



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
РОССИЙСКИЙ ФОНД
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ИНСТИТУТ ОКЕАНОЛОГИИ
ИМ. П.П.ШИРШОВА РАН



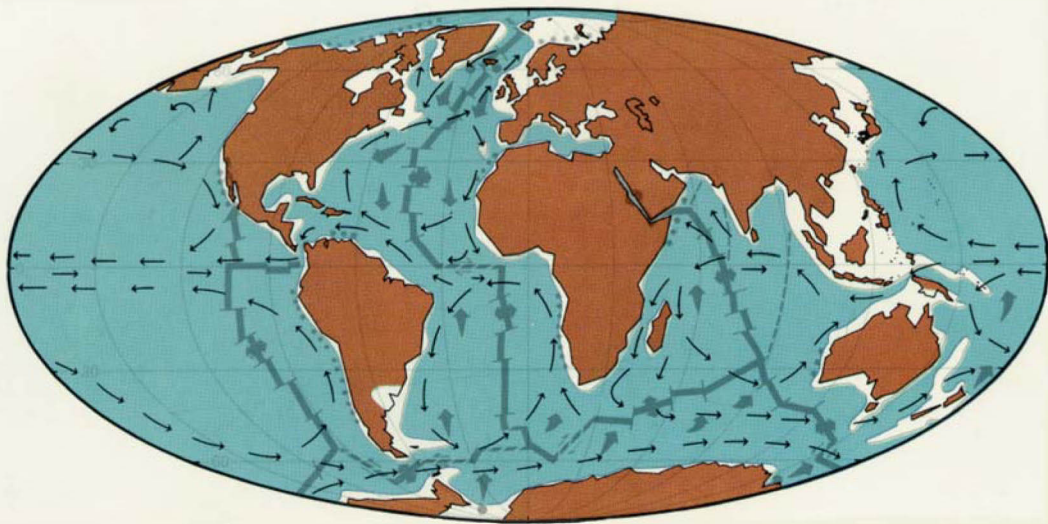
Материалы
XX
Международной
научной
конференции
(Школы)
по морской
геологии

Москва

2013

ГЕОЛОГИЯ МОРЕЙ И ОКЕАНОВ

Том IV



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ИНСТИТУТ ОКЕАНОЛОГИИ ИМ. П.П. ШИРШОВА РАН

**ГЕОЛОГИЯ
МОРЕЙ И ОКЕАНОВ**

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

Москва, 18–22 ноября 2013 г.

Том IV

**GEOLOGY
OF SEAS AND OCEANS**

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

Moscow, November 18–22, 2013

Volume IV

Москва / Moscow
ГЕОС / GEOS
2013

ББК 26.221

Г35

УДК 551.35

Геология морей и океанов: Материалы XX Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Т. IV. – М.: ГЕОС, 2013. – 304 с.

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

В томе IV рассмотрены проблемы, связанные с биогеохимическими процессами в морях и океанах, геоэкологией, загрязнением Мирового океана, новыми методами четырехмерного мониторинга.

Материалы опубликованы при финансовой поддержке Отделения наук о Земле РАН, Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 13-05-06021), издательства ГЕОС.

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 XX International Conference on Marine Geology. Vol. IV. – Moscow: GEOS, 2013. – 304 p.

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

Volume IV includes reports devoted to the 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 978-5-89118-640-8

ББК 26.221

© ИО РАН 2013

***БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ
ПРОЦЕССЫ В МОРЯХ
И ОКЕАНАХ***

***BIOGEOCHEMICAL PROCESSES
IN THE SEAS AND OCEANS***

Батурин Г.Н., Лобус Н.В., Пересыпкин В.И., Комов В.Т.
(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, e-mail: gbaturn@ocean.ru)

Геохимия русловых наносов реки Кай (Вьетнам)

Baturin G.N., Lobus N.V., Peresyypkin V.I., Komov V.T.
(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

Geochemistry of bed sediments of Kai River (Vietnam)

Речные системы являются одним из важнейших объектов исследования природной среды в фундаментальном и прикладном плане в связи с проблемами экологии, водоснабжения и катастрофическими наводнениями, периодически происходящими на всех континентах [1–6].

До последнего времени в нескольких реках Вьетнама российскими учеными был выполнен ряд геохимических исследований, однако, вопрос о полном химическом составе речных наносов оставался открытым [7–9].

В 2010 г. группа специалистов ИО РАН провела комплекс работ для изучения состава вод, взвеси и русловых отложений р. Кай, впадающей в Южно-Китайское море (Вьетнам).

Пробы донных осадков были собраны д.г.-м.н. Пересыпкиным В.И. и к.б.н. Лобусом Н.В. в сухой сезон, в процессе водолазного погружения.

После завершения полевых работ химический состав материала был исследован методом ICP-MS, $C_{\text{орг}}$ определялось на анализаторе углерода Shimadzu-Europe TOC 5000V-CPH с использованием приставки SSM-5000A.

Осадочный материал был представлен алевроитовыми и пеллитовыми илами с примесью, на отдельных станциях (1 и 4) песчанистого материала различной зернистости. Содержание органического углерода изменялась от 0.5 до 2%, и в среднем составляло 0.9%. ОВ в осадках было преимущественно смешенного, планктоногенно-терригенного генезиса.

Результаты определения основного химического состава представлены в табл. 1. Среднее содержание основных породообразующих элементов в целом соответствует составу взвесей рек мира [5, 6]. Однако изученный материал относительно обогащен натрием и серой, но существенно обеднен железом, марганцем и фосфором.

При рассмотрении изменчивости основного состава проб по разрезу р. Кай – залив Нячанг, обращает на себя внимание последняя станция 8, располагающаяся в мористой части залива. Осадочный материал обеднен практически всеми породообразующими элементами.

Рассмотрение среднего содержания микроэлементов (табл. 2) показывает, что по степени соответствия составу речным взвесям их можно разделить на три группы: близкие к среднему содержанию последних, уступающие и превосходящие их.

В связи с тем, что имеющиеся оценки среднего содержания микроэлементов в речных взвесах могут значительно различаться, мы приводим для сопоставления, как и в предыдущем случае, две оценки – по

данным [5] и [6]. Так, с оценками В.С. Савенко совпадают или близки к ним наши результаты по содержанию As, Be, Cr, Cu, Li, Ni, Sb, Sc, Sr. С оценками французских авторов совпадают наши данные по Cs, Mo, Pb, Sn и Ta, а с оценками как тех, так и других – по Ga, Nb и Rb.

Таблица 1. Основной химический состав осадков (%)

Макро-элементы	min-max значения	Среднее значение		
		Наши данные	По [5]	По [6]
Al ₂ O ₃	11.6–22.3	16.5	16.31	16.48
CaO	0.4–8.2	2.33	3.64	3.63
MgO	0.5–11.3	2.40	2.40	2.10
Na ₂ O	0.55–3.2	2.18	1.10	0.96
K ₂ O	1.8–2.5	2.20	2.58	2.03
TiO ₂	0.27–0.7	0.50	0.65	0.73
Fe ₂ O ₃	2.4–6.2	4.48	7.19	8.31
MnO	0.026–0.077	0.046	0.148	0.21
P ₂ O ₅	0.032–0.11	0.083	0.225	0.46
S _{общ}	0.30–0.59	0.33	0.12	-
C _{орг}	0.5–2.0	0.9	1.72	-

К числу рассматриваемых микроэлементов с относительно пониженным содержанием относятся Ba, Co, Hf, V, Y, Zn и Zr, а к числу относительно накапливающихся – Ag, Bi, Th, Tl, U и W. Для высокотоксичных элементов, таких как ртути и кадмия установлена отрицательная геохимическая аномалия, средняя концентрация этих металлов в 2 и 5 раз ниже по сравнению с их средним содержанием во взвесах рек мира [6]. Для ртути установлено, что незначительное повышение ее концентрации приурочено к акватории речного и морского портов, что может быть связано с более интенсивной антропогенной нагрузкой на этих участках разреза.

Что касается редкоземельных элементов (РЗЭ), рассматриваемых отдельно от прочих, то результаты их исследования (табл. 3) показывают, что их содержание в целом лишь незначительно уступает средним величинам, рассчитанным для речных взвесей [5, 6]. Сумма РЗЭ меняется в пределах 92.8–174.7 г/т и составляет в среднем 112.7 г/т против двух средних оценок, рассчитанных для речных взвесей – 161.57 и 174.82 г/т [5, 6].

Важнейшими характеристиками состава РЗЭ являются величины цериевой и европиевой аномалий, используемые для интерпретации происхождения и процессов преобразования природных объектов [10, 11], для чего производится нормализация их содержаний по сланцевому эталону [12] и соответствующий расчет величин цериевой и европиевой аномалий, которые могут отклоняться от средних для осадочных пород в ту или иную сторону [13].

В данном случае величины этих показателей колеблются в значительных пределах: цериевая аномалия меняется в диапазоне 0.98–1.63 и европиевая в диапазоне 0.55–0.84.

Таблица 2. Средние содержания микроэлементов в наносах

Элемент	min-max значения	Среднее значение		
		Наши данные	По [5]	По [6]
Ag	0.23–12	4.1	0.3	–
As	7.4–23.6	15	14	36.3
Ba	189–359	260	500	522
Be	1.7–3.5	2.5	1.7	–
Bi	0.95–2.1	1.4	0.3	0.85
Hg	0.03–0.06	0.04	0.077	
Cd	0.02–0.13	0.085	0.5	1.55
Co	4.3–12.2	7.7	19	22.5
Cr	24.7–151	60	85	130
Cs	5.7–8.6	7.5	5.2	6.25
Cu	18.5–74.6	35.8	45	75.9
Ga	14.2–29	22	20	18.1
Hf	1.6–3.3	2.2	4.4	4.04
Li	26–65.8	47	35	8.5
Mo	0.78–4.5	2.6	1.8	2.98
Nb	8.9–19.5	14.7	13	13.5
Ni	10.8–96.6	42.7	50	74.5
Pb	32.2–86.2	55	25	61.1
Rb	89–131	105	77	78.5
Sb	0.65–2.9	1.4	1.4	2.19
Sc	6.7–13.8	10.5	14	18.2
Sn	3.3–6.1	4.5	2.9	4.57
Sr	37–544	172	150	187
Ta	0.86–2.0	1.4	0.88	1.27
Th	15.3–22.1	19	10	12.1
Tl	0.59–0.95	0.77	0.56	0.53
U	2.8–5.1	4.0	2.4	3.30
V	43.3–101	73	120	129
W	2.6–5.4	3.5	1.4	1.99
Y	12.2–19.8	16	25	21.9
Zn	63.9–119	84	130	208
Zr	42–96.7	64	150	160

Предшествующие исследования геохимии РЗЭ свидетельствуют, что повышенные значения цериевой аномалии характерны, во-первых, для магматических пород среднего состава (с содержанием кремнезема менее 60%) [10] и, во-вторых – для глубоководных железомарганцевых

отложений гидрогенного типа, накапливающих избыточный церий за счет его окисления и осаждения из морской воды [11].

В данном случае состав пород площади водосбора нам неизвестен, а содержание гидроксидов железа и марганца в исследованном материале фоновое. Поэтому решение этого вопроса может быть найдено только после исследования геохимии пород водосборной площади. Относительно отрицательных величин европиевой аномалии можно предположить, что она связана с поставкой материала выветривающихся магматических пород, обедненных европием, к которым относятся, в частности, дациты и граниты, а также осадочные глинистые породы [10].

Таблица 3. Содержание редкоземельных элементов (г/т)

Элемент	min–max значения	Среднее значение		
		Наши данные	По [5]	По [6]
La	14.3–34.8	23.5	32	37.4
Ce	43.1–81.0	60.9	68	73.6
Pr	3.5–8.4	5.6	7.7	7.95
Nd	13.3–29.9	21	29	32.2
Sm	2.8–5.9	4.3	5.8	6.12
Eu	0.36–0.97	0.62	1.4	1.29
Gd	2.5–4.9	3.8	5.6	5.25
Tb	0.41–0.73	0.58	0.79	0.82
Dy	2.4–3.9	3.3	4.5	4.25
Ho	0.49–0.81	0.64	0.90	0.88
Er	1.5–2.4	1.9	2.6	2.23
Tm	0.21–0.37	0.29	0.38	0.38
Yb	1.4–2.5	1.9	2.5	2.11
Lu	0.22–0.27	0.27	0.40	0.35
Σ TR	92.8–169.5	128.6	161.6	174.5
Ce*	1.03–1.63	1.15	0.94	0.93
Eu*	0.55–0.84	0.67	1.076	1.00

Приведенные данные демонстрируют, что в глобальном плане изучение геохимии речного стока далеко от завершения. В частности, это относится к некоторым рекам юго–восточной Азии, а также Африки и Южной Америки. Приведенные данные демонстрируют, что в глобальном плане изучение геохимии речного стока далеко от завершения. В частности, это относится к некоторым рекам юго–восточной Азии, а также Африки и Южной Америки.

Существенным результатом этой работы является значимое, на наш взгляд, подтверждение нашего мнения о том, что химический состав тонкой фракции речных наносов чрезвычайно близок к таковому речной взвеси [5], поскольку такая концепция позволяет использовать для создания обрей

картины речного стока донный материал вместо взвешенного и повысить, таким образом, эффективность полевых работ, посвященных речному стоку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лопатин Г.В. Наносы рек СССР. М.: Географгиз. 1952. 366 с.
2. Лисицын А.П. Осадкообразование в океанах. М.: Наука, 1974. 440 с.
3. Морозов Н.П., Батурин Г.Н., Гордеев В.В., Гурвич Е.Г. О составе взвесей и осадков устьевых районов Северной Двины, Мезени, Печоры и Оби // Гидрохимич. матер. 1974. Т. 60. С. 60–73.
4. Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 160 с.
5. Савенко В.С. Химический состав взвешенных наносов рек мира. М.: ГЕОС, 2006. 175 с.
6. Viers J., Dupre B., Gaillardet J. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database // Science Direct. 2009. V. 407. P. 853–868.
7. Шулькин В.М., Христофорова Н.К. Геохимия металлов в устьевой зоне реки Меконг // ДАН. 1988. Т. 301. № 1. С. 206–209.
8. Аникиев В.В., Дударев А.В., Колесов Г.М., Шумилин Е.М. Распределение и фракционирование элементов во взвеси эстуарной системы: река Сайгон – Южно–Китайское море // Геохимия. 1993. № 5. С. 709–719.
9. Балашов Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 268 с.
10. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
11. Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L. The North American “shale composite”: Its compilation, major and trace elements characteristics // Geochim et cosmochim. acta. 1984. V. 48. № 12. P. 2469–2482.
12. Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры // Геохимия. 2003. № 7. С. 691–695.
13. Лобус Н.В., Комов В.Т., Нгуен Тхи Хай Тхань Содержание ртути в компонентах экосистем водоемов и водотоков провинции Кхань Хоа (Центральный Вьетнам) // Водные ресурсы. 2011. Т. 38. № 6. С. 733–739.

The geochemical investigation of bed sediments of Kai River and adjacent river-born marine sediments revealed concentrations of most microelement as compared to average composition of world riverine suspensions.

Белкина Н.А.

(Институт водных проблем Севера Карельского НЦ РАН, г. Петрозаводск; e-mail: bel110863@mail.ru)

**Окислительно–восстановительное состояние барьерной зоны вода–дно пресных водоемов на примере озер Карелии
Belkina N.A.**

(Institute on Northern Water Problems of Karelian RC RAS, Petrozavodsk)

Redox state of the barrier zone water–sediments in freshwater reservoirs on the example of Karelia lakes

Окислительно–восстановительное состояние барьерной зоны вода–дно в пресных водоемах зависит от множества факторов. В зависимости от геоморфологических, гидрологических, гидрохимических и биологических особенностей озера на границе вода–дно формируются разные типы барьерной зоны. Целью данного исследования было показать разнообразие окислительно–восстановительных процессов, протекающих в поверхностном слое донных отложений в озерах разного генезиса и трофического статуса.

Озера Карелии очень разнообразны по водному и термическому режиму, химическому составу воды, продуктивности, структуре биоценозов и т.п. Пресные воды северных водоемов характеризуются незначительной самоочистительной способностью и буферной емкостью и весьма чувствительны к антропогенному воздействию. В нашей работе использованы данные по химическому составу иловых донных отложений аккумуляционных зон 105 озер Карелии, площадью от 1 до 100 км², а также больших озер – Онежского и Ладожского. Почти все крупные и средние водоемы имеют тектонический генезис, они глубокие, имеют сложный рельеф дна. Неглубокие озера небольших размеров с плоским дном имеют ледниковое происхождение.

Окислительно–восстановительное состояние донных отложений оценивалось по комплексу показателей, характеризующих восстановитель (органическое вещество), окислитель (кислород, железо, марганец) и среду, в которой происходит окислительно–восстановительные реакции (Eh, pH, физические характеристики осадков).

Содержание органических веществ в донных отложениях аккумуляционных зон исследованных озер колеблется от 2 до 60%. Накопление органического углерода и органического азота в донных отложениях закономерно увеличивается от олиготрофного к эвтрофному водоему. Отличий в распределении фосфора в озерах разной трофии не наблюдается. Углерод гуминовых и фульвовых кислот составляет от 8 до 54% от углерода органического вещества донных отложений, причем в эвтрофных водоемах преобладают гуминовые кислоты, в мезотрофных –

фульвовые кислоты. Хлорофилл А и феофитин являются основными пигментами в донных отложениях озер Карелии и их содержание уменьшается от евтрофного водоема к олиготрофному. Содержание железа в донных отложениях в среднем соответствует кларковому значению, концентрация марганца – выше Кларка [1–4].

Физико–химические условия трансформации органического вещества в поверхностном слое донных отложений озер разного трофического уровня различны. В целом, значение E_h донных осадков снижается с увеличением трофического статуса водоема. Для величин рН подобной закономерности не выявлено. Формирование донных отложений больших водоемов происходит в окислительной среде. Невысокие скорости осадконакопления и качественный состав органического материала являются причиной доминирования бактериобентоса в процессах минерализации органического вещества. Донные отложения стратифицированы по redox–процессам. Окрашенные соединения железа и марганца позволяют визуально определить зоны окислительно–восстановительных реакций в колонке донных отложений. Мощность E_h – барьера колеблется от долей мм до 15 см. Процессы, связанные с потреблением кислорода протекают в поверхностном слое донных отложений (0–5 см), реакции железа и марганца доминируют в слое, расположенном сразу после «живого слоя зообентоса» (2–8 см). Интенсивность redox – процессов постепенно снижается вниз по колонке. На рисунке представлен типичный случай вертикального распределения E_h и redox–чувствительных характеристик в поверхностном слое иловых донных отложений Онежского озера (рис.). Падение окислительно–восстановительного потенциала в барьерной зоне составляет 300–500 мВ. Концентрация органического вещества, как правило, снижается монотонно. Максимум E_h соответствует максимуму марганца. Далее наблюдаются максимумы содержания железа и фосфора. Концентрационные профили выравниваются ниже барьерной зоны.

Необходимо отметить, что потенциалы меньше –200 мВ встречаются в этих озерах только в техногенных осадках. Пространственное распределение E_h таких отложений может определять границы экологически опасной зоны. Так, например, в вершинной части Кондопожской губы Онежского озера, куда поступают сточные воды целлюлозно–бумажного комбината, E_h осадков, загрязненных отходами комбината на 200 мВ ниже, чем E_h центрального района залива и на 500 мВ ниже, чем E_h донных осадков открытого озера [5]. В транзитной зоне, где происходит вынос взвешенного вещества из заливов в открытую часть водоема можно наблюдать инверсию нормального профиля E_h : значения E_h в поверхностном слое меньше, чем на глубине [1, 6].

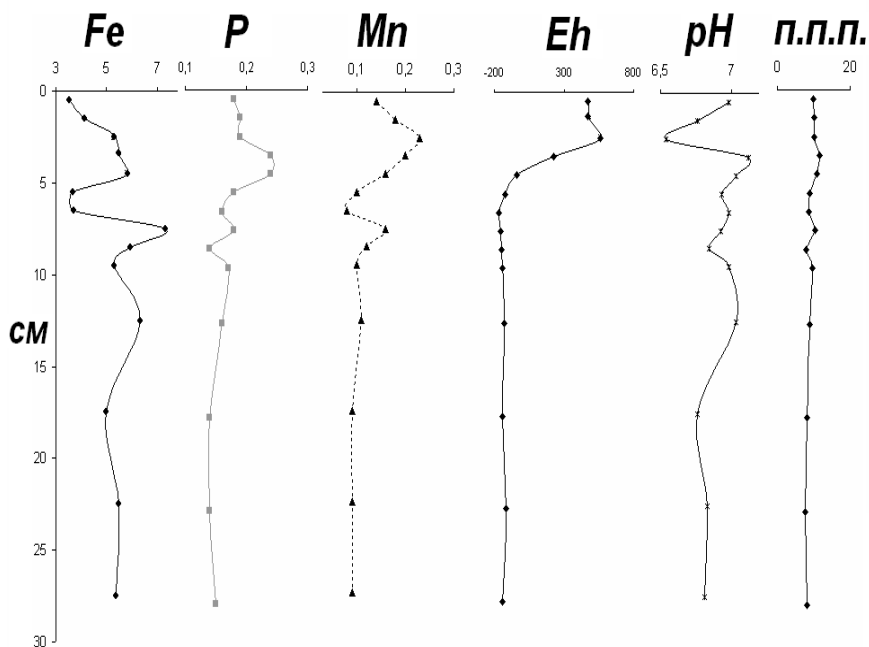


Рисунок. Распределение Eh (мВ), pH и Fe, P, Mn, потери при прокаливании (%) в донных отложениях Петрозаводской губы Онежского озера (глубина залегания 38 метров)

Колонки донных отложений малых озер визуально отличаются от донных отложений больших водоемов. Илы обычно имеют зеленые оттенки. В эвтрофных озерах цвет ила более темный, почти черный. В олиготрофных водоемах преобладают серые и коричневые тона донных осадков. Мощность окисленного слоя, как правило, не превышает 2 см. Распределение химических характеристик по вертикали осадка имеет монотонный характер. В отличие от больших водоемов процессы образования рудных слоев в аккумуляционных зонах малых озер наблюдаются редко. Накопление железа и марганца происходит на склоновых участках дна на глубине около 3 м. Озерные руды представлены в виде песка, гранул и монет размером до 3 см в диаметре. При малых содержаниях железа в донных отложениях можно встретить колонки, где визуально прослеживается сезонный характер накопления. Так, в донных отложениях озера Падмозеро (глубина залегания 15 м), мы наблюдали чередование темных «зимних» и светлых «летних» слоев, данная слоистость сохранялась по всей длине отобранной колонки (40 см), причем минимум Eh зимнего слоя соответствует максимуму pH и наоборот [7]. Иногда

встречаются маленькие мелкие не цветные озера, где барьерную зону вода—дно занимает высшая водная растительность. Озера с высокими количественными показателями зообентоса также встречаются очень редко.

Донные отложения оказывают значительное влияние на кислородный режим водоема. По нашим оценкам, поглощение кислорода донными отложениями зависит от трофического статуса водоема и изменяется на порядок при увеличении уровня трофии. Необходимо отметить, что потребление кислорода техногенными донными отложениями соответствует уровню эвтрофных водоемов. В олиготрофном озере основная масса органического вещества минерализуется на границе вода—дно. В мезотрофном водоеме этот процесс проходит в поверхностном, окисленном слое донных отложений. Значительная доля органического вещества в эвтрофном водоеме разлагается в анаэробных условиях. Количественная оценка процесса разложения органического вещества в донных отложениях показала, что скорость разложения изменяется от 0.1 до 100 мг на квадратный метр углерода в сутки. Интенсивность обменных процессов на границе раздела «вода—дно» увеличивается с ростом трофического уровня водоема. Внутренняя нагрузка в больших водоемах в силу гетерогенности экосистемы распределена неравномерно и зависит от разных факторов, таких как тип грунта, содержание органического вещества, динамики вод, биологических процессов, антропогенного влияния и т.д.

