просчитанные нашим методом и [6] векторные скоростные диаграммы, – имеем возможность обнаружить конкретные механизмы возникающих циркуляций оседающих в жидкости частиц и самой жидкости. Соответственно появляется возможность тарировать ряд процессов, найти конкретные величины коэффициентов турбулентной диффузии примеси для определенных ситуаций и условий; кроме того, проверить ряд статистических общепринятых методов в области расчета осаждения гранул и выявления рамок применения статистической и предложенных теорий.

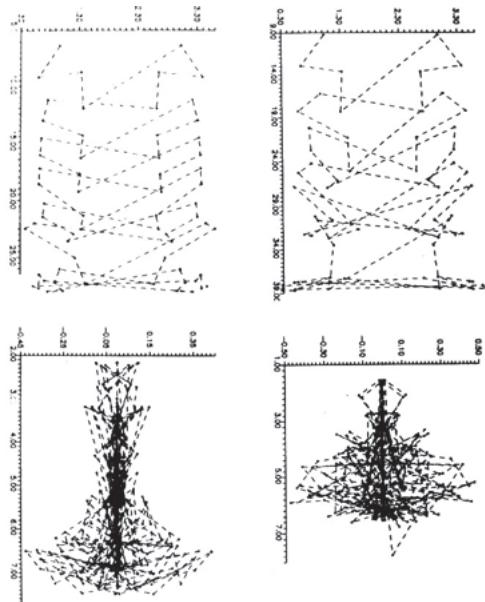


Рисунок 2. Схема перемещения частиц в 16-слойном толстостенном цилиндре (трёхмерность).

Вверху координаты, внизу мгновенные скорости.

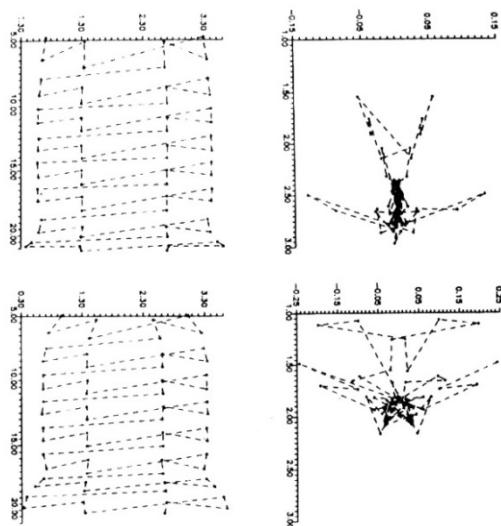


Рисунок 3. Схема перемещения частиц в 16-слойном плоском вертикальном слое.
(2-мерность). Слева координаты, справа скорости.

Уместно привести для сравнительного анализа расчёт Ю.Н. Кульбицкого [4] по модели с системой координат, движущейся с облаком частиц в его центре. Наглядно видно, что «плоское облако» справа начинает разваливаться сразу, в начале счёта.

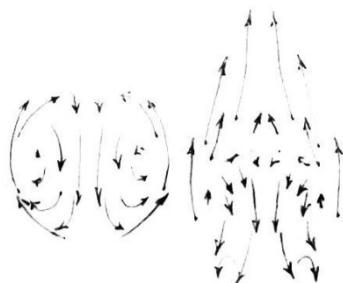


Рисунок 4. Траектория движения частиц в течение некоторого промежутка времени. Слева – частицы движутся в вертикальной плоскости симметрии шарового облака; справа – плоский вертикальный слой, имитирующий слой слева, разваливается.

обнаружена необходимость трёхмерного пространства, при этом в случае двумерности не могут образоваться никакие связные системы частиц; в случае четырёхмерности и выше взаимодействие настолько сильно, что не позволительно бесконечное движение тел [6]. Поэтому при начальных установках ньютоновской механики с гравитацией, для нас вертикально вниз направленной, мы можем рассматривать только трёхмерные случаи.

Автор признателен ст.н.с., Суслину В.В. ОДОП МГИ РАН, г. Севастополь, за плодотворное обсуждение результатов расчётов движения двух- и трёхмерных облаков частиц, оседающих в безграничной жидкости.

The second study part was devoted to increasing along the gravity of the particle cloud examples. A new graphical method for results comparing of numerical experiments, observation of the particles velocities general picture, which most clearly demonstrates the difference between our three-dimensional world and its two-dimensional models, is introduced.

**Травкина А.В., Горяченкова Т.А., Борисов А.П.,
Соловьева Г.Ю., Лавринович Е.А., Казинская И.Е.,
Лигаев А.Н**

(Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, г. Москва,
e-mail: a_travkina@mail.ru)

**Особенности распределения и биоаккумуляция основных
техногенных радионуклидов в Карском море**

**Travkina A.V., Goryachenkova T. A., Borisov A. P.,
Solovyeva G. Yu., Lavrinovich E. A., Kazinskaya I. E.,
Ligaev A. N.**

(Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical chemistry RAS, Moscow)

**Features of distribution and bioaccumulation of the main
technogenic radionuclides in the Kara Sea**

Ключевые слова: техногенные радионуклиды, биоаккумуляция, Карское море

В ходе экспедиционных исследований на НИС “Академик Мстислав Келдыш” в Карском море было установлено, что содержание радиоцезия и плутония в морской воде заливов архипелага Новая Земля и открытом море находятся на уровне, соответствующем глобальным выпадениям. Активность нептуния в воде достаточно высока (до 1,9 Бк/м³), хотя его содержание в глобальных выпадениях незначительно. Количество плутония в донных отложениях Карского моря не превышает 3,8 Бк/кг. Содержание радиоцезия максимально высокое в устьях рек Енисея и Оби. Содержание радиоцезия и плутония в бентосе находится ниже предела обнаружения в отличие от относительно высокого содержания нептуния в образцах.

Радиоэкологическое состояние водной среды Арктического бассейна, в значительной степени связано с наличием существующих источников загрязнения. К ним относятся продукты глобальных выпадений от испытаний ядерного оружия, захоронения твердых и жидких радиоактивных отходов вблизи архипелага Новая Земля, трансграничный перенос радиоактивности от перерабатывающих ядерные отходы заводов в Селлафилде (Великобритания) и на мысе Ар (Франция) и вынос радионуклидов по водным артериям рек Оби и Енисея из производственного объединения (ПО) «Маяк» и Красноярского горнохимического комбината.

По мнению отечественных и зарубежных радиоэкологов места захоронения твердых радиоактивных отходов в мелководных заливах архипелага Новая Земля являются сегодня наиболее опасным источником техногенного загрязнения этого региона. Общая активность отходов оценивается в 2.3 млн. Кюри. Основным местом захоронения стала восточная часть шельфа Новой Земли, где в восьми районах были затоплены отходы, по

активности составляющие 70% от объема морских захоронений СССР. [1]. Прочность защитных барьеров захороненных объектов, включая объекты с отработанным ядерным топливом и многочисленные контейнеры с твердыми отходами вызывают опасение и требуют необходимости проведения широкомасштабных регулярных натурных и лабораторных исследований по изучению распределения радиоактивности в различных местах захоронения и созданию прогнозных оценок по изменению радиоэкологической ситуации в местах захоронений.

Распространенность и поведение искусственных радионуклидов как важнейших параметров антропогенной нагрузки определяется как локализацией их источников, так и совокупностью геохимических факторов, таких как состав взвешенного в водной толще материала, окислительно-восстановительная обстановка осадках, минеральными гранулометрическим составом осадков, гидрохимические параметры и гидродинамика водных масс. Далеко не последнюю роль в миграционных процессах радионуклидов в системе осадок-раствор играют и биогеохимические факторы.