Автор признателен сотрудникам лаборатории гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН, экипажу НИС «Эколог» и всем, кто помогал в проведении исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 02–05–97508, 05–05–97508, 08–05–98811, 11–05–01140).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белкина Н.А. Современные донные отложения северного района Ладожского озера // Ладожское озеро. Петрозаводск, 2000. С. 123–127.
2. Белкина Н.А., Рыжаков А.В., Тимакова Т.М. Распределение и трансформация нефтяных углеводородов в донных отложениях Онежского озера // Водные ресурсы. 2008. Т. 35. № 3. С. 472–481.
3. Современное состояние водных объектов республики Карелия. По результатам мониторинга в 1992–1997 гг. / Под. ред. Лозовика П.А. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1998. 188 с.
4. Состояние водных объектов республики Карелия. По результатам мониторинга в 1998–2006 гг. / Под. ред. Лозовика П.А. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. 210 с.
5. Белкина Н.А. Ретроспективная оценка донных отложений Кондопожской губы Онежского озера // Водные ресурсы. 2005. Т. 32. № 6. С. 689–699.
6. Белкина Н.А. Загрязнение нефтепродуктами донных отложений Петрозаводской губы Онежского озера // Водные ресурсы. 2006. Т. 33. № 2. С. 181–187.

7. Белкина Н.А. Роль донных отложений в процессах трансформации органического вещества и биогенных элементов в озерных экосистемах // Водные проблемы Севера и пути их решения / Труды Карельского научного центра РАН. 2011. № 4. С. 35–41.

Data analysis of the chemical composition of sediments of 107 lakes in Karelia was made. Features of the redox-state of the barrier zone of water-bottom in lakes of different origin and trophic status are shown. Oxygen consumption prevail under oxidation conditions, iron and manganese reactions prevail under reduction conditions.

Беляев Н.А., Поняев М.С.

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

Повышение концентраций углерода в поверхностном слое донных осадков центральной части Карского моря

Belyaev N.A., Ponyaev M.S.

(Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow)

Increase of organic carbon concentrations in the surface sediments on the western part of the Kara Sea

Переход к отбору проб донных осадков с использованием пробоотборников типа трубки Неймисто и мультикорера, позволяющих получить ненарушенный слой зоны контакта вода–осадок, дал возможность сосредоточить исследования на процессах биогеохимической трансформации органического вещества данной барьерной зоны [1, 2]. Однако масштаб данного явления и его распространенность в различных типах осадков был до настоящего времени до конца не ясен. Применение в комплексных океанологических экспедициях 2007 и 2011 гг. в Карское море (54-й и 59-й рейсы НИС «Академик Мстислав Келдыш») методики пробоотбора с тщательным разделением верхних горизонтов позволил прояснить этот вопрос.

Пробы верхнего слоя донных осадков, отобранные в 2-х экспедициях (более 40 станций), охватывали все литологические типы донных осадков, характерные для центральной части Карского моря. В отобранных образцах стандартно выделялись верхние обводненные горизонты наилка и поднаилка, далее осадок разделялся согласно литологическим горизонтам. Средняя длина отобранного керна составляла около 30 см. Определение содержания $C_{\text{орг.}}$ и $C_{\text{карб.}}$ осуществлялось на анализаторе TOC-Vcph фирмы Shimadzu с приставкой SSM-5000A. Всего было проанализировано 250 образцов.

Концентрации углерода в донных осадках варьировались в широких пределах от 0.17 до 3.15% $C_{\text{орг.}}$ на сухой вес ($n=250$, $y=0.63$) при среднем содержании 1.24% $C_{\text{орг.}}$. Было подтверждено, что концентрации органического углерода тесно связаны с гранулометрическим составом осадков [3]. Минимальные концентрации относятся к пескам и песчанистым алевритам, располагающимся выше 50-ти метровой изобаты, повышенные – к зонам накопления алевропелитового материала, располагающихся в эстуарных областях и депо осадконакопления в средней части Желоба Святой Анны. Содержание ОУ в алевритах Новоземельского желоба в целом ниже, чем в алевропелитах желоба Святой Анны, но превышает содержание углерода в песках начала континентального склона.

Обогащение органическим углеродом слоев наилка (0–0.1 см) или поднаилка (0.1–0.5 см) относительно среднего содержания $C_{\text{орг}}$ в верхнем 5-

ти см слое осадка выявлено в большинстве исследованных проб (табл.) Увеличение концентрации $C_{орг}$ чаще всего фиксируется в слое поднаилка, реже смещаясь в наилок. Повышение концентраций $C_{орг}$ этих слоев относительно среднего содержания $C_{орг}$ по всем станциям составило 33% отн. Максимальные величины относительного обогащения наблюдались в эстуарной зоне, достигая величин 80% отн. в песках эстуарной зоны Енисея и 150% в песках устья Оби. Для зоны малых глубин характерно наибольшее количество станций для которых увеличение содержания $C_{орг}$ в наилке и поднаилке не зафиксировано (3 станции). Доля станций с высокой степенью обогащения последовательно снижается от эстуарной области до области начала склона.

Таблица. Распределение органического углерода в верхнем слое донных осадков Карского моря

	ОБЛАСТИ			
	Эстуарная	Мелко- водная	Средн. глубин	Начала склона
Число станций	15	12	8	6
Число станций с обогащенным верхним слоем ($> 10\%$ отн.)	9	6	6	2
Макс. обогащение, % отн.	148	142	97	24
Средн. содержание $C_{орг}$ по колонке, % масс.	1.27	0.79	0.93	1.35
Средн. содержание $C_{орг}$ в верхнем 5 см слое, % масс.	1.27	0.87	0.99	1.52
Средн. верхний максимум, % масс.	1.66	1.12	1.31	1.69
Среднее отношение макс. и средней концентраций $C_{орг}$ в верхних 5 см осадка, % масс.	39.5	35	35.7	9.7

Данное явление отмечается во всех типах осадков (пески, алевропелиты, пелиты), достигая максимума в песках, не локализуется в каком-либо районе исследованного бассейна и характерно для всей исследованной области. Для обогащенного слоя также характерно наличие максимумов биомассы микроорганизмов, рост их интегральной активности, изменение изотопного состава и состава молекулярных маркеров [2]. Таким образом обогащение верхнего слоя донных осадков органическим углеродом достоверно зафиксировано для всей исследованной акватории.

Наиболее актуальным развитием дальнейших исследований в этой области является определение сезонной изменчивости концентраций $C_{орг}$ в поверхностном слое (0–0.5 см). Все исследованные образцы были отобраны в осенне-летний сезон, существенно позже окончания весеннего пика цветения фитопланктона. Увеличение содержания углерода может быть

связано с сезонной локализацией поступившего автохтонного и аллохтонного ОВ в верхнем слое осадка с последующей его биогеохимической трансформацией. Для выявления сезонности процессов трансформации ОВ в верхнем слое осадков, региональных особенностей седиментогенеза и начальных стадий диагенеза необходимо проведение исследований в конце зимнего периода, которое позволит сделать вывод о постоянном или временном характере выявленного обогащения

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леин А.Ю., Беляев Н.А., Кравчишина М.Д. и др. Изотопные маркеры трансформации органического вещества на геохимическом барьере вода–осадок // Доклады АН. 2011. Т. 496. № 2. С. 228–232.
2. Леин А.Ю., Маккавеев П.Н., Саввичев А.С. и др. Процессы трансформации взвеси в осадок в Карском море // Океанология. 2013. Т. 53, № 5. С. 643–679.
3. Кошелева В.А., Яшин Д.С. Донные осадки Арктических морей России / Под ред. академика Грамберга И.С. СПб.: ВНИИОкеангеология, 1999. 112 с.

Based on studding of bottom sediment samples collected in two cruises of R/V *Akademik Mstislav Keldysh*, total organic carbon enrichment in the upper layer of bottom sediments was shown. Increasing of TOC concentrations were fixed in a fluffy layer and an uderfluffy layer of prevalent amount of studied stations. The average increase was more then 30% rel. Maximum increasing (150% rel.) was detected in the estuary zone of the Ob River. This phenomenon is typical for all studied area, independent of lithological composition and sampling region.

Гарькуша Д.Н.^{1,2}, Федоров Ю.А.¹, Тамбиева Н.С.²

(¹Южный Федеральный Университет, ²Гидрохимический институт, Ростов–на–Дону, e-mail: gardim1@yandex.ru; fed29@mail.ru)

Мировой океан как резервуар метана и элементы баланса газа

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

(¹Southern Federal University, ²Hydrochemical Institute, Rostov–on–Don)

World Ocean as a reservoir of methane and elements of the gas balance

В водных экосистемах цикл метана описывается блоковой моделью, состоящей из общего количества метана и его потоков, формируемых процессами образования и окисления газа. Общее количество метана рассчитывается на основании измерений его концентрации и объема резервуара [1, 2].

В табл. 1 сведены данные литературы по содержанию метана (пределы изменения и средние значения) в водной толще открытых районов Атлантического, Тихого, Индийского и Северного Ледовитого океанов и морей, заливов и проливов, относящихся к их бассейну.

Таблица 1. Сравнительные данные по концентрации метана в водной толще открытых районов океанов и морей их бассейнов

Бассейн	Содержание метана в водной толще, мкл/л		Литературный источник
	открытого океана (без морей, заливов, проливов)	морей, заливов, проливов	
Атланти-ческий	<u>0.008–0.10</u> 0.05	<u>0.01–350.0</u> 0.25	Авилов, Авилова, 1999; Алексеев и др., 1978; Жижченко, 1984; Леин, Иванов, 2009; Леин и др., 2011; Пименов и др., 2000; Федоров и др., 2005; Bange et al. 1994; Brooks, Sackett, 1973; Frank et al., 1970; Lamontagne et al., 1973, 1974; Reeburg, Heggie, 1974; Seifert et al. 1999; Scranton, Farrington, 1977; Swinnerton, Linnenbom, 1967; Whelan, 1974 и др.
Тихий	<u>0.003–0.10</u> 0.05	<u>0.003–41.4</u> 0.25	Авилов, Авилова, 1999; Аникеев, Обжиров, 1993; Большаков, Авилов, 1989; Геодекян и др., 1977, 1979; Жижченко, 1984; Леин, Иванов, 2009; Федоров и др., 2005; De Angelis, Lilley 1987; Emery, Hoggan, 1958; Lamontagne et al., 1974; Takeshi et al., 1994; Watanabe et al., 1994 и др.
Индий-ский	<u>0.04–0.11</u> 0.06	<u>0.043–200.0</u> 0.3	Геодекян и др., 1979, 1997; Коннов, Романкевич, 1990; Lamontagne et al., 1973
Северный Ледови-тый	<u>0.02–0.09</u> 0.06	<u>0.01–8.83</u> 0.3	Аникеев и др., 1996; Большаков, Егоров, 1995; Гарькуша, Федоров, 2010; Леин и др., 2000, 2011; Леин, Иванов, 2009; Намсараев и др., 1995; Саввичев и др., 2000; Федоров и др., 2005; Lamontagne et al., 1973 и др.

Из табл. 1 видно, что содержание метана в водной толще океанов и морей, варьирует в значительных пределах – от 0.003 до 350.0 мкл в литре. При этом содержание метана в воде открытых районов океанов не превышает 0.11 мкл/л, в среднем составляя 0.05–0.06 мкл/л, в то время как для морей, заливов и проливов средние содержания находятся на уровне 0.25–0.3 мкл/л, т.е. в 5 раз выше. В целом максимальные концентрации метана фиксируются в районах впадения рек и прибрежных участках, подверженных мощному антропогенному загрязнению [1, 3]. Следует отметить, что приведенные в таблице 1 оценки средних величин являются приближенными из-за высокой пространственной и временной изменчивости содержаний метана и ограниченности доступных данных, что обусловлено большими площадью и глубинами океанов и морей их бассейнов, а поэтому в дальнейшем средние содержания должны уточняться по мере расширения статистической базы данных.

По средним значениям концентраций газа рассчитан общий объем растворенного в водной толще океанов метана, а также количество метана, расходуемое в течение суток на окисление в воде и эмиссию из поверхностного слоя воды в атмосферу (табл. 2).

Скорость метаноокисления оценивали по уравнению регрессии, аппроксимирующему корреляционную связь ($r = 0,92$) между содержанием метана и скоростью его окисления в водной толще (рис. 1). Эта зависимость построена авторами на основе, главным образом, многочисленных данных литературы (Пименов и др., 1994; Намсараев и др., 1995; Старынин и др., 1995; Иванов и др., 2001; Саввичев и др., 2000, 2004, 2005, 2007, 2010; Дзюбан, 1999, 2002, 2003, 2005; Пименов и др., 2003; Русанов и др., 2002; Дагурова и др., 2004; Кузнецова, Дзюбан, 2005; Федоров и др., 2005; Леин, Иванов, 2009 и др.) по содержанию метана и скорости его окисления в воде таких водных объектов как Чукотское, Балтийское, Карское, Баренцево и Черное моря, Кандалакшский залив Белого моря, Енисейский залив Карского моря, Тугурский залив Охотского моря, район выноса р. Конго, район газогидротерм западной окраины Тихого океана, озера низовья реки Амур, озера Хакасии – Шира и Шунет, оз. Байкал, оз. Могильное, оз. Грин (о-ва Кермадек, Тихий океан), реки Енисей, Дон и его притоки, водохранилища Волги и их притоки и др.

Для определения эмиссии метана в атмосферу использовано полученное авторами [3, 5, 6] на основе экспериментальных данных уравнение регрессии, аппроксимирующее зависимость между концентрацией метана в поверхностном слое воды и его потоком в атмосферу ($r = 0,77$), и показавшее свою универсальность и адекватность на примере различных водных объектов (рис. 2).

Согласно расчетам количество растворенного в воде Мирового океана метана в целом составляет 98.3 млрд. м³ (69 Тг), из них 64% приходится на воды открытых акваторий океанов. Это значение несколько выше (в 1.7

раза) величины, приведенной в работе [7] для вод Мирового океана, что обусловлено, на наш взгляд, использованием при расчетах [7] заниженного среднего содержания метана (0.042 мкл/л). Общее количество растворенного в воде Тихого океана метана, составляющее 51% от Мирового, в 2 раза превышает его количество в Атлантическом и Индийском океанах, и почти в 19 раз в Северном Ледовитом. Наши расчеты по общему объему метана в резервуаре последнего хорошо согласуются с оценками [2].

Таблица 2. Общий объем метана, растворенного в водной толще Мирового океана, и элементы его баланса

Название океана	Площадь, млн. км ² * Объем воды, млн. км ³			Среднее содержание CH ₄ в воде, мкл/л Общий объем CH ₄ , млн. м ³		
	без морей, заливов, проливов	морей, заливов, проливов	общая	без морей заливов, проливов	морей, заливов, проливов	общая
Атлантический	<u>76.97</u> 300.19	<u>14.59</u> 29.47	<u>91.56</u> 329.66	<u>0.05</u> 15010	<u>0.25</u> 7368	<u>0.07**</u> 22378
Тихий	<u>147.04</u> 637.2	<u>31.58</u> 73.15	<u>178.62</u> 710.36	<u>0.05</u> 31860	<u>0.25</u> 18288	<u>0.07</u> 50148
Индийский	<u>64.49</u> 255.81	<u>11.68</u> 26.84	<u>76.17</u> 282.65	<u>0.06</u> 15349	<u>0.3</u> 7752	<u>0.08</u> 23101
Северный Ледовитый	<u>4.47</u> 11.44	<u>10.28</u> 6.63	<u>14.75</u> 18.07	<u>0.06</u> 686	<u>0.3</u> 1989	<u>0.15</u> 2675
Мировой океан	<u>292.97</u> 1204.65	<u>68.13</u> 136.09	<u>361.10</u> 1340.74	<u>0.05</u> 62905	<u>0.26</u> 35397	<u>0.07</u> 98302

Название океана	Метаноокисление, млн. м ³ /сутки Эмиссия CH ₄ , млн. м ³ /сутки			Скорость убыли CH ₄ , млн. м ³ /сутки Скорость оборота CH ₄ , сутки		
	без морей заливов, проливов	морей, заливов, проливов	общая	без морей заливов, проливов	морей, заливов, проливов	общая
Атлантический	<u>41</u> 23	<u>44</u> 16	<u>85</u> 39	<u>64</u> 235	<u>60</u> 123	<u>124</u> 180
Тихий	<u>87</u> 44	<u>110</u> 34	<u>197</u> 78	<u>131</u> 243	<u>144</u> 127	<u>275</u> 182
Индийский	<u>46</u> 22	<u>53</u> 15	<u>99</u> 37	<u>68</u> 226	<u>68</u> 114	<u>136</u> 170
Северный Ледовитый	<u>2</u> 2	<u>13</u> 13	<u>15</u> 15	<u>4</u> 172	<u>26</u> 77	<u>30</u> 89
Мировой океан	<u>176</u> 91	<u>220</u> 78	<u>396</u> 169	<u>267</u> 236	<u>298</u> 119	<u>565</u> 174

* Площадь и объем воды океанов приведены по [4].

** В данном столбце средние содержания рассчитаны, как отношение общего объема растворенного в воде метана к общему объему воды.

Количество метана, окисляющегося в течение суток в водах Мирового океана, составляет 396 млн. м³ (или 0.28 Тг/сутки), из них несколько меньше

половины (44%) приходится на водную толщу открытого океана. Это характерно и для отдельно взятых океанов, за исключением Северного Ледовитого, где количество метана, окисляющегося в водной толще шельфовых морей, превышает 85%.

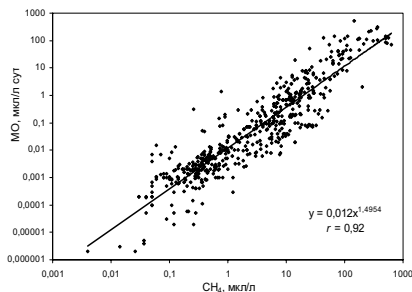


Рисунок 1. Зависимость между содержанием метана и скоростью его окисления в воде водных экосистем, построенная по данным литературы и собственным материалам

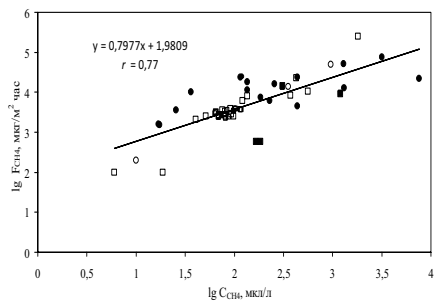


Рисунок 2. Зависимость интенсивности эмиссии метана в атмосферу от его содержания в поверхностном слое воды

В западной литературе существует консенсус, что воды Мирового океана являются незначительным источником метана в атмосфере (от 5 до 50 Tg в год или от 1 до 10% его глобального потока (Cicerone, Oremland, 1988; Bange et al., 1994; Prather et al., 1995 и др.). Наши расчеты показывают, что эмиссия метана в атмосферу с поверхности вод Мирового океана составляет 169 млн. м³ в сутки или 0.12 Tg/сутки, или 44 Tg в год (если грубо пересчитать на 365 суток), что близко к верхнему пределу вышеприведенных оценок. В целом суточная эмиссия метана водами Мирового океана в 2.3 раза меньше количества метана, окисляющегося в течение суток во всей водной толще Мирового океана. Примерно такое же соотношение объемов выделившегося в атмосферу и окислившегося в водной толще метана характерно и для отдельно взятых океанов, кроме Северного Ледовитого, где количество окислившегося и эмиссировавшего метана, как в открытом океане, так и шельфовых морях одинаково. Согласно расчетам, за исключением Северного Ледовитого океана, характеризующегося протяженным шельфом, объем эмиссии метана открытыми районами океана несколько превышает таковой морскими акваториями.

Таким образом, скорость суммарного суточного расхода метана на его окисление в воде и эмиссию в атмосферу в целом для Мирового океана составляет 565 млн. м³ (или 0.4 Tg/сутки). При этом около половины от данной величины приходится на Тихий океан, в то время как на Северный Ледовитый – всего 5%.

Проведенные расчеты позволяют дать ориентировочную оценку скорости оборота метана в водной толще, т.е. времени, в течение которого все количество метана, содержащегося в водной массе Мирового океана в целом или любого отдельно взятого океана, может быть израсходовано на процессы его окисления и эмиссии, без учета его новых поступлений, как с поверхности водосбора, так и в результате миграции из донных отложений, гидротермальных источников, нефтегазовых месторождений, газгидратов и т.д., а также непосредственного образования метана в водной толще и стока газа в поверхностный слой воды океана из атмосферы.

Скорость оборота растворенного метана в воде открытых районов океана варьирует от 172 до 243 суток, в воде морских акваторий и проливов – от 77 до 127 суток, с наибольшей скоростью оборота в Северном Ледовитом океане и наименьшей – в Тихом. Для сравнения, скорость оборота метана в устье реки Гудзон (De Angelis, Scranton, 1993) составляет от 1.4 до 9 суток, в реке Огичи (США) – от менее 2 часов до 1 суток (Pulliam, 1993), в Таганрогском заливе Азовского моря – 13 часов [5] и в реке Дон на участке, прилегающем к г. Ростову–на–Дону, – 28 часов [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12–05–00420, НШ–5658.2012.5, Г/К № 14.А18.21.0641.

Список литературы

1. Леин А.Ю., Иванов М.В. Биогеохимический цикл метана в океане / Отв. ред. А.П. Лисицин. М.: Наука, 2009. 576 с.
2. Леин А.Ю., Савичев А.С., Иванов М.В. Резервуар растворенного метана в водной толще морей Российской Арктики // Доклады Академии Наук. 2011. Т. 441. № 3. С. 369–371.
3. Федоров Ю.А., Тамбиева Н.С., Гарькуша Д.Н., Хорошевская В.О. Метан в водных экосистемах: 2–е изд., перераб. и доп. Ростов–н/Д–Москва: ЗАО “Ростиздат”, 2007. 330 с.
4. Притула Т.Ю., Еремина В.А., Спрялин А.Н. Физическая география материков и океанов: учебное пособие для студ. высш. учеб. заведений. М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2004. 685 с.
5. Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А. Метан в устьевой области реки Дон. Ростов–на–Дону – Москва: ЗАО «Ростиздат», 2010. 181 с.
6. Федоров Ю.А., Гарькуша Д.Н., Крукиер М.Л. Температура и ее влияние на эмиссию метана из водных объектов (по результатам экспериментального и математического моделирования) // Известия ВУЗов. Северо–Кавказский регион. 2012. № 6. С. 99–101.
7. Алексеев Ф.А., Войтов Г.И., Лебедев В.С., Несмелова З.Н. Метан. М. Недра, 1978. 310 с.

Calculated total dissolved in the water column of the World Ocean methane, as well as the amount of methane that is consumed during the day on its oxidation in water and emissions into the atmosphere.

**Глущенко Г.Ю., Лужняк О.Л., Филатова Т.Б.,
Алёшина Е.Г.**

(Институт аридных зон Южного научного центра РАН, г. Ростов–на–Дону, e-mail: filatova@ssc-ras.ru)

**Динамика фитопланктона на фоне сезонной изменчивости
гидрохимических показателей прибрежных вод
Таганрогского залива**

Glushenko G.Y., Lujnyak O.L., Filatova T.B., Alyoshina E.G.

(Institute of Arid Zones of the Southern Scientific Centre RAS, Rostov-on-Don)

**Phytoplankton dynamics in relation with seasonal variability of
hydrochemical characteristics of the Taganrog Bay coastal
waters**

В настоящей работе была сделана попытка выявить условия гидрохимической среды, являющиеся предпосылкой возникновения «цветения» микроводорослей в опресненной части Азовского моря – в Таганрогском заливе. **Задачи** исследования: проследить изменения таксономического состава, количественных показателей, а также изменения долевого участия разных фракций фитопланктона в его биомассе на фоне сезонной изменчивости гидрохимических показателей прибрежных вод Таганрогского залива.

Результаты исследований и их обсуждение

В феврале фитопланктонное сообщество Таганрогского залива было представлено видами, относящимся к отделам Chlorophyta, Cryptophyta, Bacillariophyta. Основу биомассы составляли виды *Cryptomonas erosa* Ehr. и *Plagioselmis punctata* Butch.(Cryptophyta) и другие более мелкоклеточные виды рода *Cryptomonas*. Биомасса микрофитопланктона составляла 760 мг/м³, нанопланктона – 181 мг/м³, пикопланктона – 142 мг/м³. Долевое участие фитопланктона разных фракций было следующим: 70% от общей биомассы принадлежало микроводорослям, нановодорослям – 17%, пиководорослям – 13%. Вспышек «цветения» микроводорослей не было обнаружено.

В начале весны, **в марте**, планктонное сообщество микроводорослей было представлено отделами Bacillariophyta, Cyanophyta, Dinophyta, Chlorophyta, Cryptophyta. Биомасса фитопланктона прибрежной зоны северного побережья Таганрогского залива составляла в среднем 10544 мг/м³. Основу биомассы составляли виды отдела Bacillariophyta. Долевое участие микроводорослей возросло до 96%, нанофракции до 23%, доля пикофракции уменьшилась вдвое – до 7% по сравнению с февральскими показателями. Нитриты в конце марта имели более или менее значительную концентрацию (20 мкг/л). Значительное содержание нитратов наблюдалось в марте–апреле. Максимальное среднее содержание фосфатов

было зарегистрировано в марте. Содержание ионов аммония за время наблюдений было максимальным в марте (137 мкг/л).

Биомасса фитопланктона прибрежной зоны южного побережья Таганрогского залива была меньше, по сравнению с биомассой фитопланктона северного побережья – 1458 мг/м³. При этом доля микрофракции была меньше, составив в среднем по побережью 60%, так как возросла роль нано- и пикофракций, составив 30 и 10% соответственно.

Среди потенциально опасных микроводорослей были отмечены представители отдела Cyanophyta: *Microcystis pulverea* (Wood) Forti, *Lyngbya limnetica* Lemm., *L. contorta* Lemm. Их вклад в общую биомассу фитопланктона был невелик, составив от 2 до 13%.

В апреле фитопланктонное сообщество залива было представлено отделами Bacillariophyta, Dinophyta, Chlorophyta, Cryptophyta, Cyanophyta, Euglenophyta. На северном побережье средняя биомасса фитопланктона составила 7018 мг/м³ и была сформирована за счет видов отдела Bacillariophyta: *Diatoma vulgare* Bory, *Skeletonema costatum* (Crev.) Cl., *Cyclotella* sp. Вклад микроводорослей в общую биомассу фитопланктона по сравнению с мартовскими показателями уменьшилась до 70%, пико- – до 3%, а нано- – увеличилась до 25%. Фосфор общий был максимален в апреле и августе. Минимальные концентрации кремнекислоты были зарегистрированы в апреле, что может свидетельствовать об активном потреблении кремния на вегетацию диатомовых водорослей. Значительное содержание нитратов наблюдалось в марте – апреле. Интересно, что с третьей декады апреля происходило снижение содержания нитратов. Содержание ионов аммония было значительным в апреле (48 мкг/л).

На акватории южного побережья Таганрогского залива количественные показатели – средняя биомасса фитопланктона, доленое участие его фракций – были схожими со значениями, полученными для планктонного альгоценоза северного побережья. Так средняя биомасса водорослей составляла 7048 мг/м³, доленое участие: микрофракции – 72%, нано- – 21%, пико- – 8%. Эти данные были получены за счет массового развития видов: *Chaetoceros* sp., *Nitzschia acicularis* (Kütz.) Sm. (Bacillariophyta), *Gymnodinium lacustre* Schill., *Glenodinium pilula* (Ost.) Schill. (Dinophyta).

Видовой состав синезеленых водорослей в этом месяце дополнился видами *Oscillatoria planctonica* Wolos., *Planktothrix agardhii* (Gom.) Anag. & Kom. Вклад отдела Cyanophyta в общую биомассу микроводорослей в прибрежной зоне опресненного Таганрогского залива составил 3–10%, кроме района Павлоочаковской косы, где за счет активного развития вида *Lyngbya contorta* практически половина от общей биомассы (43%) принадлежала синезеленым микроводорослям.

К концу весны, **в мае**, произошла смена доминирующих комплексов фитопланктона: водоросли отделов Chlorophyta и Cyanophyta сменили доминировавший по биомассе в феврале и апреле отдел Bacillariophyta.

Планктонный альгоценоз в этом месяце был представлен теми же отделами, что и в апреле. Биомасса фитопланктона северной зоны Таганрогского залива в основном была сформирована за счет видов *Pediastrum simplex* Meyen, *P. duplex* Meyen, *Tetraedron minimum* (Br.) Hansg. (Chlorophyta) и представителей отдела Cyanophyta *Anabaena flos-aquae* West, *Lyngbya limnetica*. Средние значения биомассы в данном районе увеличились вдвое – 12075 мг/м³. До 90% от общей биомассы фитопланктона принадлежало водорослям микрофракции, 7% – нанофракции, 3% – пикофракции. Максимальные средние значения pH были отмечены в конце мая (8.55), максимальная величина pH в это время была в районе пос. Петрушино (8.75). В середине мая величины pH была равна 8.37. Фосфаты были в минимуме в течение мая. С третьей декады апреля происходило снижение содержания нитратов, при этом в начале и в конце мая концентрация нитратов была минимальна (3–4 мкг/л), а в середине месяца был зарегистрирован пик 114 мкг/л. Значительными были концентрации ионов аммония в середине мая (47 мкг/л).

Биомасса фитопланктона в южной части залива была вдвое меньше, чем в северной прибрежной зоне – 5729 мг/м³. На данной акватории также доминировали по биомассе водоросли отделов Chlorophyta и Cyanophyta. Основу биомассы составляли виды *Planktothrix agardhii* (Gom.) Anag. & Kom. (Cyanophyta), *Oocystis borgei* Snow, *Dictyosphaerium pulchellum* Wood. (Chlorophyta). Субдоминирующее положение по биомассе занимали представители отдела Bacillariophyta: *Navicula ramosissima* (Ag.) Cl., *Chaetoceros* sp., *Cyclotella meneghiniana* Ktz. В связи с этим, доля микроводорослей в исследованном районе составила 81%, нано- – 15%, пико- – 4%.

В мае на акватории опресненной части Таганрогского залива отмечали интенсивное развитие потенциально опасных синезеленых водорослей, особенно на южном побережье в районе пос. Порт–Катон, где до 84% от общей биомассы микроводорослей принадлежало отделу Cyanophyta с основным представителем *P. agardhii*. В других районах залива синезеленым микроводорослям принадлежало 36–44% от общей биомассы.

В июне фитопланктонное сообщество было представлено отделами Cyanophyta, Bacillariophyta, Chlorophyta, Cryptophyta, Euglenophyta. Доминирующим по биомассе был отдел Cyanophyta. Средняя биомасса фитопланктона в северной прибрежной зоне Таганрогского залива была 5867 мг/м³. Основу биомассы составляли виды *Oscillatoria* sp., *Microcystis pulverea*. Доля микроводорослей на данной акватории составила 78%, нано- – 12%, пико- – 10%. Доминирование Cyanophyta по биомассе было отмечено не только среди водорослей микрофракции (им принадлежало от 49 до 90% от общей биомассы микроводорослей), но и мелкоклоточных синезеленых водорослей нано- и пикофракций, их биомасса составляла 54–73% от общей биомассы пико- и нанофитопланктона. Минимальные

средние значения активной реакции среды (рН) были зарегистрированы в середине июня (7.58), при этом минимальная величина рН наблюдалась в районе пос. Петрушино (6.95). Максимальные концентрации кремнекислоты и повышение содержания фосфатов наблюдались в середине июня. Фосфор общий был минимален в первой половине июня. Содержание ионов аммония было значительным в середине июня (42 мкг).

В южной прибрежной зоне залива биомасса фитопланктона, среднее значение которой – 5069 мг/м³, была сформирована в основном за счет видов *Oscillatoria amphibia* Ag., *Anabaena flos-aqua*, *Microcystis pulvereae* (Cyanophyta), *Surirella ovata* Kütz., *Navicula* sp (Bacillariophyta). Долевое участие водорослей разных фракций фитопланктона было следующим: доля микрофракции составила 69%, нано- –16%, пико- – 15%.

Представители токсичных и потенциально опасных синезеленых водорослей *Oscillatoria* sp., *O. amphibia*, *O. planctonica*, *Microcystis pulvereae*, *Anabaena flos-aqua*, *Lyngbya limnetica*, *L. contorta*, *Planktothrix agardhii*, *Aphanizomenon flos-aquae* Ralfs ex Bornet & Flahault, *Gomphosphaeria lacustris* Chodat, *Merismopedia minima* Beck, *M. tenuissima* Lemm. в общей биомассе фитопланктона составили от 40 до 77%.

В июле планктонный альгоценоз был представлен отделами Bacillariophyta, Dinophyta, Cyanophyta, Chlorophyta, Cryptophyta. В северной прибрежной зоне Таганрогского залива по биомассе доминировали водоросли отделов Cyanophyta и Chlorophyta. Средние значения биомассы составили 9616 мг/м³. Наибольшего развития, также как и в июне, достигали виды *Oscillatoria amphibia*, *Anabaena flos-aqua*, *Gomphosphaeria lacustris*, *Microcystis pulvereae*. Доля микрофракции на исследованной акватории составила 53%. Вдвое возросла доля нанофракции по сравнению с вкладом в общую биомассу в июне – 32%, доля пикофракции осталась на прежнем уровне – 15%. В конце июля величины рН была 8.35. Максимальные концентрации кремния наблюдались (и) в конце июля. В начале июля был отмечен спад фосфатов. Минимальные средние значения валового фосфора были определены в начале мая и начале июля (за счёт уменьшения доли взвешенного), максимум приходился на апрель и конец июля. В то же время содержание взвешенного фосфора было минимальным в конце марта и максимальным в конце июля. Значительное содержание нитратов наблюдалось в марте – апреле и в конце июля. Динамика изменения концентраций нитратов соответствовала динамике нитритов до начала июля. Затем в конце июля был зарегистрирован пик содержания нитратов (560 мкг/л), приблизительно равный их содержанию в апреле. Содержание нитритов и ионов аммония при этом было практически равно нулю.

Вклад отдела Cyanophyta в общую биомассу микрофитопланктона с теми же основными представителями, что и в июне, уменьшился до 45–48%. На том же уровне остается вклад в биомассу мелкоклеточных синезеленых водорослей – от 64 до 82%.

В августе фитопланктон Таганрогского залива был представлен отделами Bacillariophyta, Cyanophyta, Chlorophyta, Cryptophyta. Продолжали доминировать по биомассе водоросли отдела Cyanophyta, составляя 66% от общей биомассы микроводорослей. Биомасса фитопланктона на акватории южной зоны залива составила 8246 мг/м³. Увеличилась доля микрофракции до 89%, доля нанофракции резко сократилась до 2%, пикофракция составила 9%. Максимальные концентрации кремнекислоты были отмечены в середине июня, в конце июля и в конце августа. Фосфор общий был максимален в апреле и августе. С конца мая по конец августа (срок окончания наблюдений) изменения содержания валового фосфора и взвешенного фосфора синхронны.

В октябре вклад синезеленых водорослей в общую биомассу фитопланктона сократился до 21 %. Основными представителями были отмечены виды *Planktothrix agardhii*, *Gloeocapsa turgida* (Kütz.) Hollerb. Emend, *Synechocystis salina* Wisl., *Oscillatoria planctonica*. Отмечаемые изменения происходили из-за начала развития диатомовых водорослей с основными представителями рода *Navicula* Bory.

Выводы

Подтверждено, что для «цветения» фитопланктона необходимо наличие значительного количества биогенных элементов, но недостаточно назвать гидрохимические параметры и их величины, которые обеспечивают интенсивное развитие водорослей, так как к этому явлению приводит целый комплекс гидрохимических условий, различных внешних природных и антропогенных факторов, действующих во взаимосвязи, влияющих на фитопланктон и друг на друга. При прогнозе следует учитывать все эти факторы вместе (общее содержание биогенных элементов, и в первую очередь, минеральных соединений азота и фосфора, соотношение N:P, температуру воздуха и воды, реакцию среды, гидродинамические, климатические факторы и пр.).

В целом, применённый подход может быть использован для прогнозирования вредоносного «цветения» синезеленых водорослей в условиях прибрежной зоны опресненной части Таганрогского залива Азовского моря.

In this paper, an attempt was made to identify the hydro-chemical conditions of the environment, which are the prerequisite of "bloom" of algae in desalinated part of the Azov Sea – in the Taganrog Bay. Purpose: to investigate changes of taxonomic composition and quantitative indicators, as well as changes in the equity of various fractions of the phytoplankton biomass in it against the seasonal variability of hydrochemical characteristics of the coastal waters of the Taganrog Bay.

Гурский Ю.Н., Демин К.А.

(Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва, e-mail: yurgur@list.ru)

Особенности геохимии донных осадков Восточного Средиземноморья, море Леванта

Gursky Yu.N., Demin K.A.

(Lomonosov Moscow State University, Geological Faculty, Moscow)

Special features of geochemistry of bottom sediments of the Eastern Mediterranean, the Levant Sea

Среди внутриконтинентальных морей Средиземное море является крупнейшим. Оно чрезвычайно разнообразно как по контурам и строению окружающих берегов, так и по сложнейшему рельефу и тектоническому строению дна. При средних глубинах чуть более 1.5 км, его максимальные глубины зачастую превышают 5 и даже 5.1 км. Кроме того, море расположено на стыке гумидной и аридной субтропических зон, граница которых разделяет примерно пополам его восточную часть [1].

В тектоническом плане в Средиземном море выделяют западные и восточные котловины, имеющие существенные различия по возрасту и генезису. Еще одной важной его особенностью является наличие мощных толщ (1–3 км) эвапоритов, связанных с мессинским соляным кризисом [2]. В течение всего миоцена Восточное Средиземноморье подвергалось сжатию. В системе левантийских бассейнов это сопровождалось разломно–сдвиговыми нарушениями, проявлением солевого диапиризма и грязевого вулканизма, что нашло характерное отражение в литологии и геохимии осадков и иловых вод [3, 4].

На кафедре геохимии геологического ф-та МГУ изучение Средиземного моря было начато нами в 1973 г. [5] на НИС «Московский университет» (было несколько судов с таким названием). Работы по исследованию Средиземного моря в большинстве экспедиций проводились в содружестве с кафедрами морской геологии и геологии и геохимии горючих ископаемых [3–8]. Всего были проведены работы в 7 экспедициях на 167 станциях.

В 1988–1989 г. во II-м рейсе НИС «Московский университет» были проведены исследования на ст. 201–246 в море Леванта к ЮВ от о-ва Крит, в конусе выноса р. Нил и на континентальном склоне у Сицилии и Мальты. Были отобраны колонки донных отложений длиной до 6 м. По материалам этого рейса был изучен макросостав и часть микроэлементов 209 проб иловой и придонной воды на 33 станциях (рис. 1). Выполнены измерения рН и Eh в колонках донных отложений и придонной воде [3, 6–12].

Однако в те годы не удалось провести должное изучение химического состава самих донных осадков, по которым был собран большой, представительный и, зачастую, уникальный материал. Чтобы восполнить

этот недостаток, было поставлено и проведено настоящее исследование.

Цель работы связана с изучением химического состава осадков и выявлением закономерностей распределения и поведения широкого спектра элементов: Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Ni, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr в донных отложениях восточной части Средиземного моря (море Леванта).

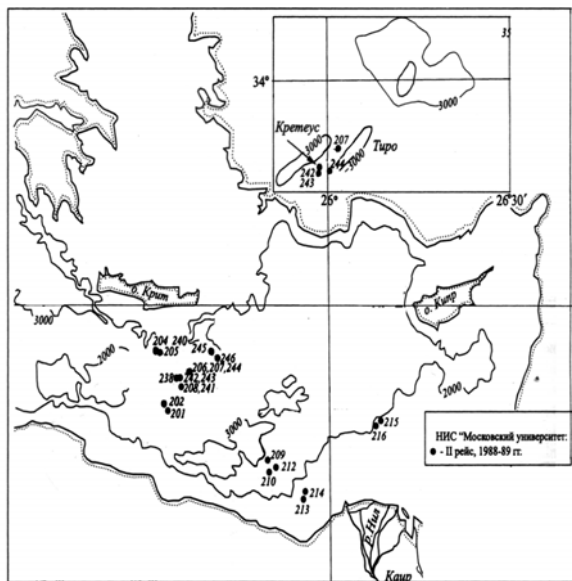


Рисунок 1. Схема расположения станций

Основные задачи были связаны с количественной оценкой накопления и распределения названных химических элементов в колонках донных отложений в пределах изученного региона и выявлением закономерностей их поведения под влиянием процессов седиментации (возрастной фактор), диагенеза и эпигенеза. Для этого были проведены подготовка наиболее представительных проб осадков и их анализ на приборе ЭД РФА РеСПЕКТ.

Дальнейшие задачи были связаны с изучением взаимосвязей изученных элементов, оценкой уровня корреляционных связей и выявлением причин, влияющих на поведение тех или иных элементов, или их совокупностей на основе факторного анализа и дендрограмм, наглядно иллюстрирующих групповую взаимосвязь элементов (рис. 2). Для решения этих задач был изучен состав 98 проб донных отложений из 13 колонок до глубины 5 м, выполнено более 2000 тысяч элементоопределений. Результат исследования обстоятельно изложен в магистерской работе одного из авторов [13]. Другой автор был её научным руководителем. В докладе представлена лишь краткая информация об итогах проведенного исследования (табл.).

В литологическом отношении был получен и исследовался весьма разнообразный материал. На Критском полигоне в Левантийской котловине преобладают коричневые и серые глинисто–карбонатные илы. На конусе выноса Нила большую роль приобретает терригенная составляющая: глинистые и алевроитово–глинистые илы с прослоями биогенных сапропелевых и сапропелево–глинистых илов. Цвет осадков от буровато–серого с глубиной в колонках приобретает серые, голубовато–серые оттенки, до черного в сапропелевых и гидротроилитовых прослоях.

По составу и суммарной минерализации иловых вод наблюдались большие отличия [11]. Наряду с нормальной, или близкой к нормальной $\Sigma M=38.5\text{--}41.5$ г/кг, встречались колонки с повышенной соленостью иловых вод. На ст. 208 от 42.6 г/кг (гор. 20–40 см) до 53.3 г/кг (180–203 см). На ст. 242 во впадине Кретеус ΣM возросла от 42.6 г/кг (гор. 0–7 см) до 112 г/кг (397–410 см). Впадина Тиро на ст. 244 уже полностью была заполнена рассолами: $\Sigma M=264.5$ г/кг (гор. 0–15) и 260.7 г/кг (513–520 см). Во впадине Кретеус под глинисто–карбонатными бурыми илами на глубине >90 см залежали сапропелево–диатомово–глинистые голубоватые илы с Eh= от –63 до –186 мВ и pH=7–7.3. Во впадине Тиро от 0 до 170 см залежали серые глинистые илы с солью и прослоями сапропеля, а глубже – серо-зеленые

Таблица. Данные для осадков из колонок с нормальной (левая графа) и высокой ΣM (правая графа)

Элемент	Средние		Минимальные		Максимальные	
Mg, %	6.13	5.51	1.25	2.00	11.21	9.12
Al, %	9.37	8.11	2.22	3.02	18.88	12.58
Si, %	25.77	19.61	9.58	11.00	48.59	45.54
P, %	0.62	0.55	0.25	0.01	0.85	0.74
S, %	0.11	0.23	0.03	0.03	0.50	0.55
Cl, %	1.33	3.91	0.32	0.41	6.19	12.95
K, %	1.34	1.27	0.61	0.57	2.29	1.98
Ca, %	19.67	16.79	4.95	8.09	32.55	24.32
Ti, %	0.56	0.44	0.01	0.06	1.13	0.74
Mn, %	0.76	0.09	0.02	0.01	14.49	0.42
Fe, %	4.85	4.00	1.65	0.81	10.05	6.12
Ni, ppm	57.20	80.42	5.27	15.59	194.43	142.2
Cu, ppm	36.87	47.78	0.10	0.10	127.74	277.0
Zn, ppm	42.39	36.23	12.76	10.42	86.19	59.94
As, ppm	8.49	6.67	0.10	0.10	52.94	20.39
Rb, ppm	40.96	36.52	13.26	13.21	81.7	61.74
Sr, ppm	573.89	447.0	163.14	112.5	2330.2	1025
Y, ppm	12.32	8.10	0.45	2.38	32.53	18.23
Zr, ppm	75.06	63.98	0.10	15.88	227.21	103.4

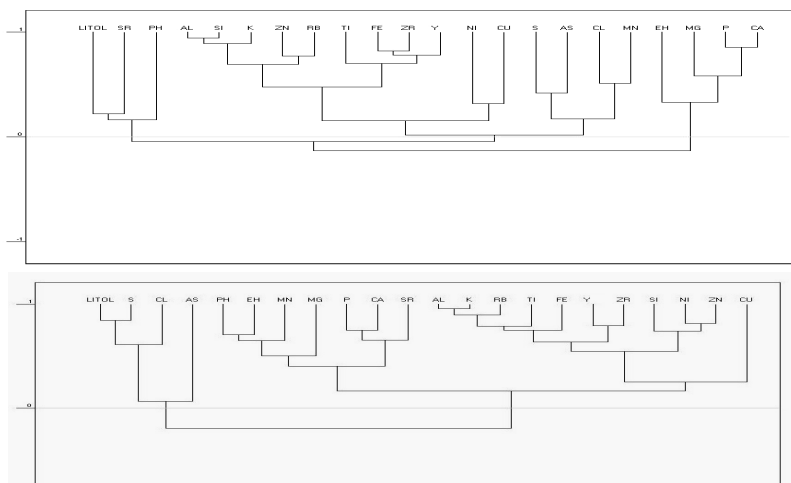


Рисунок 2. Дендрограммы взаимосвязей элементов по колонкам с нормальной (вверху) и повышенной соленостью (внизу)

глинисто–диатомово–сапропелевые микрослоистые увлажненные илы с $E_h = -162$ – -168 мВ и $pH = 6.2$ – 6.4 . Во всей колонке был запах сероводорода. В целом в изученных образцах величины E_h изменялись от $+595$ до -350 мВ.

При обобщении были выделены две группы колонок: 1) из осадков с нормальной или близкой к ней ΣM иловых вод; 2) из осадков с повышенной и высокой ΣM . В 1-й группе влияют седиментационно–диагенетические процессы, а во второй на них накладывается эпигенетическое воздействие, связанное с подтоком рассолов из нижележащих эвапоритов мессиния.

В 1-й группе главным был седиментогенный – алюмосиликатный фактор (37% Σ дисперсии), отражающий связь Si, Al, K и Rb. 2-й Fe–Ti фактор (14%), куда вошли и Zn, Zr, Y. 3-й фактор (9.5%) отражает диагенетическое накопление Mn в верхних слоях при миграции его из нижележащих слоев с пониженным E_h . В него вошли Mn, Cl, Eh, но с отрицательным знаком.

Во 2-й группе колонок на первое место вышел фактор с 48% суммарной дисперсии. Главную роль в нем играет Cl, отражающий влияние рассолов. Элементы, генетически связанные с алюмосиликатами и железом: Si, Al, K, Ni, Ti, Fe также вошли в этот фактор, но с отрицательным знаком. 2-й фактор (16% дисперсии), отражает влияние литологии и S сульфидов. 3-й фактор объединил карбонатно–биогенные элементы: Ca, Mg, P.