Наиболее актуальным направлением современных радиоэкологических исследований Арктического района остается изучение закономерностей поступления техногенных радионуклидов, оценка миграционной способности последних и их накопления в шельфовой зоне. Поэтому целью настоящей работы было продолжение радиоэкологического мониторинга Карского моря, включая мелководные заливы архипелага Новая Земля.

Пробы воды, донных отложений и бентоса отбирали в ходе экспедиционных исследований на НИС “Академик Мстислав Келдыш” в Карском море и в мелководных заливах архипелага Новая Земля, а также устьев рек Оби и Енисея. Полученные данные по содержанию техногенных радионуклидов в морской воде представлены в табл. 1.

Как видно из результатов радиохимического анализа содержание радиоцезия морской воде заливов архипелага Новая Земля и открытом море колеблются в пределах 0,3–1,2 Бк/м³. Это соответствует уровню загрязнения, соответствующему глобальным выпадениям. Содержание плутония в воде несколько выше глобального [2].

Активность нептуния в воде на порядок превышает активность плутония, хотя его содержание в глобальных выпадениях почти на два порядка ниже содержания плутония [3].

Содержание плутония в отобранных донных отложениях, включая заливы архипелага Новая Земля, оказалось невысоким (0,5–2,6 Бк/кг). Содержание радиоцезия максимально высокое в устье рек Енисея и Оби (до 21 Бк/кг). Ранее этот факт был отмечен в нескольких работах по мониторингу Карского моря [2, 4]. Источником его поступления, по-видимому, являются радиохимические комбинаты, расположенные возле гидросистем этих сибирских рек.

Таблица 1. Удельная активность основных техногенных радионуклидов в морской воде.

Номер станции (глубина, м)	Место отбора	^{137}Cs , Бк/м ³	$^{239,240}\text{Pu}$, Бк/м ³	^{237}Np , Бк/м ³
5366 (150)	Залив Благополучия	0.8 ± 0.2	-	-
5374 (184)	Залив Седова	0.8 ± 0.1	0.093 ± 0.010	0.9 ± 0.1
5381 (116)	Залив Ога	0.3 ± 0.1	-	-
5386 (105)	Залив Цивольки	0.9 ± 0.1	0.052 ± 0.060	-
5391 (120)	Залив Цивольки	1.2 ± 0.2	-	1.4 ± 0.2
5394 (340)	Новоземельская впадина	1.0 ± 0.1	-	-
5395 (34,4)	Залив Степового	1.1 ± 0.3	0.060 ± 0.006	0.8 ± 0.08
5400 (16,6)	Залив Абросимова	1.2 ± 0.2	-	-
5403 (226)	Новоземельская впадина	1.0 ± 01	0.075 ± 0.008	1.9 ± 0.2

Анализ проб бентоса показал содержание радиоцезия и плутония в отобранных образцах ниже предела обнаружения. Неожиданно были обнаружены достаточно высокие содержания нептуния в образцах. Однако это в основном касается только заливов архипелага Новая Земля, в которых происходило захоронение радиоактивных отходов. Наибольшие количества нептуния обнаружено в морских тараканах (*Saduria entomon*). Это хищный подвижный вид, который питается донными животными. Также высокая концентрация нептуния оказалась у морских звезд – хищников, питающихся главным образом моллюсками, морскими уточками, многощетинковыми червями и другими беспозвоночными.

Вероятно, уровень удельной активности нептуния в бентосе является одним из важных индикаторов радиоактивного загрязнения морской среды наравне с содержанием плутония и радиоцезия в донных отложениях.

Результаты исследований получены в рамках государственного задания (тема № 0137-2019-0010), интерпретация результатов и подготовка к публикации – при поддержке РНФ, грант 19-17-00234.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Факты и проблемы, связанные с захоронением радиоактивных отходов в морях, омывающих территорию Российской Федерации. М.: Администрация Президента Российской Федерации, 1993. 73 с.
- Travkina A.V., Goryachenkova T.A., Borisov A.P., et al. Monitoring of environmental contamination of Kara Sea and shallow bays of Novaya Zemlya

- // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2017. V. 311 (3). P. 1673–1680.
3. Новиков Ю.П., Павлоцкая Ф.И. Нептуний в окружающей среде и методы его определения // Радиохимия. 1989. № 31 (6). С. 134–139.
 4. Галимов Э.М., Лаверов Н.П., Степанец О.В., Кодина Л.А. Предварительные результаты эколого-геохимического исследования Арктических морей России (по материалам 22 рейса НИС «Академик Борис Петров») // Геохимия. 1996. № 7. С. 379–397.

During the expedition studies at the research vessel “Academician Mstislav Keldysh” in Kara Sea, it was found that the content of radiocesium and plutonium in the sea water samples of the Novaya Zemlya archipelago and the sea is corresponding to global precipitation. Neptunium activity in water samples is quite high (up to 1.9 Bq/m³), although its content in global precipitation is insignificant. The amount of plutonium in bottom sediments of the Kara Sea is not greater than 3.8 Bq/kg. Radioactive cesium content is the highest in the estuaries of the Yenisei and Ob’ river. The radiocesium and plutonium content in benthos samples is below the detection limit, in contrast to the relatively high neptunium content.

Хатмуллина Л.И.

(¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва, e-mail:liliakhatmullina@gmail.com)

**Лабораторное изучение скорости оседания частиц
микропластика плоской формы и волокон**

Khatmullina L.I.

(¹Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

**Laboratory experiments on settling velocity of flat microplastic
particles and fibers**

Ключевые слова: микропластик, синтетические волокна, скорость оседания, седиментация, турбулентность, конвекция

В работе освещаются результаты лабораторных экспериментов, направленных на изучение оседания частиц микропластика плоской формы и тонких волокон. Получена аппроксимация скорости оседания плоских частиц, которая может быть использована в последующем численном моделировании. На основе сравнения экспериментальных значений скорости оседания и характерных вертикальных скоростей турбулентных и конвективных движений сделано предположение о возможности переноса тонких синтетических волокон во взвешенном состоянии.

Частицы пластикового мусора размером менее 5 мм, именуемые микропластиком (МП) [1], в настоящее время обнаруживаются во всех частях Мирового океана: от областей конвергенции глобальных океанических круговоротов до Ледовитого и Южного океанов, от поверхности воды до донных отложений [2, 3]. Как часть пластикового морского мусора, загрязнение МП вызывает серьезную обеспокоенность научного сообщества из-за высокой мобильности частиц в океанических масштабах, а также потенциальной угрозы МП для морских экосистем [4, 5]. МП имеют различные плотности, формы и размеры, и лишь в некоторой степени похожи на изучавшиеся ранее природные частицы, такие как зерна натуральных осадков, фитопланктон, фекальные таблетки, морской снег и капли нефтяного загрязнения. Кроме того физические и геометрические свойства частиц могут изменяться со временем нахождения в природной среде в ходе процессов биообрастания, агрегации с другими частицами, механического разрушения, деградации под действием ультрафиолетового излучения, окисления и др. [6–8]. Таким образом, МП представляет собой принципиально новый тип частиц в океане, который будет иметь специфические гидродинамические характеристики [9, 10].

Параметризация вертикальных скоростей переноса МП является одной из важнейших предпосылок для численного моделирования движения микропластика в морской среде. При этом форма частицы является ключевым

аспектом, определяющим как непосредственно характер движения, так и соответствующую аналитическую зависимость между геометрическими и физическими параметрами частицы (размер/плотность) и ее основными гидродинамическими характеристиками, такими как предельная скорость оседания/всплытия, критическое напряжение сдвига и т.д. Частицы МП демонстрируют широкое разнообразие форм, которые лом можно грубо классифицировать на квази-одномерные (волокна, нити), квази-двумерные (пленки, хлопья, плоские фрагменты) и трехмерные (фрагменты неправильной формы, сферические, цилиндрические, оvoidные частицы) [8, 9].

Автором предполагается, что твердые плоские частицы и фрагменты гибких тонких пленок, образующиеся в результате фрагментации упаковочного материала (бутылки, контейнеры, пленки, пакеты), который включает в себя большинство предметов, изготовленных из пластика для массового потребления [11], могут составлять большую часть МП в морской среде. Согласно многочисленным полевым наблюдениям тонкие синтетические волокна (диаметром порядка десятков мкм) также представляют собой широко распространенный тип МП [12]. Данная работа была направлена на изучение процесса оседания частиц указанных форм в лабораторных условиях.

Частицы плоской формы изготавливались вручную из пластиковых предметов, имеющих отрицательную плавучесть. Всего было использовано 9 материалов разной плотности ($1.13\text{--}1.38 \text{ г}/\text{см}^3$), толщины (0.03–0.78 мм) и гибкости. Для удобства измерения размеров и экспериментальной работы вырезались частицы квадратной формы (с длиной стороны от 1 до 7 мм). Набор частиц фотографировался на контрастном фоне для последующего измерения характерных размеров и площади в программе обработки изображений ImageJ. Наборы волокон разной длины были изготовлены из двух нитей заранее известной плотности (полиэстер 1.4 $\text{г}/\text{см}^3$ и нейлон 1.15 $\text{г}/\text{см}^3$). Нити, представляющие собой скрученные тонкие волокна, нарезались на отрезки длиной от 2 до 15 мм. Путем раскручивания отрезков нитей были получены наборы волокон одной средней длины, всего использовалось 11 наборов частиц. В программе ImageJ проводилось несколько измерений диаметров волокон, d , и для каждого набора измерялись длины, L , нескольких волокон для получения среднего значения. Измеренные диаметры составили 12 мкм для волокон нейлона и 20 мкм для волокон полиэстера.

Эксперименты проводились в стеклянном цилиндре с квадратным поперечным сечением $18 \times 18 \text{ см}$ (внутренний периметр) и высотой 110 см и заполненном дистиллированной водой. Скорость оседания определялась путем измерения времени свободного падения частицы между линиями, размеченными на стенках цилиндра на определенных расстояниях в соответствии с классическими экспериментами [13]. Всего было произведено 190 измерений скорости оседания.

Всеплоские частицы, использованные в эксперименте, падали сквозь толщу воды поверхностью наибольшей площади перпендикулярно вертикальной оси. Также в ходе оседания плоских частиц наблюдались различные вторичные движения: колебания/качения относительно горизонтальной оси; колебания, сопровождающиеся поворотом вокруг вертикальной оси; отклонение от прямолинейной траектории. Экспериментальные значения скорости оседания плоских частиц варьировались в диапазоне 3.9–65.9 мм/с и сравнивались с теоретическими значениями, рассчитанными с использованием существующих аппроксимаций оседания дискообразных частиц. На основе экспериментальных значений и литературных данных по оседанию дискообразных частиц предложена новая полуэмпирическая формулировка предельной вертикальной скорости, W_s плоских частиц МП вида: $y = ax^b + c$:

$$W_s = \frac{1}{d} v e^{a \ln(X)^b + c}, \quad (1)$$

со следующими значениями калибровочных коэффициентов $a = 1.837$, $b = 0.669$, $c = -3.771$ (v – кинематическая вязкость воды). Средняя ошибка аппроксимации по сравнению с экспериментальными значениями составила от 9% до 35% для разных наборов частиц.

В ходе оседания волокна не имели преобладающей ориентации и падали как длинной стороной перпендикулярно вертикали, так и под углом, и параллельно. Ориентация могла изменяться в процессе осаждения – волокна могли медленно поворачиваться. Аналогичное поведение было отмечено ранее [14]. Скорость оседания волокон длиной <5 мм в экспериментах имела значения от 0.5 до 2.9 мм/с, попытки подобрать соответствующую аппроксимацию в опубликованной литературе для параметризации процесса оседания волокон на данный момент не увенчались успехом. Тем не менее, было обнаружено, что в размерном диапазоне длин волокон до 5 мм их скорость слабо изменяется от размера частицы. Поэтому для грубой оценки и параметризации оседания и всплытия волокон МП предлагается использовать среднее экспериментальное значение скорости – 1.4 мм/с. Очевидно, что полученные значения скоростей оседания волокон сопоставимы со средними значениями вертикальных скоростей турбулентных и конвективных движений среды. Таким образом, можно предположить, что волокна задерживаются в толще воды гораздо легче и в течение более длительных периодов времени, чем другие МП. В этом «взвешенном» состоянии волокна могут транспортироваться горизонтальными потоками на дальние расстояния от источника загрязнения, что может объяснять их повсеместное распространение в морской среде – как на поверхности, так в толще вод и придонном горизонте.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-35-00553.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arthur C., Baker J., Bamford H. Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris (9–11 September 2008) // NOAA Technical, Memorandum NOS–OR&R30, 2009. 49 p.
2. Do Sul J.A.I., Costa M.F., Fillmann G. Microplastics in the pelagic environment around oceanic islands of the Western Tropical Atlantic Ocean // Water, Air, & Soil Pollution. 2014. V. 225. № 7. P. 2004.
3. Peeken I., Primpke S., Beyer B. et al. Arctic sea ice is an important temporal sink and means of transport for microplastic // Nature communications. – 2018. V. 9. № 1. P. 15051–150512.
4. Wright S.L., Thompson R.C., Galloway T.S. The physical impacts of microplastics on marine organisms: a review // Environmental pollution. 2013. V. 178. P. 483–492.
5. Guzzetti E., Sureda A., Tejada S. et al. Microplastic in marine organism: Environmental and toxicological effects // Environmental toxicology and pharmacology. 2018. V. 64. P. 164–171.
6. Jahnke A., Arp H.P.H., Escher B.I. et al. Reducing uncertainty and confronting ignorance about the possible impacts of weathering plastic in the marine environment // Environmental Science & Technology Letters. 2017. V. 4. №. 3. P. 85–90.
7. Kooi M., Nes E.H.V., Scheffer M. et al. Ups and downs in the ocean: effects of biofouling on vertical transport of microplastics // Environmental Science & Technology. 2017. V. 51. №. 14. P. 7963–7971.
8. Khatmullina L., Chubarenko I. Transport of marine microplastic particles: why is it so difficult to predict? // Anthropocene Coasts. 2019. V. 2. P. 293–305.
9. Chubarenko I., Bagaev A., Zobkov M. et al. On some physical and dynamical properties of microplastic particles in marine environment // Marine pollution bulletin. 2016. V. 108. № 1–2. P. 105–112.
10. Zhang H. Transport of microplastics in coastal seas // Estuarine, Coastal and Shelf Science. 2017.
11. Plastics Europe. Plastics – the Facts 2018. An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data // Plastics Europe: Association of Plastic Manufacturers. Brussels, 2018. 60 p.
12. Barrows A.P., Cathey S.E., Petersen C.W. Marine environment microfiber contamination: Global patterns and the diversity of microparticle origins // Environmental pollution. 2018. V. 237. P. 275–284.