Сопоставление полученных результатов с литературными данными других исследователей Средиземного моря показали удовлетворительную сходимость с учетом региональных и литологических особенностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шимкус К.М. Осадкообразование Средиземного моря в позднечетвертичное время. М.: Наука, 1981. 240 с.
2. Живаго А.В. Проявление соляной тектоники в поверхностных слоях донных отложений Средиземного моря. М.: Наука, 1994. 61 с.
3. Конюхов А.И., Гурский Ю.Н., Бурлин Ю.К. и др. Новые данные о геологии и геохимии глубоководных депрессий Средиземноморского вала // Вестник Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 1990. №. 3. С. 20–28.
4. Конюхов А.И., Гурский Ю.Н. Подводные грязевые вулканы в зоне столкновения Африканской плиты с Эгейской вулканической дугой // Доклады РАН. Геология. 1993. Т. 333. №. 3. С. 344–347.
5. Куприн П.Н., Щербаков Ф.А., Гурский Ю.Н. Исследование современных осадков в средиземноморском рейсе НИС "Московский университет" // Бюлл. М. об-ва исп. природы. Отд. геол. 1974. Т. 49. №. 6. С. 131–132.
6. Гурский Ю.Н., Конюхов А.И., Бурлин Ю.К. Сероводородсодержащие рассолы и высокоминерализованные иловые воды во впадинах Средиземного моря // Доклады АН СССР. 1990 Т. 312. № 1. С. 201–205.
7. Бурлин Ю.К., Гайнанов А.Г., Гурский Ю.Н. и др. Исследования ученых Московского университета в Мировом океане // Вестник Моск. ун-та. Серия 4. Геол. 1998. № 3. С. 12–17.
8. Горшкова О.М., Гурский Ю.Н., Конюхов А.И. Коллоидные формы органического вещества в морских, иловых водах и рассолах Средиземного моря // Геохимия, 1996, №. 10. С. 976–984.
9. Гурский Ю.Н. Химический состав и происхождение высокоминерализованных иловых вод и рассолов восточного Средиземноморья // Океанология. 1991. Т. 31. Вып. 3. С. 421–429.
10. Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Том 1. Методы изучения и процессы формирования химического состава иловых вод в отложениях Черного, Азовского, Каспийского, Белого, Балтийского морей. М. ГЕОС. 2003. 332 с.
11. Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Том 2. Иловые воды Красного и Средиземного морей. Зоны эстуариев. Закономерности формирования и классификация вод литогидросферы. М. ГЕОС. 2007. 450 с.
12. Демин К.А. Геохимические особенности донных осадков восточной части Средиземного моря, море Леванта. Магистерская работа. Рукопись. Геологический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова. М. 2013. 81 с.

The deep sea sediments from Columns selected in 1989 during the II voyage NIS "Moscow University" were studied (18 elements were determined in 98 samples). Earlier in them were in detail studied the chemical composition of interstitial waters [of 11]. The factor analysis of the obtained results was performed.

Демина Л.Л., Оськина Н.С., Дмитренко О.Б.

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

Роль карбонатной биоминерализации в накоплении микроэлементов в донных осадках

Demina L.L., Oskina N.S., Dmitrenko O.B.

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

Contribution of carbonate biominerals into the trace metals' accumulation in bottom sediments

В глубоководных частях океана карбонатные донные отложения имеют биогенное происхождение и составляют в среднем около 50% от площади Мирового океана [1]. Биогенные донные осадки Атлантического океана сложены планктонными и бентосными фораминиферами, кокколитофоридами, и в меньшей степени птероподами [2]. Карбонатные раковинки кокколитофорид – фитопланктонных организмов с наноразмерностью – сложены кальцитом, так же, как и створки зоопланктонных фораминифер и раковины *Bivalvia*. Зоопланктонные птероподы, в отличие от фораминифер, имеют преимущественно арагонитовый скелет. Судя по имеющейся литературе, микроэлементный состав биогенной карбонатной составляющей (планктонные и бентосные фораминиферы, кокколитофориды, птероподы) изучен недостаточно: встречаются данные по небольшому числу микроэлементов для отдельных групп кальцифицирующих организмов.

В течение последних нескольких лет авторами были проведены исследования микроэлементного состава карбонатных биоминералов, представленных группами кальцифицирующих организмов, как планктонных (фораминиферы, кокколитофориды, птероподы), так и бентосных (моллюски *Bivalvia*). В данном сообщении сделана оценка роли карбонатных биоминералов в осадконакоплении ряда микроэлементов (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb) в разных обстановках седиментации. Биосообщества двусторчатых моллюсков, которые являются наиболее массовым представителем донной фауны шельфовых областей океана, были изучены на примере Белого, Карского и Черного морей. Планктонные фораминиферы рода *Globigerina*, *Globorotalia*, *Globigerinoides*, *Orbulina* и др., а также птероподы и кокколитофориды были выделены из толщи верхне–плейстоценово–голоценовых донных осадков центральной части Атлантического океана, отобранных во время экспедиций Института океанологии им. П.П. Ширшова в прошлые годы на глубинах до 4380 м в продуктивной тепловодной зоне биогенного карбонатонакопления.

Планктонные фораминиферы, птероподы изучались с помощью светового микроскопа Leica, а также сканирующей электронной

микроскопии (СЭМ) SEM CamScan MV2300 с встроенной энерго-дисперсионной приставкой INCA Energy 200 (ГИН РАН), кокколитофориды – методом СЭМ WILD M3C, JSM-U3 с увеличением 6000–10000 раз. Эти наблюдения выявили различную степень сохранности микрофоссилий, в некоторых случаях – с признаками переотложения и растворения раковин (рис. 1).

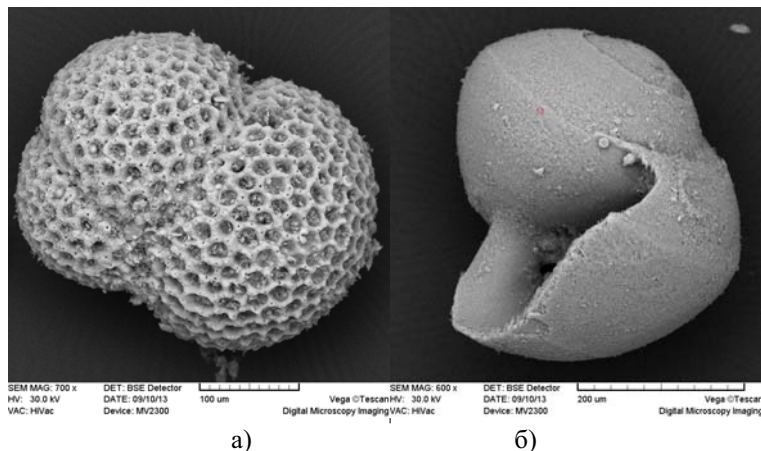


Рисунок 1. Снимки СЭМ планктонных организмов: раковина фораминиферы (а) и птероподы (б).

Определение содержания микроэлементов выполнено методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) в пламенном и электротермическом вариантах, а также масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) [3–6]. Анализ микроэлементного состава карбонатных раковин двусторчатых моллюсков на примере наиболее массовых представителей – мидий *Mytilus spp.* (Черного, Белого и Карского морей) с учетом весовой доли карбонатных раковин и мягких тканей показал, что Mn и Ni практически полностью (в среднем на 97%), а Fe, Pb, Cr, As, Se, Cd на 60–80% сосредоточены в карбонатной раковине. Практически поровну (44–55%) между раковинами и мягкими тканями распределена масса Zn, Hg и Co, в то время как преимущественно с мягкими тканями связаны лишь Ag и Cd. Выявлено влияние стадии онтогенеза моллюсков (с длиной раковин от 20 до 72 мм) на накопление в раковинах железа, свинца, кадмия, хрома и меди.

Планктонные фораминиферы (фракция >0,1 см) отобраны из колонки (длиной 400 см) глубоководных голоценово–верхнеплейстоценовых донных осадков со станции 859 НИС «Профессор Штокман», расположенной на восточном склоне Срединно–Атлантического хребта (8°39' ю.ш., 4°44.40' з.д., глубина 4380 м). Литологический и фораминиферовый анализы, а

также результаты радиуглеродных датировок (8 датировок, выполненных в ИО РАН В.М. Купцовым), свидетельствуют о сложной обстановке осадконакопления: турбидитные потоки, переотложение слоев. Возраст изученных осадков – от 6 тыс. лет в толще 0–20 см до 25 тыс. лет на гор.280 см, реконструированные палеотемпературы колеблются в диапазоне от 21.5 до 28.5°C [7]. Верхняя 50-см толща осадков сложена крупным алевритом, в то время как в остальной части колонки отмечается чередование мелкоалевритовых и алеврито-пелитовых слоев от светло-серого до коричневого цвета. На нижних горизонтах колонки (>350 см) СЭМ показала плохую сохранность раковин планктонных фораминифер, что говорит об их частичном растворении, обусловленном близостью глубины станции к критической глубине карбоната накопления в этом районе (около 4800м).

Результаты анализа общего содержания микроэлементов, включающее карбонатный скелет и адсорбированную фракцию, показали следующее. На протяжении голоцена–верхнего плейстоцена вариабельность содержания Fe и Mn, а также каждого из микроэлементов лежит в пределах одного порядка величин (рис. 2). Отмечается синхронное изменение содержания Fe и Mn по колонке ст. 859, очевидно вследствие общности их геохимического поведения, которое обуславливает характер распределения остальных микроэлементов – Co, Ni, Cu, Cd и Pb, за исключением Cr и As (рис. 2). Очевидно, это связано с адсорбцией микроэлементов на Fe–Mn аморфных

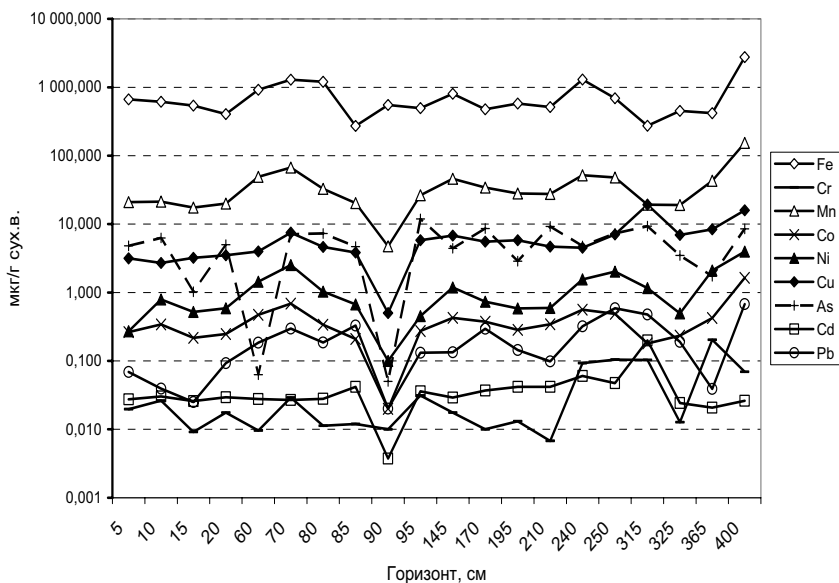


Рисунок 2. Распределение микроэлементов в планктонных фораминиферах (фракция >0,1 см), ст. 859 (8°39' ю.ш., 4°44,40' з.д., глубина 4380 м).

гидроксидах, образующихся на поверхности раковин фораминифер при диагенетических процессах в донных осадках. В отличие от Co, Ni, Cu, Cd и Pb, вариабельность содержания Cr и As по колонке значительно больше (1,5–2 порядков величин), причем прослеживается более сложная их изменчивость (рис.2). Возможно, это обусловлено их поливалентностью (в отличие от двухвалентных металлов). В целом по колонке геохимическое поведение микроэлементов отражает чередование условий нормальной седиментации с условиями переотложения и частичного растворения раковин, неоднократно меняющихся на протяжении голоцена и ледникового плейстоцена за последние 25 тыс. лет.

Микроэлементы в колонке кокколитофоридового ила на ст. 2436, расположенной на северном склоне возвышенности Риу-Гранди, проявляют синхронное распределение, аналогично таковому в фораминиферах (рис. 3). Однако известковый нанопланктон характеризуется значительно большим накоплением каждого из микроэлементов по сравнению с фораминиферами (до 10–15 раз). Причиной этому, очевидно, служит его более высокая адсорбционная способность, обусловленная большей удельной поверхностью мельчайших (3–5 μm) створок кокколитофорид.

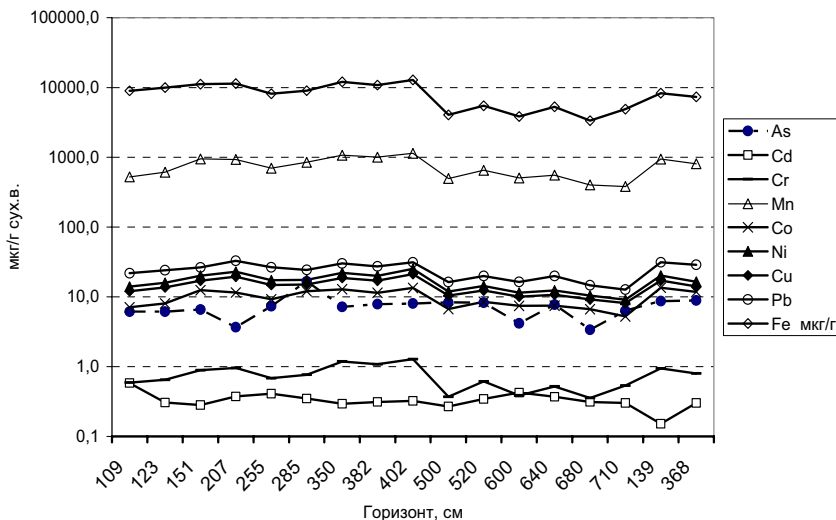


Рисунок 3. Распределение микроэлементов в кокколитофоридовых донных осадках ст. 2436 (25°51.6' ю.ш., 34°01.40' з.д., глубина 3800 м)

Соотношение вклада чистой биоминерализации (карбонатные скелеты) и адсорбированного комплекса оценивается в соответствии с протоколом Э. Бойля [8]. Количественная оценка вклада раковин фораминифер в микроэлементный состав глубоководных осадков Атлантики строится на

основании соотношения их численности и средней массы организма в пересчете на грамм сухого осадка.

Авторы выражают благодарность проф., д.г.–м.н. И.А.Мурдмаа за предоставление проб донных осадков ст. 2436, а также А.С.Филиппова – за измерения методом ИСП–МС.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 11–05–01118а; гранта ведущих научных школ НШ–618.2012.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бараш М.С. Геоморфология и геологическое строение дна Атлантического океана // Атлантический океан. М.: Мысль, 1977, С.87–171
2. Лисицын А.П. Процессы океанской седиментации. М.: Наука. 1978. 392 с.
3. Габлина И.Ф., Демина Л.Л., Дмитренко О.Б. и др. Состав и вторичные изменения микрофоссилий в осадках гидротермального поля Ашадзе–1 (тропическая зона Срединно–Атлантического хребта) // Океанология. 2011. Т. 51. № 3. С. 505–520.
4. Демина Л.Л., Оськина Н.С. Микроэлементы в процессах карбонатной минерализации в океане (на примере сообществ фораминифер Атлантического океана). // Материалы XIX Международной науч. конфер. (Школы) по морской геологии. М.: ГЕОС, 2011. Т. IV. С. 33–37.
5. Demina L.L., Oskina N.S., Gablina I.F. Elemental Composition of the Foraminiferal Tests in the Atlantic Ocean // Proceedings of the Sixth International Conference “Environmental Micropaleontology, Microbiology and Meiobenthology”. September 19–22, 2011. Moscow. 2011. P. 79–82.
6. Демина Л.Л., Оськина Н.С. Роль карбонатной биоминерализации в геохимии микроэлементов на ранних стадиях океанского осадкообразования. // Материалы Всероссийского литологического совещания, посвященного 110–летию со дня рождения Л.Б. Рухина. Санкт–Петербург, 25–29 сентября 2012 г. Изд–во С.Пб. ГУ, 2012. Т.2. С. 14–16.
7. Оськина Н.С. Палеоокеанология Атлантического океана в неоген–четвертичное время. Дисс. на соискание ученой степени кандидата геол.–мин. наук. М. ИО РАН, 1987.
8. Boyle E.A. Manganese carbonate overgrowths on foraminiferal tests. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1983. V. 47. P. 1815–1819.

New data on the trace metal composition of the major calcifying organism's contribution into the bottom sediments of the Atlantic Ocean are shown. Type of Fe, Mn, Co, Cd, Cu, Ni and Pb distribution in planktonic foraminifera, pteropoda and coccolite tests along the sediment core reflects the geochemical conditions of sediment formation.

Денисов В.И.

(Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, e-mail:

DenisovGeo@yandex.ru)

Сравнительные данные микроэлементного состава фазеолины и мидий в районе Керченского предпроливья Черного моря

Denisov V.I.

(Southern Federal University, Rostov-on-Don)

Comparative data of the microelement composition of phaseolin and mussels in Kerch pre-straight zone of the Black Sea

В работе приводятся результаты сравнения в концентрировании некоторых микроэлементов (Mn, Zn, V, Cu, Ni, Cr, Pb, Hg) мидиями (*Mytilus galloprovincialis* Lam.) и фазеолиной фасолевидной (*Modiolus phaseolinus*) различных размерных групп моллюсков в районе Керченского предпроливья Черного моря.

Отбор проб мидий и фазеолины проводился в результате бентосных съемок дночерпателем «Океан – 25» в диапазоне глубин 10–150 метров в районе Феодосия – Анапа в зоне шельфа Черного моря в нескольких экспедициях 1989–2010 гг. Подготовка моллюсков к анализу на содержание металлов, метод аналитических исследований и точность определения подробно описаны в работах [1–3].

Мягкие ткани и раковины мидий с возрастом накапливают микроэлементы неравномерно, что зависит от физиологических потребностей, условий питания и характеристик окружающей среды. В телах мидий концентрация практически всех химических элементов в 2–5 раз выше, чем в створках.

Максимальное содержание ванадия 21–23 мкг/г также отмечается в размерных группах от 31 до 60 мм с последующим снижением при увеличении роста мидии.

Максимум концентраций никеля отмечены в размерных группах 41–70 мм и составляют 12–13 мкг/г. Хром в мягких тканях имеет практически линейный характер роста от размера моллюсков от 10 до 22 мкг/г.

Среднее содержание меди в телах моллюсков района Керченского предпроливья составляет 14.3 мкг/г, в створках – 5.6 мкг/г. При этом, диапазон колебаний концентраций меди в створках невелик, отмечается весьма близкое содержание меди во всех возрастных группах с незначительным повышением у мидий 22–30 мм, 51–60 мм и более 71 мм.

Максимальные содержания свинца в мягких тканях мидий отмечаются в трех размерных группах: 31–40, 41–50, 51–60 и 61–70 мм. Содержание свинца изменяется в телах в пределах 1.6–4.0 мкг/г сухого веса. Общий вид кривой напоминает плавную «куполообразную» кривую. У мидий малых

размеров и крупных моллюсках содержание свинца наименьшее – 1.6–2.0 мкг/г. В раковинах мидий отмечены пики концентраций в размерных группах: 22–30, 51–60 и 71–80 мм. Диапазон изменений содержания свинца находится в пределах 3.2–5.6 мкг/г.

Содержание цинка в мягких тканях мидий примерно в 5–6 раз больше, чем меди. Его изменение по возрастным группам в общем виде плавно возрастает с максимумом (97.4 мкг/г) в группе 51–60 мм. Однако для старых моллюсков его биологическая значимость падает. Максимальные концентрации отмечаются в половозрелых мидиях (31–65 мм) и составляют порядка 86–97 мкг/г.

Концентрация ртути в мягких тканях имеет устойчивую тенденцию к росту с увеличением размера мидии от 0.004 до 0.07 мкг/г. Мидия, увеличиваясь в размере в три раза, концентрирует ртуть более чем на порядок.

Мидия с возрастом увеличивает степень накопления некоторых металлов, однако содержание свинца, ванадия, меди, цинка снижается. Напротив, концентрации марганца и ртути имеют устойчивую тенденцию к росту с увеличением размера мидии. Наибольшие концентрации свинца, ванадия, меди, марганца, цинка отмечаются в телах мидий размерной группы 51–60 мм, что соответствует возрасту 2–2.5 года.

Ракушки моллюсков накапливают металлы в 2–5 раз меньше, чем мягкие тела. Исключением является свинец, содержание которого примерно на 50% выше в створках мидий. Максимум его содержания в створках отмечается в размерной группе 22–30, 51–60 и 71–76 мм и составляет соответственно 4.8, 5.6 и 5.0 мкг/г сухого веса. Содержание ванадия, марганца и ртути в скелетных частях мидий имеет четкую тенденцию роста с увеличением размера (возраста) мидий. Содержание меди в створках мидий имеет тенденцию к увеличению 5.2 до 6 мкг/г с возрастом моллюсков.

Содержание микроэлементов в мягких тканях и створках фазеолыны получено для трех размерных групп (табл. 1.). Концентрации всех 8 микроэлементов с возрастом фазеолыны (с размером моллюска) увеличиваются как в мягких тканях, так и в створках. Увеличение содержаний микроэлементов с ростом фазеолыны говорит как об устойчивости физиологической значимости, так и о постоянстве поступления химических соединений на глубину 60–110 метров, например, свинца и ртути.

В карбонатных тканях моллюсков среднее содержание свинца выше (4.5 мкг/г), чем в мягких тканях (3.07 мкг/г). Максимум его содержания в створках отмечается в размерной группе 22–30, 51–60 и 71–76 мм и составляет соответственно 4,8, 5,6 и 5,0 мкг/г сухого веса.

Содержание меди в створках мидий имеет максимальные значения в размерных группах 22–30 мм, 51–60 мм и 71–80 мм, составляя соответственно 5.7, 5.6 до 6 мкг/г. Меди в мягких тканях содержится в 2.5

раза больше, чем в створках. Содержание ртути в скелетных частях мидий имеет четкую тенденцию роста с увеличением размера (возраста) мидий.

Таблица 1. Содержание микроэлементов в мягких тканях и створках фазеолины, Керченское предпроливье, мкг/г сухого веса (собственные данные)

Размерная группа, мм	К-во, шт.	Mn		Ni		V		Cr	
		мятк. ткани	ств.	мятк. ткани	ств.	мятк. ткани	ств.	мятк. ткани	ств.
05–10	22	520	440	7.8	3.2	12.5	4.2	18.9	5.5
11–20	28	544	450	8.6	3.5	14.8	5.3	22.4	6.8
21–25	20	621	498	12.3	4.6	22.3	7.6	34.6	9.3
Среднее	70	561.7	462.7	9.6	3.8	16.5	5.7	25.3	7.2

Окончание таблицы 1.

Размерная группа, мм	К-во, шт.	Cu		Pb		Zn		Hg	
		мятк. ткани	ств.	мятк. ткани	ств.	мятк. ткани	ств.	мятк. ткани	ств.
05–10	22	12.5	3.5	1.8	2.4	118	56	0.0019	0.0011
11–20	28	16.3	4.6	2.2	3.5	132	68	0.0029	0.0015
21–25	20	19.5	7.3	3.3	4.5	145	77	0.0033	0.0022
Среднее	70	16.1	5.1	2.4	3.5	131.7	67.0	0.0027	0.0016

Таблица 2. Сравнительные содержания микроэлементов в мягких тканях и створках мидий и фазеолины Керченского предпроливья, мкг/г сухого веса, осредненные значения (собственные данные)

Вид бентоса	Mn		Ni		
	Мягкие ткани	Створки	Мягкие ткани/ створки	Мягкие ткани	Створки
Мидии	304	241	1.26	11.2	3.7
Фазеолина	561.7	462.7	1.21	9.6	3.8
Мидия/Фазеолина	0.54	0.52		1.17	0.98

Продолжение таблицы 2.

Вид бентоса	V			Cr		
	Мягкие ткани	Створки	Мягкие ткани/ створки	Мягкие ткани	Створки	Мягкие ткани/ створки
Мидии	19.2	5.1	3.76	16.9	4.3	3.93
Фазеолина	16.5	5.7	2.90	25.3	7.2	3.51
Мидия/Фазеолина	1.16	0.89		0.67	0.60	

Продолжение таблицы 2.

Вид бентоса	Cu			Pb		
	Мягкие ткани	Створки	Мягкие ткани/ створки	Мягкие ткани	Створки	Мягкие ткани/ створки
Мидии	14.3	5.6	2.55	3.1	4.5	0.69
фазеолина	16.1	5.1	3.14	2.4	3.5	0.70
Мидия/Фазеолина	0.89	1.09		1.27	1.30	

Окончание таблицы 2.

Вид бентоса	Zn			Hg		
	Мягкие ткани	Створки	Мягкие ткани/ створки	Мягкие ткани	Створки	Мягкие ткани/ створки
Мидии	76.6	–		0.0326	0.0086	3.79
фазеолина	131.7	67	1.97	0.0027	0.0016	1.69
Мидия/Фазеолина	0.58			12.07	5.38	

Ряды абсолютных величин накопления микроэлементов мидией и фазеолиной исследованных химических элементов выглядят следующим образом:

для мягких тканей мидий: $Mn > Zn > V > Cr > Cu > Ni > Pb > Hg$;

для створок мидий: $Mn > Cu > V > Pb > Cr > Ni > Hg$;

для мягких тканей фазеолины: $Mn > Zn > Cr > V > Ni > Cu > Pb > Hg$;

для раковин фазеолины: $Mn > Zn > Cr > V > Ni > Cu > Pb > Hg$;

Биологическое концентрирование марганца мягкими тканями фазеолины на 54% выше и створками на 52% выше, чем у мидий. Биоассимиляция никеля и ванадия мягкими тканями фазеолины, примерно, на 16–17% ниже, а створками на 2–11% выше, чем у мидий. Концентрирование хрома у фазеолины выше, в сравнении с мидией: для тел – на 67, для ракушек – на 60%. Концентрации меди для обоих видов бентоса достаточно близкие.

Немного выше степень концентрирования мягкими тканями фазеолины. Концентрация свинца в мидиях больше, чем в фазеолине, примерно, на 30%. Содержание цинка в мягких тканях фазеолины практически вдвое больше, чем в мидиях. Ртуть накапливается мягкими тканями мидий в 12 раз больше, чем фазеолиной, ракушечный материал мидий концентрирует ртуть в 5.5 раз больше, в сравнении с фазеолиной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов В.И., Черноусов С.Я. Тяжелые металлы в мидиях восточного побережья Черного моря // Геология морей и океанов: Материалы XIX Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. (Москва, 14–18 ноября 2011 г.). Т. IV. М.: ГЕОС, 2011. С. 43–47.
2. <http://www.geokhi.ru>
3. Морозов Н.П., Петухов С.А. Микроэлементы в промысловой ихтиофауне Мирового океана. М.: Агропромиздат, 1986. 160 с.
4. Морозов Н.П., Сторожук Н.Г., Павлова Е.С. Различные аспекты изменчивости микроэлементного состава культивируемых, скаловых и иловых мидий Черного моря // Водная токсикология и оптимизация биопродукционных процессов в аквакультуре. М.: ВНИРО. 1988. С. 58–75.
5. Патин С.А., Морозов Н.П. Микроэлементы в морских экосистемах. М.: Лег. и пищ. Промышленность. 1981. 152 с.

The article presents quantitative data of microelement concentration (Mn, Ni, V, Cr, Cu, Pb, Hg) in the soft tissues and shells of mussels (*Mytilus galloprovincialis* Lam.) and bean-shaped phaseolin (*Modiolus phaseolinus*) gathered at the Black Sea shelf from Feodosiya to Anapa zones. The analysis of microelement concentration in different size-groups was conducted and was followed by the comparative analysis of concentration volumes.

Денисов В.И.

Микроэлементный состав мидий, собранных с различных субстратов крепления и разных типов донных отложений кавказского побережья Черного моря

(Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, e-mail:

DenisovGeo@yandex.ru)

Denisov V.I.

(Southern Federal University, Rostov-on-Don)

Microelement composition of mussels of various attachment backgrounds and bottom materials at the Caucasian area of the Black Sea shore

В работе проведено сравнение концентрирования некоторых микроэлементов (Pb, V, Ni, Cr, Cu, Zn, Mn) мидиями различных участков восточного шельфа от Анапы до Адлера (Имеретинская бухта) в зависимости от субстрата крепления мидий. Мидии были собраны с железных свай, бетонных опор и блоков, с природных камней (песчаник, аргиллит, мергель) и с мидийной плантации (мидийного носителя) из прибрежного биотопа с малых глубин 0.5–4 м. Подготовка и разделение мягких тканей и ракушек выполнено по методике, разработанной в Институте Геохимии и аналитической химии РАН им. В.И.Вернадского [1].

Распределение концентраций микроэлементов в мягких тканях мидий значительно зависит от субстрата крепления [2, 3]. Разница в концентрациях для отдельных моллюсков может достигать в 3–4 раза. Наибольшие концентрации практически всех микроэлементов отмечаются на железных сваях и бетонных опорах, блоках, волнорезах. Мидии, которые крепятся на природных камнях, а также мидии, выращиваемые на плантациях являются самыми чистыми с точки зрения концентрирования химических элементов (табл. 1, рис. 1–3).

Мидия разных районов шельфа имеет существенные различия в концентрациях тяжелых металлов, что указывает не только на геохимические различия провинций и на антропогенное воздействие. Максимальные концентрации биологически связанных элементов в мягких тканях моллюсков (Pb, V, Ni, Cu, Mn), как правило, имеют пространственное расположение в районе Адлера (довольно крупный промышленный город), в районе Туапсе (портовый комплекс), либо в устье р. Пшады. Исключением является поведение цинка. Его содержание в телах моллюсков возрастает с юга на север, достигая наибольших значений в районе мыса Утриш. Такое распределение микроэлементов в мидиях отражает интегральную степень техногенного воздействия промышленных и портовых объектов на водное пространство восточного шельфа моря [4].

Концентрация металлов в мягких тканях моллюсков тесно связана с

литологическим типом донных отложений и содержанием в них химических элементов. Максимальные значения микроэлементов отмечены у особей, живущих на глинистых и глинисто-карбонатных илах, минимальные – на песчаных отложениях [5, 6]. Это подтверждается и нашими результатами.

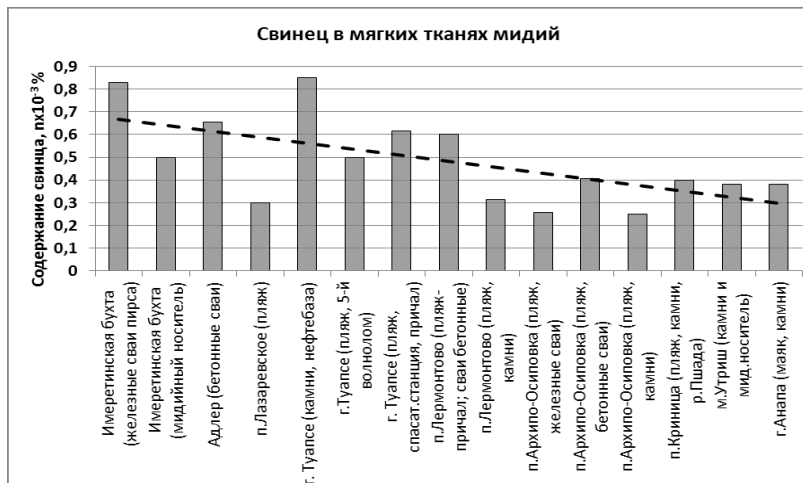


Рисунок 1. Содержание свинца в мягких тканях мидий, собранных с различных объектов пляжей района г. Анапа – г. Адлер, 2008–2010 гг. (собственные данные)

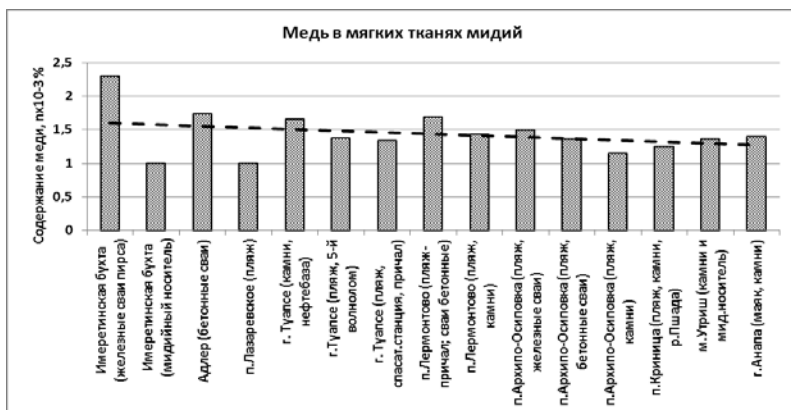


Рисунок 2. Содержание меди в мягких тканях мидий, собранных с различных объектов пляжей района г. Анапа – г. Адлер, 2008–2010 гг. (собственные данные)



Рисунок 3. Содержание цинка в мягких тканях мидий, собранных с различных объектов пляжей района г. Анапа – г. Адлер, 2008–2010 гг. (собственные данные)

Таблица 1. Среднее содержание некоторых микроэлементов в мягких тканях мидий, собранных с различных субстратов крепления (г. Анапа – г. Адлер, 2008–2010 гг.), % сухого веса (собственные данные)

Субстрат	$10^{-2} \%$	$10^{-3} \%$					
	Mn	Ni	Cr	V	Cu	Zn	Pb
Железные сваи	5.06	1.18	2.05	4.48	1.90	10.89	0.54
Бетонные сваи	5.60	1.36	2.25	4.10	1.50	9.55	0.56
Природный субстрат (камни)	5.20	1.20	1.64	3.71	1.31	7.91	0.42
Мидийная плантация	4.91	1.14	1.41	3.05	1.18	10.09	0.44

Анализируя концентрации химических элементов в мягких тканях мидий в зависимости от субстрата крепления и типа донных осадков для черноморской мидии можно выявить некоторые особенности.

В ряду уменьшения содержания микроэлементов в тканях мидий по субстратам крепления расположены: бетон → железо → камни → мидийные плантации. По осадкам: мидиевый ил → заиленный ракушечник → песок.

Безусловным фактором является антропогенное влияние в различных участках шельфа, что приводит к существенной изменчивости абсолютных величин концентраций металлов в биологических объектах.

Таблица 2. Среднее содержание некоторых микроэлементов в мягких тканях мидий, собранных с различных типов донных осадков (Керченское предпроливье, 1989–1990 гг.), % сухого веса (собственные данные)

Тип донных (диапазон глубин)	10 ⁻² %	10 ⁻³ %					
	Mn	Ni	Cr	V	Cu	Zn	Pb
Песок с ракушей (10–27 м)	2.88	1.03	1.40	1.69	1.38	7.64	0.24
Ракуша с детритным песком и илом (28–37 м)	2.85	1.16	1.58	1.85	1.50	10.51	0.30
Ил с примесью битой ракуши (40–50 м)	3.08	1.21	1.64	2.22	1.49	8.41	0.41

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://www.geokhi.ru>
2. Христофорова Н.К. Биоиндикация и мониторинг загрязнения морских вод тяжелыми металлами. Л.: Наука, 1989. 192 с.
3. Морозов Н.П., Сторожук Н.Г., Павлова Е.С. Различные аспекты изменчивости микроэлементного состава культивируемых, скаловых и иловых мидий Черного моря // Водная токсикология и оптимизация биопродукционных процессов в аквакультуре. М.: ВНИРО. 1988. С. 58–75.
4. Денисов В.И., Черноусов С.Я. Тяжелые металлы в мидиях восточного побережья Черного моря // Геология морей и океанов: Материалы XIX Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. (Москва, 14–18 ноября 2011 г.). Т. IV. М.: ГЕОС, 2011. С. 43–47.
5. Патин С.А., Морозов Н.П. Микроэлементы в морских экосистемах. М.: Лег. и пищ. Промышленность, 1981. 152 с.
6. Морозов Н.П., Петухов С.А. Микроэлементы в промысловой ихтиофауне Мирового океана. М.: Агропромиздат, 1986. 160 с.

The article provides the analysis of certain microelement concentrations (Mn, Ni, Cr, V, Cu, Zn, Pb) in soft tissues of mussels at Russian coastal area of the eastern Black Sea shore from Kerch pre-straight zone to the city of Adler. The mussels were extracted from such attachment backgrounds as iron piles, concrete frames, stones of natural origin, the mussel plantations and, besides, from a variety of bottom materials, such as, sand, silt-covered shelly ground and mytilus ooze within the range of 10 to 50 meters. According to the concentration the elements in the tissues of mussels are descending in the following way: concrete → iron → stones → mussel plantations. According to the bottom material the succession is: mytilus ooze → silt-covered shelly ground → sand.

Доманов М.М.

(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва;

e-mail: domanov@ocean.ru)

Аккумуляция радия и тория ксенофиофорами в донных осадках Тихого океана

Domanov M.M.

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

Radium and thorium accumulation by xenophyophore in the bottom sediments of the Pacific Ocean

Прижизненное накопление радионуклидов морской биотой играет важную, если не главную роль в извлечении естественных радиоактивных изотопов из морской воды и концентрировании их в детрите и других органических остатках морских организмов [1–6]. Непосредственно на дне океана в этом процессе участвуют бентосные организмы, в частности простейшие организмы бентосного сообщества (ксенофиофории). Ксенофиофории способны концентрировать в своей цитоплазме и раковине тяжелые элементы (Ba, Sr, Zn, Cu, Pb) и естественные радионуклиды U, Th, Ra, а также дочерние продукты распада [7–10]. Радиационный фон в зонах скопления таких организмов повышен за счёт аккумуляции радия, урана и тория. Исследования экологических и генетических последствий влияния этого явления на экосистему океана и эволюционные процессы практически только начинаются

Исследования выполнены в северо–восточной части Тихого океана и в юго–западной области Тихого океана к северу от Новой Зеландии. Район исследований в северо–восточной части Тихого океана расположен в ядре антициклонического субширотного круговорота течений в области минимальной биопродуктивности вод и скорости седиментации ($<1\text{ мм}/1000\text{ лет}$). Донные осадки представлены эвпелагическими глинами в северной части и кремнисто–глинистыми радиоляриевыми илами в южной [11, 12]. Для этого района характерно поступление ^{226}Ra из осадков в придонную воду [13]. Концентрация ^{226}Ra в поровых водах осадков составляет $0.041 \pm 0.003\text{ Бк/л}$, что на 2 порядка больше чем в придонной воде [13]. В глубоководных осадках среднее значение концентрации ^{238}U и ^{232}Th равны $4.9 - 8\text{ г/т}$ и $7,7\text{ г/т}$ соответственно. [4, 14]. Концентрация ^{226}Ra в донных осадках провинции Клариян–Клиппертон непосредственно в районе исследований $16.72 - 21.4 \cdot 10^{-12}\text{ г/г}$ [11]. Для исследования использованы хранящиеся в Институте океанологии им. П.П.Ширшова коллекции бентосных проб

Измерение концентрации ^{226}Ra и ^{232}Th в образцах биоты выполнены в лаборатории Дозиметрии и радиоактивности окружающей среды Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова с помощью гамма–

спектрометра с детектором из сверхчистого германия GC-3020 с относительной эффективностью по линии кобальта-60 (1.332 МэВ), равной 30%, и разрешением по этой линии 1,8 КэВ. Использовалось программное обеспечение GENIE-400 PC. ^{226}Ra определяли по дочернему продукту ^{214}Bi (энергия 609 кэВ), ^{232}Th по ^{228}Ac (энергия 583.909 кэВ). Перед измерением осадки, упакованные в герметичные контейнеры, выдерживались для накопления дочерних продуктов распада в течение месяца.

В таблице представлены результаты измерения концентрации ^{226}Ra и ^{232}Th в бентосных организмах. Для сравнения приведены также данные о содержании ^{226}Ra в ксенофиофориях из работ [9, 8] и данные для конкреций. Концентрация ^{226}Ra в ксенофиофориях района Кларион–Клиппертон существенно выше концентраций в других представителях бентоса и сопоставимы или выше сконцентрацией в железо–марганцевых конкрециях. Полученные результаты измерений содержания радионуклидов в ксенофиофориях были сопоставлены с данными о радиоактивности ксенофиофорий *Occultammia profunda* из желоба Идзу–Огасавара [9] и *Shinkaiya lindsayi sp. nov* из Японского желоба [8]. Концентрации ^{226}Ra в этих ксенофиофориях сопоставимы (0.143 ± 0.014 Бк/г и 0.165 ± 0.017 Бк/г, для *O. profunda* и *Shinkaiya lindsayi sp.*, соответственно), однако выше чем концентрация ^{226}Ra в *Reticulammina spongiosa* (0.061 ± 0.0041 Бк/г) и *Galatheammia sp.* (0.076 ± 0.019 Бк/г). *Reticulammina spongiosa* была взята из Кораллового моря с глубины 3070 м, а *Galatheammia sp.* в юго–западной части Тихого океана к северу от Новой Зеландии с глубины 2010 м. Все названные ксенофиофории имеют существенно более низкую (на порядок) концентрацию ^{226}Ra чем ксенофиофории из района Кларион–Клиппертон. Высокое содержание ^{226}Ra в ксенофиофориях района Кларион–Клиппертон, вероятно обусловлено поступлением ^{226}Ra из донных осадков. Концентрация ^{226}Ra в воде растёт с глубиной и в придонном слое равна 0.006 Бк/л (1.62×10^{-13} г/л) [15]. В поровых водах этого района концентрация ^{226}Ra составляет 0.041 ± 0.003 Бк/л [13]. Отношение Ra/Ba в придонной воде северо–восточной части Тихого океана возрастает до 0.8×10^{-8} , что заметно выше значения 0.65×10^{-8} в верхней части водной колонны [16]. Концентрация ^{226}Ra в донных осадках провинции Кларион–Клиппертон, непосредственно в районе исследований составляет $16.72\text{--}21.4 \times 10^{-12}$ г/г ($0.62\text{--}0.79$ Бк/г) [11], что в 9 раз выше, чем в осадках желоба Идзу–Огасавара (0.086 Бк/г). Таким образом, увеличение концентрации ^{226}Ra во внешней среде приводит к повышению его содержания в ксенофиофории.

Таблица. Концентрация естественных радионуклидов (Бк/г с.в.)

	Район	Объект	^{232}Th	^{226}Ra
1	Кларион– Клиппертон 13°13 с.ш. 134°51 з.д.	Xenophyophorea, <i>Psamminidae (Psammmina sp.)</i>		126±0.07
2	Кларион– Клиппертон	<i>Stannophyllum radiolarium</i>	0.017±0.005	85±0.44
3	Кларион– Клиппертон 11°52 с.ш. 136°06 з.д.	<i>Spiculammina delicata</i>	0.40±0.08	1355±0.72
4	Кларион– Клиппертон 11°52 с.ш. 136°06 з.д.	<i>Spiculammina delicata</i> спикулы губок 5485 м	0.67±0.04	985±0.61
5	34°24 ю.ш. 171°30 в.д.	<i>Galatheaammina sp.</i> 2010 м		0.076±0.019
6	ю–з Тихого океана 11°30 ю.ш. 152°11 в.д.	<i>Reticulammina spongiosa</i> 3070–3080 м		0.061±0.0041
7	Желоб Идзу– Огасавара [9]	<i>Occultammina profunda</i> 8260 м		*0.143±0.014
8	Японский желоб [8]	<i>Shinkaiya lindsayi</i>		*0.165±0.017
9	20°01 с.ш. 121°59 з.д.	Actinia	0.04±0.006	<0.001
10	20°01 с.ш. 160°06 з.д.	Bivalvia	0.004±0.001	<0.001
11	20°01 с.ш. 160°06 з.д.	Конкреция	0.06±0.004	4.7±0.7
12	10°29 с.ш. 140°00 з.д.	Фораминифера (<i>Foraminifera Globorotalia</i> , <i>G.tumida</i> , <i>Pulleniatina</i> <i>obliquiloculata</i> , <i>Globigerina</i> <i>bulloides</i>)	0.0046±0.001	0.112±0.006
13	10° 29 с.ш. 140° 00 з.д.	Конкреция	1.8± 0.11	4.8±0.6

* Концентрации ^{226}Ra рассчитаны по содержанию Ba и отношению $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поликарпов Г.Г. Радиоэкология морских организмов / ред. В.П. Шведов М.: Атомиздат, 1964. 295с.

2. Miyake Y., Saruhashi K., Sugimura Y. Biogeochemical balance of natural radioactive elements in the oceans // *Rec. Oceanogr. Works Japan*. 1968. V. 9. P. 179–187.
3. Broecker W.S., Goddard J., Sarmiento J. The distribution of ^{226}Ra in the Atlantic Ocean // *Earth. Planet. Sci. Lett.* 1976. V. 32. P. 220–235.
4. Батулин Г.Н. Уран в современном морском осадкообразовании. М.: Атомиздат, 1975. 152 с.
5. Неручев С.Г. Эпохи интенсивного накопления планктона в истории Земли и их причины Л.: Наука, 1974. С. 38–48.
6. Brewer P.G., Nozaki Y., Spencer D.W., Fleer A.P. Sediment trap experiments in deep North Atlantic: isotopic and element fluxes // *J. Mar. Res.* 1980. V. 38. P. 703–728.
7. Levin L.A., DeMaster D.J., McCann L.D., Thomas C.L. Effects of giant protozoans (class: Xenophyophorea) on deep-seamount benthos // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 1986. V. 29. P. 99–104.
8. Lecroq B., Gooday A.J., Tsuchiya M., Pawlowski J. A new genus of xenophyophores (Foraminifera) from Japan Trench: morphological description, molecular phylogeny and elemental analysis // *Zoological Journal of the Linnean Society*. 2009. V. 156. P. 455–464.
9. Swinbanks D.D., Shirayama Y. High levels of natural radionuclides in a deep-sea infaunal xenophyophore // *Nature*. 1986. V. 320. P. 354–357.
10. Каменская О.Е., Мельник В.Ф., Гудей А.Дж. Гигантские простейшие (ксенофиофории и комокии) с поля железомарганцевых конкреций Клариян–Клиппертон (Восточная часть Тихого океана) // *Журнал общей биологии*. 2012. Т. 73. № 5. С. 377–388.
11. Piggot C.S. Radium content of ocean-bottom sediments // *Scientific Results of Cruise VII of the Carnegie during 1928–1929 under Command of Captain J.P. Ault*. Carnegie Institution of Washington Publication 556 Washington, D.C. 1944. P. 183–193.
12. Свальнов В.Н., Гордеев В.В. Химический состав осадков // Железо–марганцевые конкреции центральной части Тихого океана. Труды ИОАН. 1986. Т. 122. С. 68–87.
13. Somayajulu B.L.K., Church T.M. Radium, Thorium and Uranium Isotopes in the Interstitial Water from the Pacific Ocean Sediment // *Journal of Geophysical Research*. 1973. V. 78. № 21. P. 4529–4531.
14. Батулин Г.Н. Редкие металлы в железо–марганцевых конкрециях // Труды ИОАН. 1986. Т. 122. С. 201–210.
15. Chung Y., Craig H. ^{226}Ra in the Pacific Ocean // *Earth. Planet. Sci. Lett.* 1980. V. 49. P. 267–292.
16. Chung Y. Radium–226 and R–Ba relationships in Antarctic and Pacific waters // *Earth. Planet. Sci. Lett.* 1974. V. 23. P. 125–135.

^{226}Ra and ^{232}Th concentrations in xenophyophores and benthic organisms of northeast and southwest part of the Pacific Ocean are measured. ^{226}Ra concentrations in the xenophyophores of the area Klarion–Klipperton are in 10 times more than concentrations in other regions of the Pacific Ocean that is caused by increase of ^{226}Ra concentration in the environment.

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

(Южный федеральный университет, г. Ростов–на–Дону, e–mail: fedorov@sfedu.ru)

Органическое вещество и ртуть в донных отложениях по профилю река Дон – Азовское море

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

(South Federal University, Rostov–on–Don)

The organic matter and mercury in the sediments of the river Don in the profile – the Sea of Azov

Водная масса Азовского моря характеризуется повышенными концентрациями растворенной ртути, нередко превышающие ПДК рыбохозяйственного назначения [1]. При этом отмечена тенденция возрастания уровней содержания ртути в придонном слое воды по отношению к поверхностному горизонту, что указывает на вероятность ремобилизации элемента из донных отложений при изменении гидрологических и физико–химических условий [2–3]. Особая роль в накоплении, миграции и трансформации различных форм ртути в воде и донных отложениях принадлежит органическому веществу (ОВ). Сродство ртути с органическим веществом объясняется как её прижизненной аккумуляцией, посредством сорбции поверхностью его частиц, так и – формирования растворимых и коллоидных органоминеральных комплексов. Как следствие, процессы седиментации и депонирования в донных отложениях органического вещества и ртути в Азовском море происходят сопряжено, а распределение их концентраций, как в пространственном отношении, так и по профилю донных отложений, в целом, имеет сходный характер [4, 5]. Однако, эта тенденция может нарушаться при изменении физико–химических и гидродинамических условий.