13. Зегжда А.П. Падение зерен песка и гравия в стоячей воде // Изв. НИИГ. 1934. Т. 12. С. 30–54.
14. Bagaev A., Mizyuk A., Khatmullina L. Anthropogenic fibres in the Baltic Sea water column: Field data, laboratory and numerical testing of their motion // Science of The Total Environment. 2017. V. 599–600. P. 560–571.

The paper highlights the results of laboratory experiments aimed at studying the sedimentation of flat-shaped microplastic particles and thin fibers. An approximation of the settling velocity of flat particles is obtained and can be used in subsequent numerical simulations. Based on a comparison of the experimental values of the settling velocity and the characteristic vertical velocities of the turbulent and convective motions in the ocean, it is assumed that thin synthetic fibers could be easily held suspended in the water column and in this way transported far from the source.

Цыганкова А.Е., Беспалова Л.А.

(Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону,

e-mail: aetsygankova@yandex.ru; bespalowaliudmila@yandex.ru)

Аварийные участки береговой зоны Азовского моря

Tsygankova A.E.¹, Bespalova L.A.

(Southern Federal University, Rostov-on-Don)

Emergency areas of the coastal zone of the Sea of Azov

Ключевые слова: абразия, оползни, мониторинг, районирование, аварийные участки, береговая зона, Азовское море.

Изучено влияние гидрометеорологических, геоморфологических особенностей на процессы абразии Азовского моря. Пространственная неравномерность процессов абразии связана в первую очередь с неоднородностью геологических условий, на фоне которых по-разному проявляется действие гидродинамических факторов.

Берега Азовского моря поражены комплексом опасных экзогенных геологических процессов, главные из которых абразия и оползни. Развитию и активизации этих процессов способствуют как природные, так и антропогенные факторы.

Активизации процессов способствует неблагоприятная геологическая обстановка (широкое распространение легкоразмываемых суглинистых отложений в береговых обрывах, малые мощности песков, дефицит пляжеобразующего материала), разнонаправленный характер неотектонических процессов в береговой зоне, широкое развитие овражно-балочной сети.

При проведении исследований использовался методический подход, основанный на классических принципах, применяемые в геоморфологии морских берегов (в береговых исследованиях) (экспедиционные, картографические, экспериментальные, расчетные), применялись статистические методы обработки информации, ГИС - технологии, методы дистанционного зондирования земли (ДЗЗ), беспилотные летательные аппараты.

Наличие большой базы собственных данных, многолетний опыт организации и проведения подобных работ, позволили оценить современное состояния берегов, выполнить их системное описание на основе принятых в морской геоморфологии подходах, получить новые знания о закономерностях развития опасных береговых процессах (ОБП), актуализировать природные и антропогенные факторы их активизации в условиях изменения климата, выполнить районирование берегов на основе нового динамического подхода (или по степени проявления абразионно-оползневых процессов).

К новым результатам можно отнести применение динамического подхода к районированию азовских берегов. По сравнению с результатами работы [1] выделено 24 района с акцентом на интенсивность проявления ОБП. В пределах береговой зоны выявлено 24 береговых участка с различной степенью интенсивности проявления ОБП и на этой основе выделено 4 типа опасных береговых процессов: со слабой (менее 1 м/год), средней (1–2 м/год), сильной (2–4 м/год) и в отдельный тип выделены районы с очень сильной абразией (более 4 м/год) (рис. 1).

Для каждого берегового участка дана комплексная характеристика по следующим показателям: 1) географическая и информационная привязка (координаты границ участков, их протяженность, административная принадлежность, географическая привязка, протяженность участка, номер репера), 2) геолого-геоморфологическая характеристика (единица районирования по [2], тип берега, геологическое строение (статиграфия, литология), высота берегов обрыва (м), уклон склона, задернованность, ширина пляжа, интенсивность проявления ЭГП (ср., макс., мин.), 3) гидродинамический фактор (повторяемость волноопасных ветров, величины сгонно-нагонных колебаний уровня, волнноопасные румбы высоты волн, 4) техногенный фактор (наличие берегозащитных сооружений их описание, состояние; антропогенная деятельность (распашка, свалки мусора, и др.), 5) фото- и видеоматериалы (съемки с БЛА: период съемки, номер полета; фотографии, видео, графика поперечного профиля склона).

В качестве примера приведем описание ключевых аварийных участков в соответствии с динамическим районированием на северном, южном побережье Таганрогского залива, юго-восточном побережье Азовского моря и побережье Керченского полуострова (табл.).

Аварийными считаются участки со скоростью отступания берегового обрыва более 2 м/год.

На северном побережье Таганрогского залива выделено 4 аварийных участка: Весело-Вознесеновский (1), Золотокосовский (3), Краснодесантовский (5) и Боцмановский (6) (рис.).

На участке берега в районе с. Весело-Вознесенка благодаря мощным выходам лессовидных суглинков и скифских глин развит преимущественно абразионный тип берега. Высота обрыва составляет 12–15 м. По данным многолетних наблюдений на реперах средняя скорость отступания берега составляет здесь 2.1 м/год.

Восточнее в пределах берега от косы Беглица до косы Петрушина, на Золотокосовском участке, который включает в себя аварийные участки берега Золотая Коса, Русская слобода, Красный десант, Александрова коса (Новобессреченка) береговые уступы имеют высоту от 18 до 20 м. В геологическом строении берега чувствуют четвертичные лессовидные суглинки, в основании обрывов местами выходят известняки. Берег

расчленен оврагами и балками.

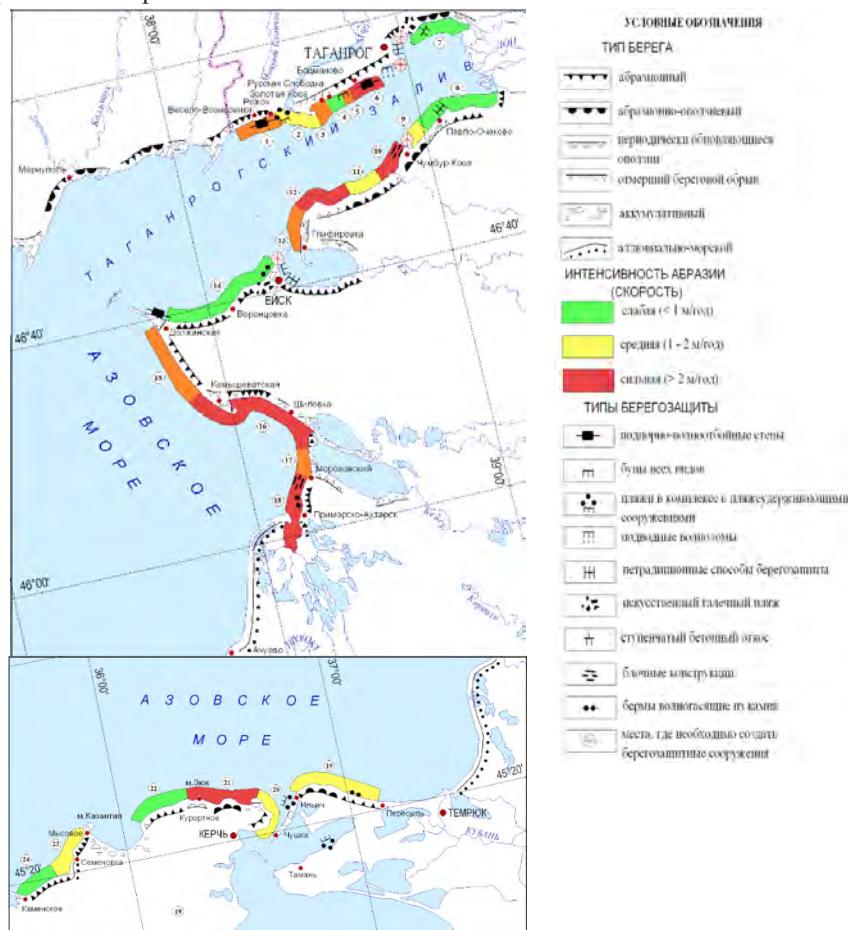


Рисунок. Районирование азовских берегов по степени интенсивности проявления опасных береговых процессов (ОБП)