Высвобождаясь из живой материи при отмирании организмов, ОВ обогащает водную толщу и, в дальнейшем, донные отложения, предопределяя характер и направленность многих биогеохимических и гидрохимических процессов. Связано это с высокой степенью лабильности органического вещества (как «первичного», так и в разной степени минерализованного ОВ, поступающего из донных отложений при взмучивании) [6]. Важно отметить, что в конце 90–х годов в водной толще моря минерализовалось до 93% ОВ, тогда как в 70–х годах эта величина была равна 80%, а в донных отложениях соответственно – 7 и 20% [7]. Поскольку концентрация ртути в органическом веществе реки Дон и Таганрогского залива характеризуется существенно более высоким значениями, чем в карбонатном и глинистом материале [2–3], то его деструкция по мере продвижения по акватории залива может приводить к переходу существенного количества металла из взвешенной в растворенную форму миграции. По–видимому, именно этим обусловлено возрастание

концентрации растворенной ртути в воде Центрального района Таганрогского залива по отношению – Восточного и Западного, зарегистрированное в работе [8]. Следствием преимущественной минерализации органического вещества и преобразования глинистых минералов в воде залива и собственно моря является также и то, что донные отложения, как правило, содержат ртуть и другие ТМ в меньших концентрациях, чем взвешенное вещество. Возможно, отмеченный феномен является особенностью круговорота органического вещества в водоемах, подобных Азовскому морю.

В основу сообщения положены результаты комплексных экспедиционных исследований [9], в ходе которых более чем на 20 станциях были отобраны пробы по площади и глубине донных отложений с целью определения содержания органического вещества и ртути. Отбор проб осуществлялся в течение двух сезонов года. Во время отбора проб наблюдалась разная гидрометеорологическая обстановка. Летний сезон характеризовался активной гидродинамикой, охватившей всю водную толщу Азовского моря, в то время как осенний – наоборот – штилевой. Органическое вещество пересчитывалось на органический углерод ($C_{орг}$). Концентрации ОВ в донных отложениях определялись методом Тюрина в модификации ЦИНАО [8], а содержание ртути с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии методом холодного пара [1, 2]. Концентрации органического вещества и ртути были рассчитаны на сухую массу (с.м.).

В июле в поверхностном слое донных отложений концентрации $C_{орг}$ изменялись от 0.29% до 2.64%, составляя в среднем 1.19%. В то время как в сентябре–октябре, величины содержания оказались выше и варьировали от 0.26% до 3.19% (при средних значениях 1.6%). Вне зависимости от сезона, как правило, максимальные значения содержания органического углерода в донных отложениях были приурочены к глинистым илам, а минимальные – к пескам и крупным алевритам. Кроме того, относительно высокие концентрации $C_{орг}$ отмечены на ракушнях, что можно объяснить накоплением обогащенных органическим веществом продуктов жизнедеятельности моллюсков [10]. Так, наибольшие концентрации $C_{орг}$ наблюдались в юго–восточной части бассейна, а также в районе пограничном между Таганрогским заливом и собственно Азовским морем. Также прослеживалась закономерность убывания содержания органического углерода на станциях, расположенных мористее. Это связано с сокращением биомассы фитопланктона, так как наиболее бурное его развитие наблюдается в самой мелководной, прибрежной части Азовского моря. В целом общей особенностью распределения содержания органического вещества по разрезу р. Дон – Азовское море является плавное увеличение его содержания по мере удаления от устья реки Дон.

Осенью отмечена тенденция возрастания содержания органического

углерода в поверхностном горизонте донных отложений по отношению к слоям, залегающим гипсометрически ниже по разрезу. Очевидно, что в июле во время продолжительного шторма произошел переход органического вещества в составе взмучиваемого тонкодисперсного осадка донных отложений в водную толщу, а в сентябре при штилевой обстановке имело место поступление органического вещества в донные отложения с осаждающейся взвесью. Это подтверждается особенностями распределения органического углерода по профилю донных отложений. Так, в июле отмечен сложный характер распределения концентраций с глубиной, в то время как в сентябре явно заметен максимум содержания на поверхности и его убывание с глубиной. Таким образом, зафиксировано синхронное проявление двух факторов накопления органического углерода в донных отложениях – сезонное поступление из водной толщи синтезированного фитопланктоном органического углерода и осаждение при затухании гидродинамической активности.

Во время июльской съемки концентрации ртути колебались в пределах 0.03–0.30 мкг/г с.м., составляя в среднем 0.07 мкг/г с.м. Содержание в пробах, отобранных в сентябре, оказалось выше. Вариации составили 0.05–0.61 мкг/г с.м. при среднем значении 0.19 мкг/г с.м. Отметим, что эти результаты оказались в целом ниже тех значений, что были определены для интервала глубин 0–10 см в период с 1991 по 2000 г. [2, 3]. Возможно, это является следствием снижения содержания ртути в экосистеме во времени. Однако следует учесть одно важное обстоятельство – отсутствие сведений по распределению содержания валовой ртути в Украинском секторе Азовского моря, где существуют природные и техногенные источники ртути и ранее были зафиксированы её экстремально высокие концентрации. Характерно, что в целом наиболее высокие концентрации ртути обнаружены не в поверхностном горизонте, а на глубине порядка 10 см.

Отмечено, что для ртути, как и для органического углерода, самые значительные колебания уровней содержания приурочены к верхнему горизонту донных отложений (0–5 см), это нашло свое отражение в сложности картины пространственного распределения концентраций. Основной особенностью является четко прослеживаемая зависимость наибольшего содержания ртути от локализации антропогенного источника поступления. Так, максимальные концентрации элемента характерны для акватории, прилегающей к Таганрогу и Ейску, где для органического вещества были также зафиксированы самые высокие содержания. В сентябре–октябре в распределении содержаний ртути основной закономерностью являются более значительные концентрации в глубоководной, морской части акватории.

Существенные отличия в распределении элемента в поверхностном горизонте донных отложений по сезонам, вероятно, связаны с тем, что продолжительный шторм, наблюдавшийся в летний период исследований,

способствовал взмучиванию донных отложений, частичному выносу вещества из Таганрогского залива через гирло в морскую часть водоема и последующему осаждению. Эта версия подтверждается тем, что непосредственно в гирле залива отмечены относительно высокие значения содержания металла. Формирование полей высоких концентраций ртути могло быть обусловлено седиментацией переносимой в составе сорбированного на органическом веществе и минеральной взвеси ртути, вызванной резким изменением гидрохимических условий, которыми характеризуется барьерная зона гирла залива.

Между содержанием органического углерода и ртути в донных отложениях обычно обнаруживается тесная связь, что подтверждает сопряженность их поведения в координатах пространство и время, а также существенную роль органического вещества как одного из факторов, контролирующих аккумуляцию ртути в донных отложениях. Однако, следует отметить, что данная связь может нарушаться при изменении гидрохимической и гидродинамической обстановки, приводящей к процессам перераспределения концентраций и потоков в различной степени минерализованного органического вещества на границе раздела вода–донные отложения. Вышеизложенное подтверждает представление о том, что органическое вещество является активным участником седиментационного цикла тяжелых металлов и их раннедиагенетических преобразований в донных отложениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Соглашение №14.А18.21.0641), Гранта Президента РФ (НШ–5658.2012.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров Ю.А., Березан О.А., Величко М.Л. и др. Распределение и уровни концентрации ртути в атмосфере и водоемах Азовского бассейна // Экосистемные исследования Азовского моря и побережья. Т. IV. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2002. С. 150–167.
2. Федоров Ю.А., Хансаварова Н.М., Предеина Л.М. Особенности распределения ртути и свинца в донных отложениях Таганрогского залива и юго–восточной части Азовского моря // Водное хозяйство России. 2003. Т. 5. № 6. С. 528–540.
3. Федоров Ю.А., Хансаварова Н.М., Березан О.А. Об особенностях распределения и поведения ртути в донных отложениях нижнего течения р. Дон и Таганрогского залива // Известия высших учебных заведений. Естественные науки. 2001. № 3. С.76–81.
4. Доенко И.В. Органическое вещество и его роль в аккумуляции ртути в экосистеме Азовского моря // «Ртуть в биосфере: эколого–геохимические аспекты». Материалы Международного симпозиума (Москва 7–9 сентября 2010 г.) М.: ГЕОХИ РАН, 2010. С. 218–222.
5. Fedorov Yu.A., Dotsenko I.V., Mikhailenko A.V. The role of the hydrological factors in the formation of field concentrations and fluxes of reduced gases and mercury in the Sea of

Azov // Conference Proceedings of 11-th International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection, SGEM 2011. Conference Centre Flamingo Grand, Albena Complex, Bulgaria, 20–25 June, 2011. V. III. P. 717–723/

6. Федоров Ю.А., Доценко И.В., Кузнецов А.Н. и др. Закономерности распределения $C_{орг}$ в донных отложениях Российской части Азовского моря // Океанология. 2009. Т. 49. № 2. С. 229–236.

7. Студеникина Е.И., Толоконникова Л.И., Воловик С.П. Микробиологические процессы в Азовском море в условиях антропогенного воздействия. М.: ФГУП “АзНИИРХ”, 2002. 168 с.

8. Fedorov Yu.A. Mercury in suspended material of water ecosystems // 4th European Meeting on Environmental Chemistry. Plymouth, England 10–13 December 2003. P. 60.

9. 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.

10. Доценко И.В., Федоров Ю.А. Оценка осаждения тяжелых металлов мидией (*Mytilus galloprovincialis* Lam.) в морских экосистемах (на примере Черного и Азовского морей). Ростов–на–Дону – Москва: Бюро пропаганды Ростовской писательской организации, 2012. 221 с.

Between organic carbon and mercury in sediments is usually found close relationship, which confirms the contingency of their behavior in the coordinates of space and time, as well as the significant role of organic matter as one of the factors that control the accumulation of mercury in the bottom sediments.

Дубинин А.В., Бережная Е.Д.

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

Редкоземельные элементы и иттрий в биогенном кремнеземе гигантской диатомеи *Ethmodiscusrex*

Dubinin A.V., Berezhnaya E.D.

(P.P.Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow)

Rare earth elements and yttrium in biogenic silica of giant diatoms *Ethmodiscusrex*

В настоящей работе впервые показан состав редкоземельных элементов в панцирях диатомей. Приведенные ранее данные в работе [1] для диатомеи *Ethmodiscusrex* из осадков Индийского океана получены без предварительной химической обработки. По этой причине содержания редкоземельных элементов, найденные в диатомеях, были достаточно высоки, и в составе диатомей присутствовала отрицательная аномалия церия (рис.).

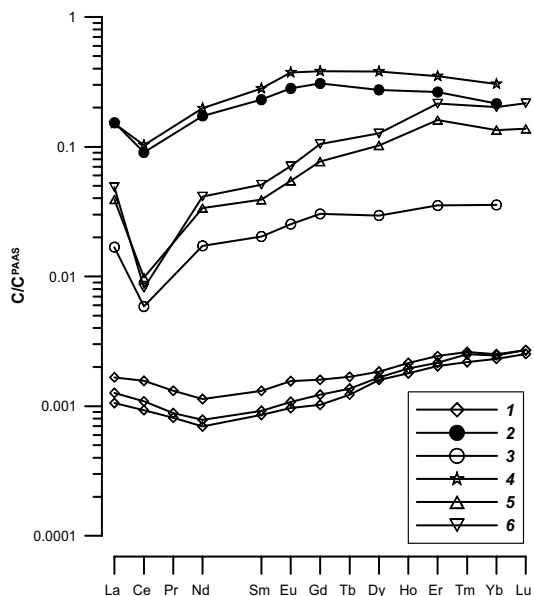


Рисунок. Составы редкоземельных элементов в панцирях диатомей (1) (наши данные), в скелетах фораминифер, фракция non-detrital (2) и фракция lattice (3) [2], в диатомеях Индийского океана (4) [1], в океанской воде Южной Атлантики ($n \times 10^6$), горизонты 3 (5) и 331 м (6) [3], нормализованные на состав РЗЭ в сланце PAA [4].

Гигантския диатомея *Ethmodiscusrex*, размер до 2000–3000 мкм, относится к тропическим видам диатомовых водорослей, в настоящее время обитает в олиготрофных областях в количестве 1–5 особей на м³. Диатомеи способны управлять плавучестью, погружаться на глубину до 140 м (а по некоторым сведениям до 500 м [5]) для достижения хемоклина питательных веществ (нитраты и фосфаты) и возвращаться в фотическую зону для обеспечения фотосинтеза [6, 7].

На станции 1537 (19°05.5' S, 24°02.9' W, глубина 5000 м) разрез вскрыт на глубину 470 см при помощи гравитационной трубы. Осадки представлены окисленными миоцелагическими глинами (гор. 0–305 см), которые сменяются по резкой несогласной границе тонкослоистой пачкой диатомовых (этмодискусовых) илов (гор. 305–470 см). Основным компонентом диатомовых илов (32–78% по данным содержания алюминия) являются обломки гигантской диатомеи *Ethmodiscusrex*.

Для исследования состава биогенного кремнезема створок диатомей были взяты влажные осадки (около 4 г) трех горизонтов из верхней и нижней части исследуемой толщи этмодискусовых илов: 305–308, 308–315 и 459–470 см. Осадки были промыты дистиллированной водой до визуального исчезновения мути через сито из полиамида с размером ячеек 100 мкм.

Исследование фракции более 100 мкм под бинокляром показало, что на верхних горизонтах 305–308 и 308–315 см этмодискусовых илов встречены только обломки этмодискусов, изредка можно видеть радиолярии и спикеры губок. Редкие микроконкреции встречены и удалены под бинокляром вручную на гор. 305–308 см. Они не были связаны со створками этмодискусов. В нижней части вскрытой толщи этмодискусовых илов нагор. 459–470 во фракции более 100 мкм обнаружены обломки и целые половинки створок этмодискусов, на которых сформированы мелкие микроконкреции (10–50 мкм). В пробе также встречались радиолярии и спикеры губок.

Химическая очистка створок этмодискусов (0.2–0.5 г) включала 4 стадии. 1. Растворение железомарганцевых оксигидроксидов раствором $0.6\text{MNH}_2\text{OH}\times\text{HCl} + 1\text{M}\text{HCl}$ (30 мл) в течение 2 часов на бане при $t=85^\circ\text{C}$. 2. Фильтрация через предварительно отмытый в нагретой до 40°C 10% HCl фильтр MilliporeHV 0.45 мкм, промывка $1\text{M}\text{HCl}$ (30 мл), а затем деионизированной водой Milli-Q с удельным сопротивлением 18.2 Мом (90 мл). 3. Растворение пробы в $6.3\text{M}\text{HCl}$ (20 мл) в течение 10 минут, добавление деионизированной воды (20 мл), выдержка в течение двух часов на бане при $t=85^\circ\text{C}$, обработка пробы в течение 5 минут на ультразвуковой бане. 4. Фильтрация аналогичное стадии 2. Сушка проб при температуре 85°C до постоянного веса. Образец гор. 459–470 см подвергался очистке последовательно по всем 4 стадиям, образцы гор. 305–308 и 308–315 см были обработаны только согласно стадиям 2–4.

Высушенные пробы (10–120 мг) растворяли в смеси плавиковой и азотной кислот (2/1) в ПТФЕ-сосудах Savillexc закрытой крышкой в течение 4 часов на бане при $t=95-97^{\circ}\text{C}$. А затем с открытой крышкой упаривали до влажных солей, повторно добавляли азотную кислоту, упаривали, остаток растворяли в 3–25 г 2.5% HNO_3 , добавляли внутренние стандарты In и Re. Для растворения использовали плавиковую кислоту (ultrapure grade Fluka), азотная и соляная кислоты особой чистоты были предварительно перегнаны. Для определения РЗЭ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе Agilent 7500 использовались изотопы ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{143}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{149}Sm , ^{151}Eu , ^{153}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{161}Dy , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{167}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{173}Yb и ^{175}Lu . Для всех изотопов, начиная с европия, были учтены интерференции оксидов и оксигидроксидов (^{140}Ce на ^{157}Gd), кроме изотопов ^{166}Er и ^{172}Yb [Дубинин, 1993]. Отношение фон/сигнал составило менее 1.8% для Sm, Eu, Gd и Tb, для остальных РЗЭ оно было менее 0.9%, а для иттрия менее 0.08%.

Состав РЗЭ в диатомеях трех горизонтах в настоящей работе подобен составу растворенных вод в океане [3] (рис.). Мы выбрали данные по РЗЭ в океанской воде, приведенные в работе [3], как наиболее географически близкие к месту нахождения станции 1537. Сюрпризом состава РЗЭ диатомей является отсутствие аномального поведения церия.

Сравнение содержания РЗЭ диатомей и в карбонатной матрице фораминифер [2] показывают прямую зависимость, если не учитывать данные для церия. Это может быть результатом сходного изменения коэффициентов распределения для трехвалентных РЗЭ в карбонате кальция фораминифер и биогенном кремнеземе диатомей. Сами данные различаются примерно на порядок (рис.). Содержание в диатомеях ниже, чем в карбонатной матрице фораминифер.

Отсутствие дефицита церия может быть результатом следующих причин: недостаточно отмыты панцири диатомей от оксигидроксидов железа и марганца и/или глинистого вещества (1), отсутствие аномалии церия в растворенной части РЗЭ океанских вод во время формирования панцирей диатомей (2), и состав РЗЭ диатомей формируется из состава РЗЭ источника вещества, где такой аномалии нет (3).

Оксигидроксидная компонента в осадках обогащена церием. Однако марганца в пробах этмодискусов менее 1.6 ppm (для сравнения в матрице карбонатов фораминифер – 17.9 ppm [2]). Примесь глинистого вещества из-за обогащения составов РЗЭ пелагических глин и сланца легкими лантаноидами сказалась бы в наибольшей степени на содержаниях церия и неодима. Этого в полученных составах РЗЭ в панцирях этмодискусов не наблюдается.

Отсутствие аномалии церия в составе растворенных РЗЭ может быть обусловлено исходным составом растворенных РЗЭ в океанской воде на момент формирования диатомей. Он может быть изменен в

результате влияния эолового материала на состав растворенных РЗЭ (1) и из-за дефицита растворенного кислорода в водной толще (2). Влияние эолового материала на состав растворенных РЗЭ было изучено в Атлантическом океане [8] и на профиле в поверхностной воде Тихого океана [9]. В перечисленных случаях влияние эоловой взвеси сказывалось не только на содержаниях церия, но и на остальных РЗЭ.

Предпочтительнее выглядит предположение о развитии субокислительных условий в океанской воде, где происходило формирование кремнистых панцирей диатомей. В анаэробных водах Черного моря и залива Кариакто дефицит церия отсутствует [10–12]. Меньшая по величине аномалия церия характерна для зоны кислород-дефицита, которая образуется в результате истощения растворенного кислорода на окисление органического вещества и за счет адвекции вод из областей высокой продуктивности в зоне апвеллингов [13, 14].

Редкоземельные элементы тесно коррелируют с растворенным кремнеземом в водной толще, указывая на общее поведение в процессах захвата элементов живыми организмами и последующего растворения биогенного кремнезема с увеличением глубины океана [8, 13]. Коэффициенты корреляции выше для тяжелых РЗЭ [14, 15], так как, вероятно, их большая часть связана с циклом биогенного кремнезема (опала) в океане. Недавние исследования взвешенного материала в районах высокой продуктивности Тихого океана и Берингова моря показали по данным фазового анализа, что современные диатомовые водоросли в своих панцирях не имеют дефицита церия, свойственного растворенным РЗЭ в океанской воде [15].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 13–05–00068.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elderfield H., Hawkesworth C.J., Greaves M.J., Calvert S.E. Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1981. V. 45. P. 513–528.
2. Palmer M.R. Rare earth elements in foraminifera tests // *Earth. Planet. Sci. Lett.* 1985. V. 73. P. 285–298.
3. German C.R., Masuzawa T., Greaves M.J. et al. Dissolved rare earth elements in the Southern Ocean: Cerium oxidation and the influence of hydrography // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. № 8. P. 1551–1558.
4. McLennan S.M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes // *Reviews in mineralogy*. V. 21. *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements*. Eds. Lipin B.R., McKay G.A. 1989. P. 169–200.
5. Villareal T.A. Abundance of the giant diatom *Ethmodiscus* in the southwest Atlantic Ocean and central Pacific gyre // *Diatom Research*. 1993. V. 8. № 1. P. 171–177.
6. Villareal T.A., Carpenter E.J. Chemical composition and photosynthetic characteristics of *Ethmodiscus* (baccillariophyceae): evidence for vertical migration // *J. Phycol.* 1994. V. 30. P. 1–8.

7. Moore J.K., Villareal T.A. Size-ascent rate relationships in positively buoyant marine diatoms // *Limnol. Oceanogr.* 1996. V. 41. № 7. P. 1514–1520.
8. Elderfield H., Greaves M.J. The rare earth elements in seawater// *Nature*. 1982. V. 296. № 5854. P. 214–218.
9. Greaves M.J., Elderfield H., Sholkovitz E.R. Aeolian sources of rare earth elements to the western Pacific ocean // *Marine Chemistry*. 1999. V. 68. P. 31–37.
10. De Baar H.J.W., German C.R., Elderfield H., van Gaans P. Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1988. V. 52. P. 1203–1219.
11. German C.R., Holliday B.P., Elderfield H. Redox cycling of rare earth elements in the suboxic zone of the Black Sea // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1991. V. 55. P. 3553–3558.
12. Schijf J., De Baar H.J.W., Wijbrans J.R., Landing W.M. Dissolved rare earth elements in the Black Sea // *Deep-Sea Research*. 1991. V. 38. Supl. 2. P. S805–S823.
13. German C.R., Elderfield H. Rare earth elements in the NW Indian Ocean // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1990. V. 54. P. 1929–1940.
14. Zhang J., Nozaki Y. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP–MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. № 23. P. 4631–4644.
15. Akagi T., Fu F., Hongo Y., Takahashi K. Composition of rare earth elements in settling particles collected in the highly productive North Pacific Ocean and Bering Sea: Implications for siliceous-matter dissolution kinetics and formation of two REE-enriched phases // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2011. V. 75. P. 4857–4876.

Biogenic silica plays an important role in rare earth element cycle in the ocean. But REE content in the biogenic silica to this time remains unknown. The purpose of the present work is to consider REE concentrations in the frustules of diatoms. REE pattern in diatom shells is found to be similar to the composition of the dissolved REE in the ocean water. The surprise is the absence of the anomalous behavior of cerium. REE content in diatom shells is lower an order of magnitude than in the carbonate lattice of foraminifera.

**Дубинин А.В., Свальнов В.Н., Римская–Корсакова М.Н.,
Демидова Т.П., Успенская Т.Ю.**

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

**Геохимические аномалии редких элементов в отложениях
гигантской диатомеи *Ethmodiscusrex* в Бразильской
котловине**

**Dubinina A.V., Svalnov V.N., Rimskaya–Korsakova M.N.,
Demidova T.P., Uspenskaya T.Yu.**

(P.P.Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow)

**Geochemical anomalies of trace elements in sediments of the
giant diatoms *Ethmodiscusrex* in the Brazil Basin**

Этмодискусовые илы обнаружены в тропической зоне Тихого, Атлантического и Индийского океанов [1, 2]. Они представлены створками из кремнезема практически одного вида гигантской диатомеи *Ethmodiscusrex*. Отложение илов происходило в эпохи похолодания с раннего плиоцена до позднечетвертичного времени [1, 3]. Преобладание створок одного вида диатомеи связывали с тремя возможными механизмами образования океанских осадков. Первый механизм заключался в накоплении створок *Ethmodiscusrex* за счет процессов растворения створок диатомей других видов [1]. Гипотеза основана на том наблюдении, что обычно створки гигантской диатомеи *E. rex* ассоциировались с другими видами диатомей, створки которых устойчивы к растворению. Иное объяснение накоплению диатомей в осадках давали [4]. Авторы этой работы предполагали, что накопление створок диатомей в осадках стало следствием массового цветения диатомовых водорослей в гляциальные периоды. Местами такого цветения могли быть фронтальные зоны конвергенции водных масс [2]. В зонах апвеллингов такое массовое цветение *E. rex* в настоящее время не отмечается [5].