Преобладает абразионный тип берега. На участке берега Красный Десант средние скорости абразии достигали 5.7 м/год, Золотая коса - 1.9 м/год при максимальном значении 4.0 м/год в определенные годы за указанный период.

На Боцмановском аварийном участке скорость абразии достигает 3.25 м/год.

Южный берег Таганрогского залива в геологическом отношении сложен в основании песчано-глинистыми отложениями, скифскими глинами, которые перекрыты четвертичными лессовидными суглинками. Такое геологическое строение предопределило развитие абразионных и абразионно-оползневых

берегов. В переделах южного берега выделено 3 аварийных участка – у сел Маргаритово (10), Молчановка (12), Глафировка (13).

Таблица. Динамика скорости абразии российского сектора Азовского моря на ключевых аварийных участках по периодам

№ п/п	Участок берега	Скорость абразии, м/год							
		1980–2002	2002–2004	2004–2005	2006–2010	2010–2013	2013–2014	2014–2016	2016–2018
1	Весело-Вознесеновский	2	1,7	1,2	1,7	1,8	5,6	0	2,8
13	Глафировский	1,2	0,4	0,1	0,1	0,1	5,2	1,4	0,25
16	Камышеватский	2,5	1,5	5,6	2	2	3,4	2,5	1,5
18	Приморско-Ахтарский	3,6	3,3	4	2,3	2,5	2,5	3,6	3,3

На маргаритовском участке преобладает абразионный берег сложенный танаисскими песками и скифскими глинами, и суглинками. Высота обрыва достигает 25 м. За исследуемый берег уходил со средней скоростью 2.0 м/год, максимальной 2.9 м/год.

Участок берега у с. Глафировка сложен в основном легкоразмываемым лессовидными суглинками и характеризуются развитием абразионного берега. Высота берегового обрыва 10-15 м. Скорости абразии берега на отдельных участках 11.0 м/год, при том что минимальные на этой территории составляли 1,1 м/год, а средние 3,3 м/год.

Береговые обрывы Восточного побережья Азовского моря сложены в основном лессовидными суглинками. В связи с однообразным геологическим строением берег почти на всем протяжении, за исключением аккумулятивных форм (косы Должанская, Камышеватская, Ясенская и др.) абразионно-обвальный. Высота берега изменяется от 7 до 18 м. В пределах восточного побережья были выбраны участки с высокими скоростями размыва берега – Камышеватский (15), Шиловский (16), Морозовский (17) и Приморско-Ахтарский (18).

На Камышеватском участке отмечались максимальные скорости абразии 3.1 м/год и средние 2,5 м/год. Южнее, в районе Шиловки, наблюдается увеличение скорости абразии до 3.4 м/год. В районе хутора Морозовский море в результате штормовой деятельности море средняя скорость размыва достигала 6.2 м/год, максимальная 12.0 м/год, минимальная 2.3 м/год.

На Приморско-Ахтарском участке берег имеет абразионно-фестончатое строение, мысы бухт образованы плотными суглинками. Интенсивная абразия берегового уступа обусловлена отсутствием здесь пляжеобразующего

материала. Средние скорости абразии достигают в районе Приморско-Ахтарска 3,1 м/год.

Для абразионных участков побережья Керченского полуострова, сложенных глинистыми породами и известняками, характерны активные оползни по всей высоте склонов. Здесь был выделен 1 аварийный участок берега от мыса Зюк до Керченского пролива в районе с. Курортное (21) со скоростью абразии 2 м/год.

Как выяснилось, рассмотренный выше геолого-геоморфологический фактор слабо изменяется во времени и пространстве. Он обеспечивает формирование типов берегов (абразионно-обвальные, абразионно-осыпные, абразионно-оползневые) и формы проявления ОБП. Интенсивность этого процесса связана с опасными нагонными колебаниями уровня, развивающимися на фоне эвстатического подъема уровня Азовского моря. За период 1922–2016 гг. наблюдений средний годовой уровень повысился на 17 см, т.е. подъем достигал в среднем 0,18 см/год.

В результате анализа многолетних данных (1980–2018 гг.) установлена цикличность проявления ОБП и возможность перехода участков берега из одного типа ОБП в другой. Периоды 1980–2002 гг. и 2006–2010 гг. характеризуются стабилизацией процесса абразии, средние скорости в это время не превышали 1 м/год, периоды 2003–2006 гг. и 2010–2018 гг. отличаются интенсификацией этих процессов, что связано с увеличением частоты штормовых нагонов с западной составляющей. Особенно высокие скорости разрушения берегов зафиксированы в период 2013–2014 гг., что обусловлено увеличением повторяемости нагонных ветров и волнений.

Работа выполнена в рамках внутреннего гранта ЮФУ № ВнГр-07/2017-14 и гранта РФФИ №18-05-80082.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матишов Г.Г., Беспалова Л.А., Ивлиева О.В., Цыганкова А.Е., Кропянко Л.В. Азовское море: современные абразионные процессы и проблемы берегозащиты // Доклады академии наук, 2016. Т. 471. № 4. С. 483-486. DOI: 10.7868/S086956521634020X.
2. Береговая зона Азовского моря / В.А. Мамыкина, Ю.П. Хрусталев // Отв. ред. О.К. Леонтьев. Ростов н/Д.: Изд-во Рост. ун-та, 1980. 174 с.

The influence of hydrometeorological, geomorphological features on the processes of abrasion of the Sea of Azov was studied. Spatial unevenness of abrasion processes is primarily associated with heterogeneity of geological conditions, against which the effect of hydrodynamic factors is manifested in different ways.

**Pakhomova S.^{1,2}, Lusher A.L.², Yakushev E.^{1,2}, van Bavel B.²,
Sørensen K.²**

(¹Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow, Russia, e-mail:
s-pakhomova@yandex.ru , ²Norwegian Institute for Water Research, Oslo, Norway)

**Sampling procedure and IR spectroscopy for the identification
of marine plastic litter**

Key words: plastic, sub-surface water, IR spectroscopy

Contamination of the World Ocean by synthetic non-biodegradable material has become a high profile environmental concern. Of this debris, plastic (both macro- and micro-) make up the largest quantity and can be related to increased production of anthropogenic materials and growing dependence on plastic products. World-wide production rates for 2003 were estimated at 299 million tons while in 2018 it increased to 359 million tons. About 75% of produced plastic has Resin Identification Codes (RIC) 1-6 (Table 1) and about 60% of it have lower density than surface seawater. Results of beach cleaning programs show that 70-80% of collected items represent various packaging and are made from plastic with RIC 1-6 and 20% of items are of unknown origin because of small size.

Once in the ocean, mechanical and biological processes cause plastics to break down into microplastics (<5 mm). Microplastic may also enter the ocean directly as granules, pellets, fibres and powders. It is important to establish the origin, trajectory, and fate of microplastics in the environment in order to understand its effect on marine organisms. Standardized field methods and methods of plastic identification should be developed so that results can be fed into international monitoring strategies to map plastic distribution worldwide.

Table 1. Fast facts about plastic pollution

RIC	Resin name	Density, g/cm ³	Worldwide production, %	Found on the beaches, %	Products
1	PET	1.33	7	9	bottles for water, cleaners
2	HDPE	0.95	12	11	houseware, bottles, toys
3	PVC	1.38	11	-	floor and wall covering, hoses
4	LDPE	0.92	18	17	packaging, bags, films
5	PP	0.85	20	24	packaging, containers, cups
6	PS EPS	1.05 1.01	6.5	7	packaging, cups, insulation
7 (other)	PUR PA PC	0.87-1.2 1.08 1.2	7 2.2 1.6		insulation, pillows fishing nets glasses

Here we present a sampling procedure that has been used for microplastic studies in Russian Arctic and on a transect between Tromsø-Svalbard. We also present test results of various IR spectrometers for marine plastic identification.

Microplastic sampling was carried out using a filtering system (Fig. 1). Water passed through the system and SPM was collected on a metal mesh screen (1.5 mm and 0.2 mm). Collected material is backwashed onto filter papers and visually examined under a stereomicroscope with an Infinity 1-3C camera and associated Infinity Analyse software. Pictures of suspected particles and measurements were collected and particles were assigned to morphological categories: fibres and fragments. A representative sub-samples of potential plastics were checked for polymeric identification using a Cary 630 ATR-FTIR or PerkinElmer Spotlight ATR-FTIR. When samples contained a large proportion of planktonic organisms visual identification was obscured. In the case of large quantity of organic matter, filters were exposed to 10% KOH (Potassium hydroxide) to digest the plankton and the resulting solution was filtered a second time through GF/A filters before beginning the identification process.

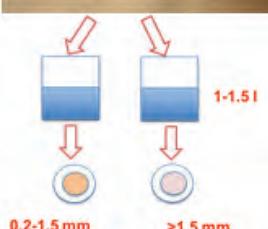


Figure 1. Microplastic sampling.

1.5 mm and 0.2 mm stainless still meshes were installed in the ship continues flow system with an intake at 3 meters below the surface.

For every sample 3–20 m³ of water were filtered.

SPM collected on the filters was washed off with about 1–1.5 l of water followed by filtration through various filter paper type (paper or GF) or stainless still mesh with pore diameter 150 um.



Comparison of results of microplastic distribution in the Tromsø-Svalbard transect (Fig. 2), obtained by two different sampling procedures in summer 2019, showed the same level of microplastic content in subsurface water – 2.2–7.0,

average 4.8 items/m³ (present method) and 1.8-10, average 5.4 items/m³ (FerryBox system). These values are almost double the values reported in summer 2014 by Lusher and colleagues [1, 2], average 2.7 items/m³, while the range is the same, 0-11.5, items/m³. Studies of microplastic in Russian Arctic during the 73 cruise of RV Akademik Mstislav Keldysh in September-October 2018 showed lower content of microplastic in the subsurface water there in comparison with North Atlantic Ocean waters, 0.2-3.6, average 1.6 items/m³ (Yakushev et al., this book).

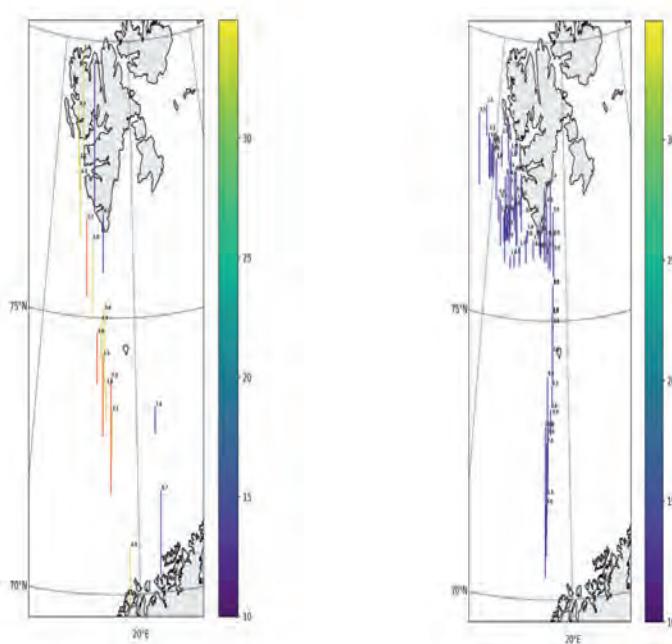


Figure 2. Microplastic in the subsurface water (items/m³) obtained with the present sampling procedure, summer 2019 (red and yellow, left), with FerryBox system, summer 2019 (blue, left), and obtained by Luther in summer 2014 [1, 2] (right).

Near infrared spectroscopy plastic identification. We tested three various IR spectrometers to identify plastic marine litter (Fig. 3-5) and compared the results with measurements on PerkinElmer ATR FTIR. For SCiO and microNIR cameras we created the libraries of polymers (9 most popular) and developed the

methods of identification first. For Cary-630-FTIR spectrometer we used existing method. Studies of plastic items found on the beaches, macro and mezo-plastic, showed that all devices give 100% correct identification results with exception of black samples for SCiO and microNIR. 98% items consist of plastic with RIC 1-6, namely 50% - PE, 40% - PP, 8% - PS. Samples found in the seawater and on sediment interface, size >3mm, represent all 6 main plastic type (Table 2). The best results of identification gave microNIR camera. Cary-630-FTIR has problems with matching of spectra of PVC and PC; SCiO can't measure items < 1 cm or thin items. Results of identification of microplastic found in subsurface water showed a wide variety of plastic types (acrylic, cellulose etc.) with average item size of 1 mm. MicroNIR camera was unable to identify most of them.

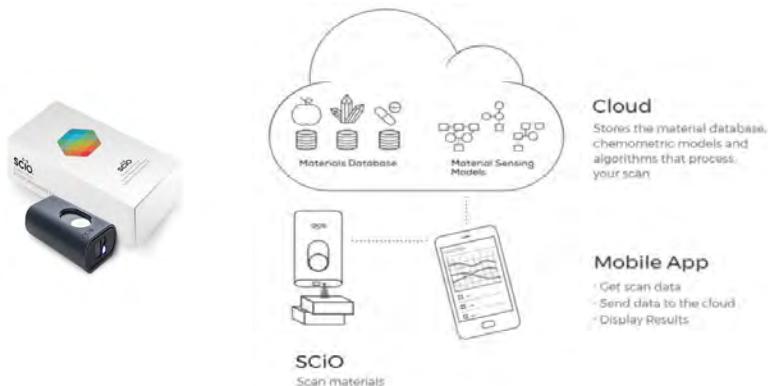


Figure 3. SCiO, pocket-sized NIR spectrometer. Wavelength range 740-1070 nm; size 6.8x4x1.9 cm, 35 g.



Figure 4. MicroNIR Pro 1700. Wavelength range 950 – 1650 nm; size 4.5x5 cm, 64 g.