Переотложение створок *Ethmodiscusrex* рассматривали в качестве формирования диатомовых илов [1, 6]. Основанием для этого утверждения служила слоистая структура и микроградационная текстура этмодискусовых илов. Более крупные обломки диатомей и радиоларий располагаются у основания слоя. Ориентировка фрагментов этмодискусов бывает упорядоченной (параллельно слоистости) и беспорядочной, которая характерна для основания слоя [6].

Несмотря на кажущееся различие основных гипотез происхождения этмодискусовых илов все рассматриваемые факторы образования диатомовых илов могут дополнять друг друга. Например, цветение водорослей может быть вызвано конвергенцией теплой и холодной, но богатой биогенными элементами, водными массами. Пониженная растворимость кремнистых панцирей диатомей будет дополнительно

способствовать накоплению створок диатомей в осадках, а процессы переотложения створок могут привести к их локальному дополнительному накоплению в осадках. Более загадочны причины, по которым накопление этмодискусовых илов совпадает с периодами похолодания климата.

В Атлантическом океане находки этмодискусовых илов приурочены в основном к экваториальной области и к склонам САХ в южной части Бразильской и Ангольской котловин между 24 и 34 южной широты. Нами обнаружены этмодискусовые илы в центральной части Бразильской котловины на 19° ю. ш. в рейсе НИС «Академик Сергей Вавилов» в 2004 году. Для определения механизма отложения диатомовых илов были проведены детальные литологические и геохимические исследования. В толще илов обнаружены марганцевые микроконкреции, что обусловило аномально высокое накопление марганца, молибдена, мышьяка, кадмия, таллия и других редких элементов. Данная работа посвящена исследованию геохимических аномалий редких элементов в этмодискусовых илах. На основании поведения редких элементов будут рассмотрены вероятные этапы формирования диатомовых илов.

На станции 1537 (19°05.5' S, 24°02.9' W, depth 5000 m) разрез вскрыт на глубину 470 см гравитационной трубой. Осадки представлены окисленными миопелагическими глинами (гор. 0–305 см), которые сменяются по резкой несогласной границе тонкослоистой пачкой этмодискусовых (диатомовых) илов (гор. 305–470 см). Основным компонентом диатомовых илов (32–78% по данным содержания алюминия) являются обломки гигантской диатомеи *Ethmodiscusrex*. На долю глинистых минералов приходится 10–60%, обычно встречаются марганцевые микроконкреции (1–15%), песчано-алевритовые терригенные обломочные минералы (до 20%), радиолярии (1–4%), единичные спиккулы. Марганцевые микроконкреции выделены из фракции >50 мкм с 5 горизонтов осадков, два из которых представляют миопелагические глины: 130–140, 200–210 см, два горизонта являются этмодискусовыми илами – 405–410, 442–452 см. Горизонт 300–305 см сложен глиной с примесью биогенного опала створок диатомей. В черных прослоях горизонтов 405–410, 442–452 см обнаружено максимальное накопление марганца. В этмодискусовых илах гор. 405–410 см микроконкреции черные матовые шероховатые, реже гладкие блестящие, часто скрепляют пакеты из створок этмодискусов. Оксигидроксиды марганца иногда частично или полностью покрывают остатки створок этмодискусов (образуя псевдоморфозы). На гор. 442–452 см микроконкреции аналогичны таковым гор. 405–410 см. Содержание их несколько меньше, а количество мелких микроконкреций фракции 50–100 мкм выше.

Вся толща осадков в разрезе станции 1537 окислена, содержание остаточного органического углерода (ТОС) меняется от 0.25–0.28% в поверхностном горизонте миопелагических глин до 0.06–0.14% в диатомовых илах. Содержание биогенного карбоната кальция не превышает

1.7%, так как осадки станции находятся ниже глубины карбонатной компенсации в Бразильской котловине. Литогенная компонента в осадках представлена в основном глинистым веществом. Содержание железа и марганца в пачке пелагических глин меняется слабо и в среднем составляет 5.66 ± 0.20 (относительное стандартное отклонение (RSD) $< 4\%$) и 0.47 ± 0.04 (RSD $< 9\%$) соответственно. В слое этмодискусовых илов ниже гор. 305 см количество железа меняется более чем в два раза от 1.51 до 3.94%, а марганца более чем в 10 раз от 0.195 до 2.577%. Причем их максимальные и минимальные содержания найдены на разных горизонтах. Максимум содержания железа обнаружен нагор. 308–315 см, а марганца – на гор. 405–410 см.

По содержанию редких и рассеянных элементов верхняя часть осадочного разреза, представленного миопелагическими глинами, является практически однородной. Величина относительного стандартного отклонения для содержаний РЗЭ, Y, Li, Be, V, Co, Zn, Rb, Sr, Cs, Ba, W, Pb, Th и U не превышает 8 отн.%. Для меди, мышьяка и таллия RSD составляет 10–12%. Максимально в миопелагических глинах меняются содержания никеля (19%), кадмия (26%) и молибдена (28%).

Состав редкоземельных элементов пелагических глин имеет положительную аномалию церия (в среднем 1.47 ± 0.05), рассчитанную как $Ce_{an} = 2Ce/Ce^{PAAS}/(La/La^{PAAS} + Pr/Pr^{PAAS})$ относительно PAAS. В пачке этмодискусовых илов величина аномалии церия резко возрастает нагор. 305–308 см, затем убывая к гор. 320–325 см до минимального значения 1.33 для осадков всего исследуемого разреза. Увеличение цериевой аномалии нагор. 305–308 см может быть связано с накоплением водородного вещества из-за предполагаемого замедления скорости седиментации на границе этмодискусовых илов и пелагических глин. Ниже по горизонту уменьшение цериевой аномалии и доли легких РЗЭ явилось следствием аномального накопления фосфора на горизонтах 320–325 и 325–330 см, которое наиболее заметно по величине P/Al. На основании корреляционного анализа данных для всей толщи осадков микроэлементы можно разделить на три группы: тесно связанные с марганцем ($r > 0.89$, Mo, Cd и Tl), никель и все остальные элементы, которые положительно коррелируют с Al, Ti, Fe и P. Коэффициенты корреляции между Al, Ti, Fe и P больше 0.95.

В работе [7] сообщали о значительном количестве органического вещества (5–10% ТОС) в прослоях осадков, обогащенных створками *Ethmodiscus* станции 3801–6, находящейся в Ангольской котловине на восточном склоне САХ (глубина 3294 м). В случае окисления исходно большого количества органического вещества возможны значительные диагенетические изменения в осадке. Последовательное окисление органического вещества кислородом, нитратами, диоксидом марганца, оксигидроксидом железа, сульфатами в процессах раннего диагенеза приводит к перераспределению железа и марганца в осадке, формированию

их аутигенных фаз. В соответствии с последовательностью реакций диагенеза на контакте растворенного кислорода в поровых водах формируется прослой диоксида марганца – доминирующая форма марганца в окисленных осадках океана. Ниже по разрезу образуется обычно меньшая по содержанию зона накопления железа в виде оксигидроксидов. Еще ниже по разрезу процессы окисления органического вещества идут за счет растворенных сульфатов морской воды, приводя к появлению сероводорода и сульфидов железа.

Обычно слой, обогащенный марганцем, находится ближе к поверхности раздела вода–осадок, чем слой обогащенный железом. В этмодискусовых илах максимум содержания железа не подстилает максимум марганца, а находится выше него. При разложении органического вещества одним из продуктов его окисления является фосфат–ион. Повышенные содержания фосфатов в поровых водах приводят к их диффузии в вышележащие слои осадков с более низкими содержаниями фосфат–иона. Наличие в осадках диагенетически обогащенного оксигидроксида железа является барьером для переноса фосфат–иона и приводит к его сорбции. Таким образом, фосфор обогащает осадки с повышенными содержаниями железа в его нижней части, а не в верхней, как это можно видеть в осадках станции 1537. Переход фосфата в твердую фазу осадка стал причиной дополнительного осаждения РЗЭ из поровых вод с дефицитом церия и легких РЗЭ, что повлияло на валовые содержания лантаноидов и их состав нагор. 320–330 см. Инверсия в расположении в осадке диагенетического накопления марганца и железа может быть результатом переотложения этмодискусовых илов.

Сохранность этмодискусовых створок возрастает в нижней части колонки. Нагор. 459–470, 442–452 и 405–410 см встречены половинки створок этмодискусов. Если нагор. 405–410 и 442–452 см сохранности этмодискусовых створок способствовало осаждение на них оксида марганца, то на гор. 459–470 см содержание марганцевых микроконкреций невелико, они в основном представлены центрами кристаллизации на створках диатомей. В верхней части разреза этмодискусовых илов сохранность раковин значительно хуже. Нагор. 305–308 и 308–315 см во фракции >100 мкм мы не встретили неразрушенных створок этмодискусов. Это может свидетельствовать о том, что в верхней части разреза этмодискусовые отложения либо более древнего возраста, чем в нижней, либо были отложены в более агрессивных условиях на океанском дне по отношению к биогенному кремнезему.

Осадки с максимальным содержанием марганца представлены черными (более темными) горизонтальными прослоями. Слоистость характерна для этмодискусовых отложений. Она может быть следствием переотложения. Ниже гор. 425 см слоистость практически исчезает, в осадке появляются кольцевые коричневатого цвета структуры за счет перераспределения

марганца при восстановлении органическим веществом уже после переотложения. Рост содержания органического вещества наблюдается к низу пачки этмодискусовых илов и подтверждает возможность перераспределения марганца после переотложения осадков.

Переотложение этмодискусовых илов привело к их добавке в виде примеси к пелагическим глинам вплоть до гор. 245–250 см. Видимо, поставка этмодискусовых илов с повышенными относительно пелагических глин содержаниями органического вещества стала результатом их осветления. Осветление произошло за счет восстановления MnO_2 в осадке.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №13–05–0068.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mikkelsen N. On the origin of Ethmodiscus ooze // Marine Micropaleontology. 1977. V. 2. P. 35–46.
2. Kemp A.E.S., Pearce R.B., Grigorov I. et al. Production of giant marine diatoms and their export at oceanic frontal zones: Implications for Si and C flux from stratified oceans // Global biogeochemical cycles. 2006. V. 20. GB4S04. P. 1–13.
3. Gingele F.X., Schmider F. Anomalous South Atlantic lithologies confirm global scale of unusual mid–Pleistocene climate excursion // Earth Planet. Sci. Lett. 2001. V. 186. P. 93–101.
4. Gardner J.V., Burck L.H. Upper Pleistocene Ethmodiscus Rex oozes from the eastern equatorial Atlantic // Micropaleontology. 1975. V. 21. № 2. P. 236–242.
5. Villareal T.A., Joseph L., Brzezinski M.A. et al. Biological and chemical characteristics of the giant diatom Ethmodiscus (Bacillariophyceae) in the central north pacific gyre // J. Phycol. 1999. V. 35. P. 896–902.
6. Свальнов В.Н. Этмодискусовые илы восточной части Индийского океана // Океанология. 1974. Т. 14. № 5. С. 859–863.
7. Romero O., Schmider F. Occurrence of thick Ethmodiscus oozes associated with a terminal Mid–Pleistocene Transition event in the oligotrophic subtropical South Atlantic // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2006. V. 235. P. 321–329.

The conclusions on the resuspension and deposition of diatom oozes in the Brazil Basin were made on the basis of the accumulation of elements in the diagenetic reactions.

**Кодрян К.В.², Леин А.Ю.¹, Маккавеев П.Н.¹, Полухин А.А.¹,
Розанов А.Г.¹, Степанова С.В.¹**

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

²Московский государственный университет им М.В.Ломоносова, г. Москва e-mail: angelloka@yandex.ru)

**Потоки биогенных элементов на границе вода–дно в
Енисейском заливе (59 рейс нис «Академик Мстислав
Келдыш»)**

**Kodrian K.V.², Lein A.Yu.¹, Makkaveev P.N.¹, Polukhin A.A.¹,
Rozanov A.G.¹, Stepanova S.V.¹**

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

**The flux of the nutrients through the boundary water –
sediments in the Yenisei bay (59 cruise RV “Akademik Mstislav
Keldish”)**

Во время 59-го рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш» в числе прочих были проведены работы на субмеридиональном разрезе (рис. 1) р. Енисей – желоб Св. Анны (18–22 сентября 2011 г.), который охватывал диапазон глубин от 13 м (ст. 5014) до 476 м (ст. 5026). Начальная, самая южная, станция разреза была выполнена в водах, где по всему вертикальному профилю не прослеживалось влияние соленых вод. На этом профиле были представлены пресные (речные) воды, зона смешения (в эстуарии) речных и морских вод, воды шельфа и воды открытого моря.

На большинстве станций разреза проводились гидрохимические анализы в придонной воде (на 2–4 горизонтах от дна) и иловой воде верхнего слоя осадка. Материал для исследования отбирался с помощью батометров Нискина комплекса Rozette (водная толща) и мультикорером (наддонная вода, наилок и осадок).

По гидрохимическим показателям на разрезе выделяются две основные области, где проходит массовое осаждение и окисление в верхнем слое осадков органического вещества, где в придонной воде наблюдалось значительное увеличение минерального фосфора, соединений азота и двуокиси углерода [1]. Во-первых, это так называемый первый геохимический барьер, где в придонных водах наблюдался рост всех биогенных элементов и значительное снижение содержания растворенного кислорода. Значительное увеличение здесь содержания общего фосфора и аммонийного и общего азота свидетельствует о высокой интенсивности деструкционных процессов и «молодости» органического вещества осадков. Эта область окисления связана с массовым осаждением растворенных и взвешенных веществ на геохимическом барьере.

Вторая область разложения органического вещества находится ниже по

течению, где рельеф дна залива образует заметное понижение, отгороженное от мористой части участком с небольшими глубинами. Повышение содержания биогенных элементов выражено здесь слабее, чем выше по течению. Наиболее заметно повышение содержания нитратного азота и снижение относительного содержания кислорода. Преобладание полностью окисленных форм азота и незначительное увеличение фосфатов свидетельствует о том, что органическое вещество, находящееся в верхнем слое осадков и придонной воде, уже прошло основные стадии окисления. Эта область, связанная с окислением органики и возникла, скорее всего, на «орографическом» барьере, где изменение динамических характеристик потока и особенность рельефа дна залива создаёт условия для осаждения несомой водой взвеси.

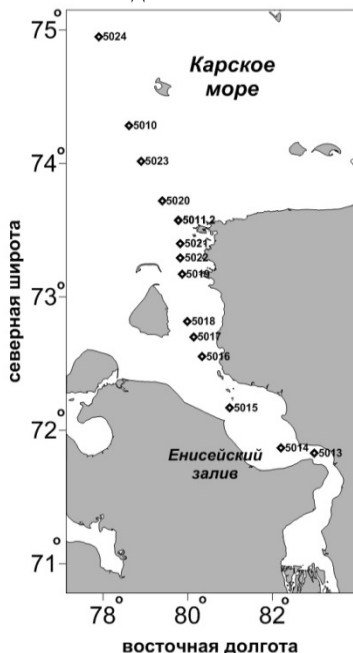


Рисунок 1. Схема станций в Енисейском заливе, 59-й рейс НИС «Академик Мстислав Келдыш»

общего азота от 0.112 до 4.114 мкмоль/м²-сутки и для общего углерода находится в диапазоне от -0.353 до 0.210 мкмоль/м²-сутки.

Оценка диффузионных потоков (J) на границе вода–дно была проведена на основании закона Фика [2]:

$$J = -\phi \cdot D_s \cdot (dC/dx);$$

где C – концентрация компонента в иловом растворе (поровой среде) осадка; x – расстояние от поверхности вглубь осадка. D_s – коэффициент диффузии компонентов в поровой среде осадков. Коэффициент пористости был принят равным 0.95, а коэффициенты диффузии компонентов в поровой среде осадков для $C_{\text{tot}} = 4.01 \cdot 10^{-5}$, $\text{PO}_4 = 2.15 \cdot 10^{-5}$, $\text{Si} = 3.97 \cdot 10^{-5}$, $\text{N}_{\text{tot}} = 7.8 \cdot 10^{-5}$ [3]. Результаты расчетов показаны на рис. 2.

Интенсивность поступления химических элементов из верхнего слоя осадков составляет для фосфора от -0.0051 до 0.0289 мкмоль/м²-сутки, для кремния находится в пределах от -0.4522 до 1.5658 мкмоль/м²-сутки, для

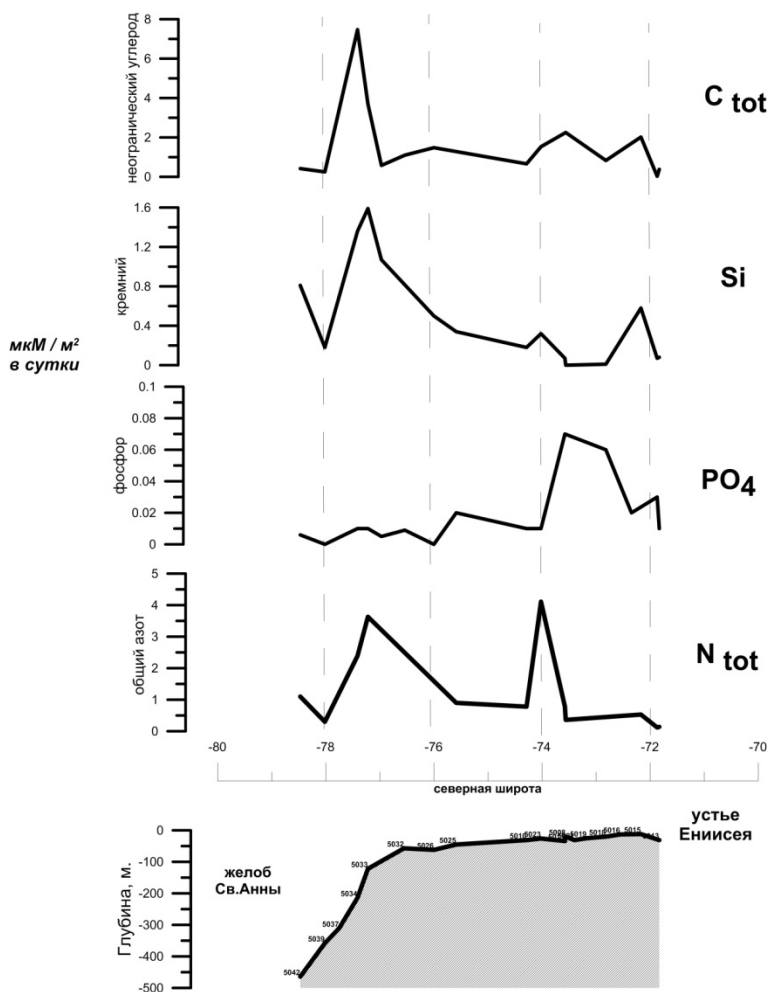


Рисунок 2. Изменение величины потоков химических элементов на объединенном разрезе через Енисейский залив и восточный отрог желоба Св. Анны (мкмоль/м² сутки)

По интенсивности потоков химических элементов (C_{tot}, N_{tot}, Si, PO₄) можно выделить пять зон в зависимости от удаленности от устья Енисея и увеличения глубины. Непосредственно у самого устья реки интенсивность потоков была минимальной на всем разрезе.

Вторая зона где Енисей впадает в Енисейский залив, это первый максимум потока биогенных элементов через границу вода–дно. Здесь находится область лавинной седиментации, именно здесь скорости

осадконакопления наибольшие, в основном в осадок выпадает минеральная взвесь, с наибольшим удельным весом, поскольку скорость несущего потока значительно падает. Считается, что у выхода реки в залив осаждается 90% взвешенного вещества [4].

Третья зона – это зона уменьшения величины потоков химических элементов из осадка. Наиболее тяжелая часть взвеси выпадает в осадок выше по течению, а тонкая взвесь еще не начала осаждаться, поскольку скорость течения еще достаточно высока.

Четвертая зона располагается на бровке шельфа, здесь наблюдается снова увеличение потоков химических элементов из-за осаднения тонкой взвеси, как поступающей из Енисейского залива, так и переносимой прибрежными течениями по шельфу. Далее на склоне снова наблюдается минимум величин потоков химических элементов. Для иловых вод осадков данной зоны характерны низкие концентрации химических элементов по сравнению с зонами максимумов. Что может быть связано с тем, что часть осадков сползает в результате склоновых процессов. Скорость современного осадконакопления здесь не высока.

Последняя пятая зона представлена глубоководными осадками подошвы склона. Здесь на графике мы можем наблюдать снова повышение величины потоков. На самом склоне интенсивность потоков вещества между водой и осадками невелика.

Следует заметить, то что изначально мы могли ожидать максимальные значения интенсивности потоков биогенных элементов не на глубине, а наоборот у берега, так как именно там осаждается наибольшее количество взвеси, и именно там скорости осадконакопления максимальны. Тем не менее, сейчас мы наблюдаем исходя из графика совершенно противоположную ситуацию. Причем это наблюдается не только на станциях нашего объединенного разреза через Енисейский залив и восточный отрог желоба Св. Анны, но и характерно для всех станций рейса. На небольших глубинах интенсивность потока из осадка в воду не велика, наибольшая интенсивность наблюдается на станциях, расположенных на глубинах от 100 до 200 метров, что соответствует бровке шельфа. Глубже 200 метров интенсивность потока практически не меняется.

Как упоминалось выше, из трубок Ниемисто (диаметр 5 см) проводился отбор проб для определения градиента содержания кислорода и растворенного углерода в слое воды над осадками. Отбор проводился сифоном из силиконовой трубки с 2–4 горизонтов из слоя 1–20 см над осадком. Специально для этой цели были подготовлены флаконы малого объема (около 30 мл) для отбора проб на кислород.

В придонной воде речной части разреза градиенты содержания кремния и фосфора были незначительными. Видимо, достаточно высокие скорости течения приводили к выравниванию гидрохимических характеристик. Для кислорода, как более динамичного параметра, влияние течения было не

столь заметным и на большей части станций в непосредственной близости к поверхности осадка (1 см), как правило, наблюдалось падение содержания кислорода на 0.5 – 0.8 мл/л.

Если на речном разрезе в придонном слое проходило выравнивание гидрохимических параметров течением и вертикальные градиенты содержание растворенного кремния, фосфора и величины общей щелочности практически отсутствовали, то на станциях в желобе наблюдалось вполне закономерное увеличение этих параметров в придонном слое. Распределение кислорода было более разнообразным. Из 5 станций, выполненных на склоне и в желобе Св. Анны, на 2 (ст. 5033 и 5039) содержание кислорода в 10 см. слое над осадком увеличивалось на 0.1–0.2 мл/л, на остальных станциях в этом слое наблюдалось падение содержания кислорода на 0.2–0.5 мл/л. Наличие градиентов кислорода в 20–ти см. слое над осадком наблюдалось преимущественно на тех станциях, где интенсивность потоков вещества между водой и осадком была высокой.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маккавеев П.Н., Мельникова З.Г., Полухин А.А. и др. Гидрохимическая характеристика вод западной части Карского моря // Океанология (в печати).
2. Вершинин А.В., Розанов А.Г. Химический обмен на границе вода – дно в океанах и морях. М.: ГЕОС, 2002. 164 с.
3. Schulz H.D. Quantification of Early Diagenesis: Dissolved Constituents in Marine Pore Water // Marine Geochemistry / Eds. Schulz H.D., Zabel M. Springer: Heidelberg, Bern, NY, 2000. P. 85–128.
4. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34. № 5. С. 735–747.

On the materials of the cruise 59 of R/V "Akademik Mstislav Keldysh" fluxes of phosphorus, nitrogen, silicon and inorganic carbon between the water and the top layer of sediment were calculated. The highest intensity of exchange at water–sediment interface is marked on the shelf–break as well as at the beginning of the Yenisei Gulf. Vertical gradients of nutrients and oxygen content in 20–cm layer of bottom water were observed in places of high flux intensity of matter between water and sediment.