Figure 5. Cary 630 ATR-FTIR. Wavelength range 650-4000 nm; size 20x20 cm, 3.6 kg.

Table 2. Identification of plastic items found in seawater and on sediment surface with different IR-spectrometers

Sample color	SCiO	MicroNIR	cary-630-FTIR	PerkinElmer FTIR
white	PS 100	PS 0,99	PS 0,93	PS 0,99
transp	PA 100	PA 0,98	PA 0,87	PA 0,98
transp	PA 100	PA 0,96	PA 0,77	PA 0,96
transp	PA 82	PA 0,94	PA 0,80	PA 0,97
white	PE 89	PE 0,99	PE 0,84	PE 0,99
dark blue	undef	PE 0,90	PE 0,78	PE 0,98
transp	PP 60	PP 0,97	wrong	PP 0,97
transp	undef	PP 0,88	wrong	PP 0,95
blue	PP 96	PP 0,93	PP 0,66	PP 0,99
dark blue	undef	PP 0,80	PP 0,88	PP 0,98
transp	PET 72	PET 0,85	PET 0,9	PET 0,98
transp	PC 100	PC 0,94	wrong	PC 0,99
white	PVC 100	PVC 0,87	wrong	PVC 0,42
yellow	PVC 88	PVC 0,86	wrong	PVC 0,35
black	undef	undef 0,11	wrong	PVC 0,43
black	undef	PVC 0,48	wrong	PVC 0,57
white	undef	PVC 0,76	PVC 0,83	PVC 0,66

SCiO camera could be used efficiently in the beach cleaning programs as it is cheap, smartphone-operated and cloud-connected but for items larger than 1 cm only and not for black or dark colored samples. MicroNIR camera seems to be one of the best IR spectrometer for identification of plastic items bigger than 1 mm with exception of black items; the library should include more polymer types. For microplastic with size <1 mm FTIR spectrometers could be used only.

Acknowledgements. This work was supported by the KLD funded project ESCIMO “Establish regional capacity to measure and model the distribution and input of micro plastics to the Barents Sea from rivers and currents”.

REFERENCES

1. Lusher A., Burke A., O'Connor I., Officer R. Microplastic pollution in the Northeast Atlantic Ocean: validated and opportunistic sampling // Marine Pollution Bulletin. 2014. V. 88. P. 325–333.
2. Lusher A.L., Tirelli V., O'Connor I., Officer R. Microplastics in Arctic polar waters: the first reported values of particles in surface and sub-surface samples // Scientific Reports. 2015. V. 5. P. 14947.

**Yakushev E.^{1,2}, Pakhomova S.², Lusher A.L.¹, Mazur A.³,
Grinko A⁴, Dautova T.³, Kosmach D.⁵, Semiletov I.⁵,
Berezina A.⁶, van Bavel B.¹**

(¹Norwegian Institute for Water Research, Oslo, Norway, ²Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow, Russia, ³Far East Federal University, National Scientific Center of Marine Biology, Russia, ⁴Tomsk Polytechnic University, Russia, ⁵Ilyichov Pacific Oceanological Institute, Vladivostok, Russia, ⁶Russian State Hydrometeorological University, Russia)

Studies of microplastic distribution in subsurface waters of the Arctic Seas in the 73 cruise of RV “Akademik Mstislav Keldysh”, September–October 2018

Key words: microplastic, Arctic, subsurface layer, bottom sediment

Plastic and microplastic can be found in varying quantities in all environmental compartments. An increasing number of investigation have are being carried out in the global ocean; and the situation in the Arctic Ocean has become a focal point following the prediction of a 6th plastic gyre [1]. The first investigations included work in the Norwegian/Barents Sea [2, >250 µm] and a circumpolar project [3, >333µm] and has been followed up by extensive work in the Greenland Sea [4]. With boat traffic and research increasing in the Arctic region it is imperative that a coordinated, and comparable approach is undertaken which incorporates oceanographic variations within data interpretation [5]. This work aims to evaluate the present conditions of the Russian Arctic Seas, which currently lack in microplastic quantification, supported by hydrophysical data.

Methods

Samples were collected during the 73rd cruise of RV “Akademik Mstislav Keldysh” between September 15th and October 20th 2018. Sampling was carried out along the Northern Sea Route streaming from Arkhangelsk (White Sea) to Tiksi (Laptev Sea). Seawater was collected from a continuous flow system from 3 m depth. Each sample (about 10 m³ of subsurface water) was filtered through 1.5 and 0.2 mm stainless steel meshes over a period of 24 hours. Any particles retained on the meshes were filtered and stored for analyses under laboratory conditions following the cruise. Filter papers were visually examined under a stereomicroscope with an Infinity 1-3C camera and associated Infinity Analyse software. Pictures of suspected particles and measurements were collected and particles were assigned to shape/morphological categories: fibres and fragments. All particles found were marked on the filter paper for easy identification prior to chemical characterization. A representative sub-samples of potential plastics were checked using a Cary 630 ATR-FTIR or PerkinElmer Spotlight ATR-FTIR. Each microparticle spectra was compared to a library and assigned a polymer

classification where possible. If identification was not possible the particle was assigned to the following categories: unknown, organic, anthropogenic microparticles (AMP, including semi-synthetic biobased plastics, cottons).

In addition, plastic particles were collected from marine sediments along a transect from River Lena delta to the Laptev Sea slope. Marine sediments were collected with a box corer of 0.25 m^2 and apr. 0.0625 m^3 volume.

Results and Discussion

In total, 22 samples of the subsurface water were collected. Microplastic fragments were detected in 11 samples and fibres (AMPs) were found in all samples. Microplastic fragments abundance ranged between 0–0.4 items per m^3 while fibres ranged between 0.2–3.06, with average value of 0.09 and 1.36 items/ m^3 for fragments and fibres respectively. The results of the measurements are shown in Fig. 1-3.

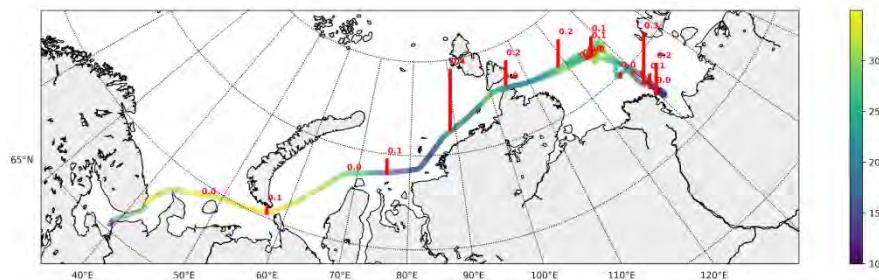


Figure 1. Number of fragments (item/ m^3) collected in the subsurface during the cruise and variability of salinity (psu) along the ship route.

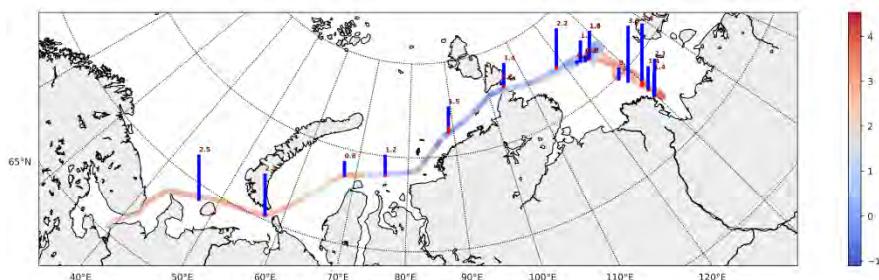


Figure 2. Number of total found items (numbers, item/ m^3), fragments (red) and fibers (blue) collected in the subsurface layer during the cruise and variability of temperature ($^{\circ}\text{C}$) along the ship route.



Figure 3. Example of microplastic pictures: fragments (left and centre), fibres (right).

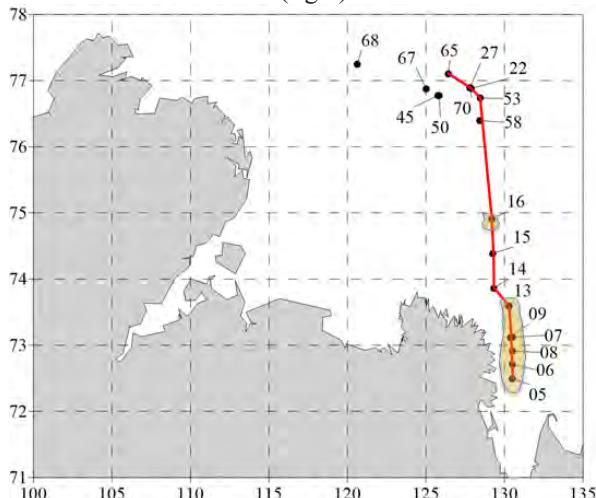


Figure 4. Position of station at a transect in the Laptev Sea and a region where plastic was found in the sediments (colored zone).

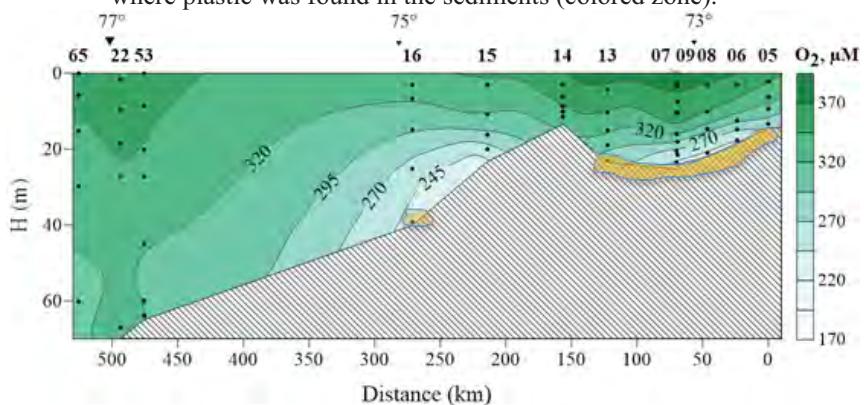


Figure 5. Distribution of dissolved oxygen at a transect in the Laptev Sea and bottom area where plastic was found in the sediments (colored zone).

Total number of fragments and fibres collected along this Russian transect were smaller compared to those collected on a transect from Tromsø to Svalbard with the same technique in 2019 (1.45 vs. 5.51 item/m³ correspondingly) and in 2015 (2.68 item/m³, [2]). Repeated sampling performed in the same region show a significant difference in numbers that testify to non-uniformity of the microplastic distribution.

The larger number of the fragments is correlated with the fresher and warmer water (Fig. 1, 2) originating from the riverine inputs of the Yenisei and Lena Rivers identifying short range sources of AMPs. Whereas, fragments found in the northern Laptev Sea were in saline and cold water likely to be of Atlantic origin, and affected by Arctic Ocean Boundary Current.

Plastic fragments were also found in marine sediments along a transect from River Lena delta to the Laptev Sea slope. From 8 to 16 fragments/0.25 m² were found at stations affected by River Lena discharge, the same stations were characterized by increased organic matter content and decreased oxygen concentrations (Fig. 4, 5). FTIR application confirmed presence of plastic material PET (Polyethylene terephthalate, 1.38 g/ml density), probably a degraded plastic bottle.

Conclusion

Here we present, modified methodology for collecting and analyzing microplastic particles in sub-surface water from a continuous flow systems. The methodology was applied in the 73rd cruise of RV “Akademik Mstislav Keldysh” between September 15th and October 20th 2018. Sampling was carried out from Arkhangelsk (White Sea) to Tiksi (Laptev Sea). Plastic fragments and fibres number in the sub-surface water was counted and chemical composition of fragments was examined. Comparison of plastic distribution data with hydrophysical data allowed to determine of the origin of the plastic in the regions affected by rivers and transport from Atlantic water. The performed work can be used as a new approach/tool towards organizing the pan-Arctic monitoring observations. The collected data will be used for the work on modelling of plastic distributions in the Arctic.

Acknowledgements. This work was supported by the KLD funded project ESCIMO “Establish regional capacity to measure and model the distribution and input of micro plastics to the Barents Sea from rivers and currents.” We thank all colleagues who helped us in the field, Pierre Jacard for useful discussions, Alexander Osadchiev for supplementary hydrophysical data.

REFERENCES

1. Van Sebille E., England M.H., Froyland G. Origin, dynamics and evolution of ocean garbage patches from observed surface drifters // Environmental Research Letters. 2012. V. 7(4). P. 044040.

2. Lusher A.L., Tirelli V., O'Connor I., Officer R. Microplastics in Arctic polar waters: the first reported values of particles in surface and sub-surface samples // *Scientific Reports*. 2015. V. 5. P. 14947.
3. Cózar A., Martí E., Duarte C.M. et al. The Arctic Ocean as a dead end for floating plastics in the North Atlantic branch of the Thermohaline Circulation // *Science Advances*. 2017. V. 3(4). P. e1600582.
4. Kanhai L.D.K., Gårdfeldt K., Lyashevskaya O. et al. Microplastics in sub-surface waters of the Arctic Central Basin // *Marine pollution bulletin*. 2018. V. 130. P. 8–18.
5. Ó Conchubhair D. Fitzhenry D., Lusher A. et al. Joint effort among research infrastructures to quantify the impact of plastic debris in the ocean // *Environmental Research Letters*. 2019. V. 14(6). P. 065001.

Для заметок

Научное издание

ГЕОЛОГИЯ МОРЁЙ И ОКЕАНОВ

**Материалы XXIII Международной научной конференции
(Школы) по морской геологии**

Москва, 18–22 ноября 2019 г.

Том IV

**ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНСТИТУТ ОКЕАНОЛОГИИ ИМ. П.П. ШИРШОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

Адрес Издательства: 117997, Москва, Нахимовский пр., д. 36
Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, тел. +7 (495) 719-0035, доб. 03-03

Shirshov Institute of Oceanology Publishing House, Russian Academy of Sciences
36, Nahimovskiy prospekt, Moscow, 117997, Russia
Tel.: +7 (495) 719-0035, ext. 03-03
e-mail: publishing@ocean.ru, <http://www.ocean.ru>

Сдано в набор 28.10.2019 г. Подписано к печати 31.10.2019 г.
Формат бумаги 62 × 94¹/₁₆. Бумага офсет № 1, 80 г/м². Гарнитура Таймс.
Офсетная печать. Усл. печ. л. 19,2. Уч. изд.л. 20,7. Тираж 200 экз.
Зак.№ 147059 от 08.11.2019

Отпечатано в типографии: ПАО «Т8 Издательские Технологии»
109316, Москва, Волгоградский пр-т, д. 42, корп. 5, офис 6