Костылева А.В.¹, Степанова С.В.², Полухин А.А.²

(¹Южное отделение института океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Геленджик, e-mail: ventis-ire@yandex.ru; ²Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва)

Биогеохимические особенности материкового стока российского сектора Черного моря в районе Большого Сочи

Kostyleva A.V.¹, Stepanova S.V.², Polukhin A.A.²

(¹Southen branch of Shirshov Institute of Oceanology RAS, Gelendzhik; ²Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

Biogeochemical peculiarities of continental inflow of Russian coast of the Black Sea near the Greater Sochi region

Общее число впадающих в Черное море рек приближается к 1000, но лишь 10 из них относятся к категории крупных. Именно на них приходится более 80% годового объема речного стока в Черное море [1]. Для российского сектора Черного моря изучение влияния стока малых и средних рек на прибрежные экосистемы имеет важное как прикладное, так и научное значение. Именно речной сток в основном характеризуют процессы, проходящие в бассейнах водосбора, как природной, так и антропогенной природы.

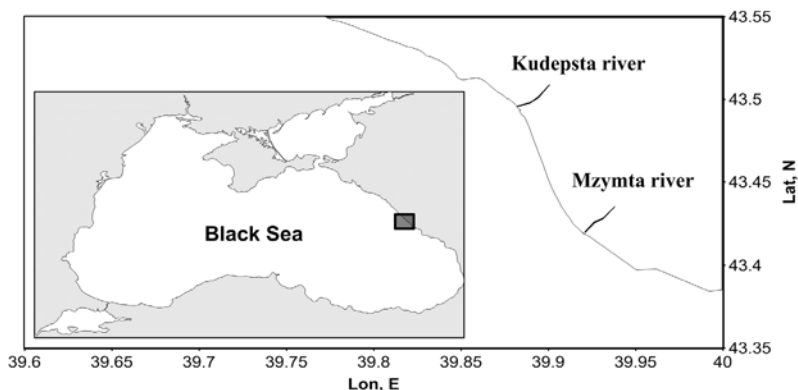


Рисунок 1. Район исследования.

Планомерные работы по изучению стока рек российского побережья Черного моря ведутся в ИО РАН в 2006 г. В данной работе представлены результаты гидрохимических исследований речного стока в районе Большого Сочи, полученные в мае 2011 года (рис. 1). Исследуемый полигон включает в себя приустьевые районы двух рек – Мзымты и Кудепсты –

значительно отличающихся друг от друга по своему составу и степени антропогенного давления, что даёт возможность проследить распространение стока каждой отдельной реки [2].

С целью исследования динамики изменчивости гидрохимических параметров в районе эстуариев этих рек в 2011 г. были организованы два выхода 27 и 29 мая, по единой сетке станций. Собранные данные включали в себя основные биогенные элементы (фосфаты, нитраты, нитриты, кремний), pH, общую щелочность (Alk), растворенный в воде кислород, а также растворенный органический углерод (DOC – dissolved organic carbon). По данным pH и Alk были рассчитаны компоненты системы карбонатного равновесия. Пробы на DOC консервировались соляной кислотой до pH = 2, а затем в лабораторных условиях измерялись на анализаторе общего углерода Vario TOC Cube немецкой компании Elementar с применением метода высокотемпературного каталитического окисления [3].

За период, прошедший в период между двумя выходами с 27 по 29 мая, значительно изменилась гидрологическая и биогеохимическая картины на исследуемом полигоне. Если 27 мая соленость варьировалась от 4.4 до 17.7 psu, то 29 мая – от 11.9 до 17.7 на тех же точках отбора, что может свидетельствовать о смещении плюма и/или поступлении в приустьевую зону водных масс из другого района моря. Изменилось также и распределение основных биогенных элементов, кислорода и DOC. Так в приустьевом районе р. Мзымты концентрация DOC возросла почти в полтора раза с 115 μM до 186 μM , в то время, как в устье р. Кудепсты она уменьшилась с 246 до 224 μM .

Для характеристики потребления кислорода на окисление органического вещества удобно использовать т.н. кажущееся потребление кислорода (AOU, apparent oxygen utilization) [4]. Оно определяется следующим образом: $\text{AOU} = [\text{O}_2]_{\text{равн.}} - [\text{O}_2]_{\text{изм.}}$, где $[\text{O}_2]_{\text{равн.}}$ – концентрация растворенного кислорода (μM), которая была бы при равновесии с атмосферой при температуре и солености данного водного слоя *in situ*, а $[\text{O}_2]_{\text{изм.}}$ – фактическая концентрации кислорода (μM) [5].

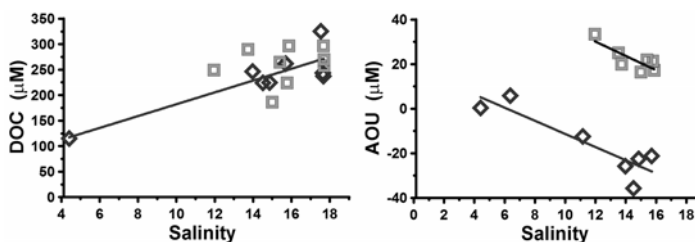


Рисунок 2. Зависимости DOC и AOU от солености (ромбы – 27 мая, квадраты – 29 мая)

Если 27 мая на акватории полигона преобладали продукционные процессы (AOU преимущественно < 0), то 29 мая было обнаружено преобладание деструкционных процессов (AOU > 0) (рис. 2). Однако, несмотря на разительные биогеохимические изменения, сохранялась общая тенденция: в распресненных водах ($\sim 4 - 16$ psu) четко прослеживалась обратная зависимость AOU от солености (для 27 мая коэффициент корреляции $R = -0.89$, для 29 мая $R = -0.81$), что, скорее всего, связано с расходом кислорода в приустьевых распресненных районах на окисление растворенного и взвешенного органического вещества. При этом в первый день была обнаружена сильная обратная корреляция AOU с DOC (для 27 мая $R = -0.80$), в то время как во второй день исследования никакой взаимосвязи между AOU и DOC найдено не было (для 29 мая $R = 0.05$). Этот факт может быть объяснен изменением гидрологического режима (интенсивное перемешивание, принос новых водных масс) и высокой скоростью разложения лабильного органического вещества [6].

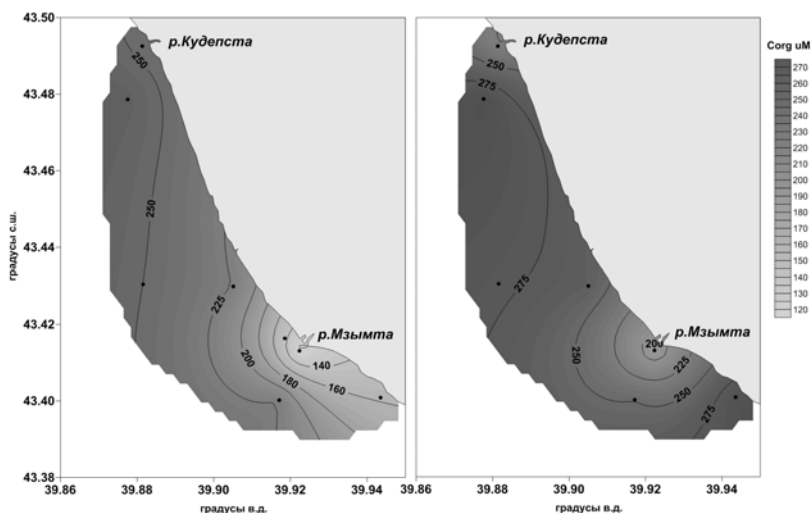


Рисунок 3. Карта распределения DOC по поверхности в районе исследования (27 мая – слева, 29 мая – справа).

Как уже отмечалось, основная особенность гидрохимии этого района состоит в том, что обе реки, впадающие в море, значительно отличаются друг от друга по химическому составу вод. Воды р. Кудепста содержат много карбонатного углерода, в 4–5 раз больше чем р. Мзымта, и в 1.5–2 раза больше DOC, что несомненно отражается и на водах приустьевых участков (рис. 3).

Также р. Мзымта характеризуется более существенным выносом

биогенных элементов (фосфатов, нитратов и кремния). Интересным является тот факт, что отношение азота ($\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) к фосфору (PO_4^{3-}) на исследуемом полигоне варьировалось от 1.7 до 7.3 27 мая и от 1.5 до 13 – 29 мая. Из этого можно сделать вывод, что в данном районе в период проведения экспедиций азот был элементом, лимитирующим продукционные процессы, что может быть связано с активным потреблением его при цветении диатомовых водорослей.

Для обеих рек характерен дефицит растворенного органического вещества по сравнению с морскими водами. При этом воды р. Мзымты обеднены DOC в большей степени, чем воды р. Кудепсты. Различными авторами было описано консервативное поведение DOC по отношению к солености, и изначально предполагалось, что такой характер распределения является основным для эстуариев. Сравнивая распределение DOC в самых разных эстуариях Мирового океана, было обнаружено различное поведение этого параметра, как консервативное, так и с отклонениями от консервативности в сторону избытка или дефицита DOC [7].

По данным выхода 27 мая нами было обнаружено, что распределение DOC прямо пропорционально солености ($R = 0.87$) (рис. 2). Во время выхода 29 мая положительная корреляция DOC от солености сохранялась, но была более слабая ($R = 0.21$), что, опять-таки, связано (по нашему мнению) с изменением гидрологической обстановки (рис. 2).

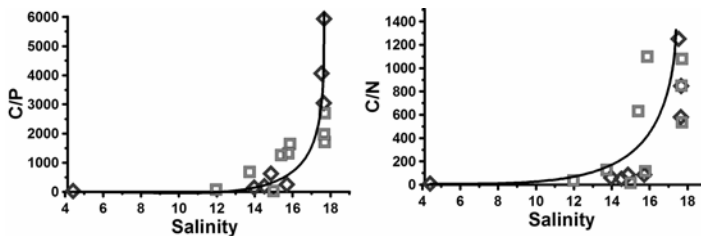


Рисунок 4. Зависимости C/P и C/N от солености (ромбами обозначены данные за 27 мая, квадратами – за 29 мая)

Хорошо отражают степень обогащения морской воды углеродом по сравнению с речной экспоненциальные зависимости отношений растворенного органического углерода к минеральному фосфору (C:P) и к минеральному азоту (C:N) от солености на всем исследуемом полигоне (рис. 4).

Из приведенных на рис. 4 зависимостей можно сделать вывод, что в исследуемом районе Черного моря, подверженному сильному антропогенному воздействию из-за бытовых и техногенных стоков Сочинской агломерации, имеет место «вторичное» накопление DOC, связанное не с аллохтонным выносом органического вещества, а скорее со

значительным поступлением из рек биогенных элементов, стимулирующих первичную продукцию по мере увеличения солености *in situ*.

Река Мзымта находится под значительно большим антропогенным давлением, чем р. Кудепста. Это подтверждается тем, что, как говорилось выше, в водах Мзымты значительно ниже содержание DOC, чем в Кудепсте, а содержание биогенных элементов – выше, в виду низкого их потребления. Возможно, это связано с обширными строительными работами в нижней части долины р. Мзымта объектов Олимпиады 2014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jaoshvili Sh. The rivers of the Black Sea. European Environmental Agency. Technical report no. 71. http://reports.eea.eu.int/technical_report_2002_71/
2. Kostyleva A.V., Podymov O.I., Makkaveev P.N., Polukhin A.A. Influence of small rivers runoff on the hydrochemical structure of coastal waters of the north-eastern Black Sea // Coastal Engineering 2011: Conference proceedings. San-Diego, ASCE, 2011. P. 286–297.
3. Sugimura Y., Suzuki Y. A high temperature catalytic oxidation method of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of liquid samples // Marine Chemistry. 1988. V. 24. P. 105–131.
4. Тищенко П.П., Тищенко П.Я., Звалинский В.И., Сергеев А.Ф. Карбонатная система Амурского залива (Японское море) в условиях гипоксии // Океанология. 2011. № 2. С. 246–257.
5. Redfield A.C., Ketchum B.H, Richards F.A. The influence of organisms on the composition of seawater // The Sea. Ed: M.N.Hill. New York: Interscience, 1963. V. 2. P. 26–77.
6. Kirchman D.L., Suzuki Y., Garside C., Ducklow H.W. High turnover rate of dissolved organic carbon during a spring phytoplankton bloom // Nature. 1991. V. 352. P. 614–621.
7. Hansell D.A., Carlson C.A. Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter. San Diego: Academic press, 2002. 774 P.

A two days study was carried out in the mixing zone of the Black Sea waters and waters of the Mzymta and Kudepsta rivers in May 2011. Chemical composition of two rivers significantly differed from each other. However, the amount of DOC (dissolved organic carbon) in both rivers was lower than in the offshore waters. The Mzymta River suffered from far greater anthropogenic impact than Kudepsta. It was confirmed by significantly higher amount of nutrients in the former due to very low consumption and significantly lower amount of DOC.

Кукина С.Е.¹, Лобус Н.В.¹, Пересыпкин В.И.¹, Смуров А.В.², Банг Ч.В.³

(¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, ²Музей земледения МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, ³Российско-вьетнамский тропический научно-исследовательский и технологический центр, Приморское отделение, Вьетнам, e-mail: peresypkin@ocean.ru)

**Распределение микроэлементов в донных отложениях
разреза река Кай – эстуарий – залив Нячанг
(Южно-Китайское море)**

Koukina S.E.¹, Lobus N.V.¹, Peresypkin V.I.¹, Smurov A.V.², Bang Ch.V.³

(¹PP Shirshov Institute of Oceanology of RAS, Russia, ²Physical Geography Museum of MSU, Russia, ³Vietnamese Tropical Research and Technology Center, Viet Nam)

**Distribution of trace metals in sediments from the Khai River –
Nha Trang Bay estuarine system (South China Sea)**

Зоны смешения речных и морских вод (эстуарии), в которых трансформируется осадочный материал, приносимый речным стоком, являются ключевым звеном геохимической миграции элементов [1, 2].

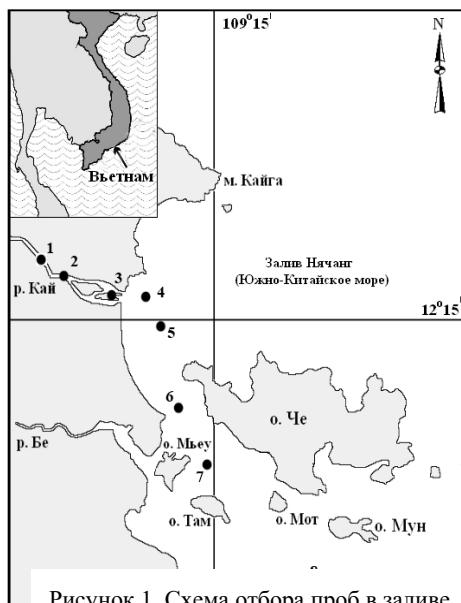


Рисунок 1. Схема отбора проб в заливе Нячанг

В последние десятилетия побережье залива Нячанг Южно-Китайского моря испытывает значительное антропогенное воздействие, связанное с выносами минеральных и органических веществ, производимых промышленными и туристическими объектами [3, 4]. При исследовании таких активных пограничных зон микроэлементы могут служить индикаторами уровня антропогенного загрязнения, а также маркерами природных биогеохимических процессов.

Целью настоящего исследования является оценка экологического состояния донных отложений эстуарной системы река Кай – залив Нячанг на основе анализа распределения макро- и микроэлементов на

геохимическом барьере река–море.

Материалом для данного исследования послужили пробы донных осадков, отобранные в 2010 г. в реке, эстуарии реки Кай и прилегающей части залива Нячанг.

В пробах донных отложений измерение массовой концентрации Si осуществлялось на рентгеновском аппарате СПЕКТРОСКАН МАКС – GV в лаборатории геохимии и минералогии почв ИФХ и БПП РАН. Содержание органического ($C_{\text{орг}}$) и неорганического (карбонатного) углерода ($C_{\text{карб}}$) определяли методом высокотемпературного сжигания в лаборатории химии океана ИО РАН на приборе Shimadzu analyzer TOC Vcph (Shimadzu Co). Содержание Hg определяли методом пиролиза на приборе РА–915+ с приставкой ПИРО–915+ в лаборатории физиологии и токсикологии водных животных ИБВВ РАН.

Содержание S, P, Al, Fe, Ti, Mn, Mg, Ca, Na, K, Cr, Ni, Cd, V, Zn, Cu, Pb, Sb, Bi, Sn, Ag, Li, Co, As, Zr, Mo и U в образцах определяли методом масс–спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в АСИЦ ИПТМ РАН на приборе X–7, Thermo Scientific, США. Для контроля правильности аналитических определений использовали стандартные образцы состава донных отложений СДО–2, СДО–3, ГСО 521–84П, AGV–2 (США).

Гранулометрический состав исследуемых осадков характеризуется преобладанием материала алевропелитовой размерности. Отложения в речной части трансекта (ст. 1–4) представлены алевроитовыми илами, мористее (ст. 6–8) – тонкими пелитовыми илами.

Органическое вещество донных осадков изученной части эстуария реки Кай и залива Нячанг имеет смешанный планктоногенно–терригенный генезис [4]. Содержание органического углерода в пробах и варьировало в пределах 0.5–1.95% и составило в среднем 0.95%. Среднее значение содержания органического углерода в изученных донных отложениях находится между величинами среднего содержания $C_{\text{орг}}$ в субконтинентальных осадочных породах (0.56%) и донных отложениях рек мира (1.4%) и соотносится со средним значением $C_{\text{орг}}$ для континентального склона Тихого океана (1.05%) [4–7].

Средние уровни содержания элементов Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca, P, S, Na, K, Mn, Cr, Ni, Cd, V, Zn, Cu, Pb, Sb, Bi, Sn, Li, Co, As, Zr, Mo и U в донных отложениях разреза река Кай – залив Нячанг были ниже или соответствовали средним уровням содержания этих элементов в пелагических глинах и осадках рек мира. Средний уровень содержания Bi был выше средних концентраций Bi в пелагических глинах и осадках рек мира в 3–7 раз, средний уровень содержания Ag был выше средних концентраций Ag в пелагических глинах и осадках рек мира на 1 и 2 порядка, соответственно [6–8].

В соответствии с рекомендациями по оценке качества донных отложений, установленные средние уровни содержания тяжелых металлов Hg, Cd, Cu, Cr and Zn в донных отложениях разреза река Кай – залив Нячанг

были ниже опасных концентраций, вызывающих вредное воздействие на биоту [9]. Содержания As, Ni и Pb были выше концентраций, соответствующих низкому эффекту токсичности (ERL – effect range–low, incidence of adverse biological effect 30%), но ниже концентраций, соответствующих среднему уровню токсичности (ERM – effect range–median, incidence of adverse biological effect 70%). Среднее содержание Ag превышало низкий уровень токсичности (ERL) в 4 раза, средний уровень токсичности (ERM) на 12% (ERM).

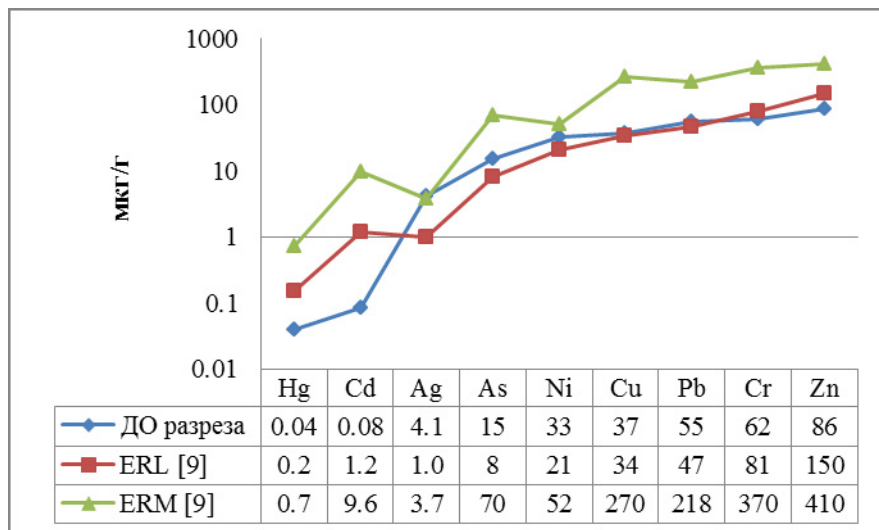


Рисунок 2. Средние содержания элементов в ДО разреза река Кай – залив Нячанг и опасные концентрации, вызывающие вредное воздействие на биоту

Средние уровни содержания элементов Cd, Co, Cu, Cr, Zr и V в донных отложениях разреза река Кай – залив Нячанг были значительно ниже содержания этих элементов в индустриально загрязненных почвах Вьетнама и ниже или на уровне их содержаний в сельскохозяйственных почвах Вьетнама, признанных незагрязненными тяжелыми металлами [10]. Содержание Ni, Zn и Pb было ниже уровня содержания этих элементов в индустриальных почвах Вьетнама, но превышало содержание в незагрязненных сельскохозяйственных почвах в среднем на 30%.

Al принято использовать в качестве индикатора терригенной поставки осадочного материала в бассейн седиментации. Используя отношение элемент Me/Al, можно качественно оценить роль терригенного процесса в распределении металла по площади бассейна [11]. Анализ особенностей распределения содержания элементов по разрезу река–море с применением

нормирования по Al и корреляционного анализа Спирмена выявил следующие ассоциации элементов.

Валовое и нормированное содержание Ca, Ba и Sr распределено в донных отложениях разреза река Кай – залив Нячанг неравномерно, накопление этих элементов контролируется уровнем содержания в осадках карбонатного углерода C_{carb} (коэффициент корреляции Спирмена 0.97–0.98).

Нормированное по Al содержание Fe, Ti, Mg, Mn, Zn, V, Li, Co и Cs, а также общий фосфор распределены по разрезу равномерно с тенденцией к повышению в мористой части разреза с уменьшением среднего гранулометрического размера частиц осадка. Эти элементы в изученных донных отложениях преимущественно связаны с наиболее тонкодисперсной глинистой алюмосиликатной фракцией. В морской части эстуария при затухании стоковой составляющей течений и гомогенизации эстуарных вод создаются благоприятные гидродинамические условия для осаждения тонкодисперсной части взвеси, обладающей высокой сорбционной емкостью в отношении микроэлементов. При этом, распределение Mg, Mn, Li, Co и Cs отличается небольшим промежуточным пиком отношения элемент/Al в наиболее грубодисперсном осадке разреза (песок с включениями ракушки; ст. 5). Часть этих элементов может быть связана с грубообломочной фракцией осадка.

Элементы As, Sn, Bi, U, Cd и Mo отличаются относительно равномерным распределением со значимым плавным повышением отношения элемент/Al в средней части разреза в интервале солености 7–36‰ (ст. 2–6). Обогащение донных отложений элементами As, Sn, Bi, U, Cd, Mo, а также общей серой, выявленное в зоне эстуарного смешения вод, может быть обусловлено активно протекающими при нарастании ионной силы раствора процессами флокуляции, коагуляции и седиментации растворенных (коллоидных) и взвешенных веществ речного стока, которые сопровождаются «захватом» растворенных и взвешенных микроэлементов.

В распределении Ni, Cr и, в меньшей степени, Zr выявлен максимум содержания (как валового, так и нормированного) в средней части разреза (ст. 4). Содержание Cu, Pb, Sb и, в особенности, Ag резко повышено в районе рыбацкого порта и прилегающих поселений (ст. 3–5), что может быть обусловлено точечным загрязнением бытовыми сточными водами, а также производством, эксплуатацией, ремонтом и утилизацией малых судов.

Заключение

Выявленные уровни содержания элементов Al, Fe, Ti, Mg, Ca, P, S, Na, K, Mn, Cr, Ni, Cd, V, Zn, Cu, Pb, Sb, Bi, Sn, Li, Co, As и Zr в донных отложениях разреза река Кай – залив Нячанг не являются критическими для морской биоты. Уровень содержания Ag значительно превышает референсные значения, является критическим, что в условиях повышенной рекреационной нагрузки требует дополнительного исследования.

Анализ распределения содержания элементов в донных отложениях выявил особенности геохимического поведения групп элементов на барьере река – море в эстуарной системе река Кай – залив Нячанг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // *Океанология*. 1994. Т. 34. № 5. С. 735–747.
2. Wolanski E. *Estuarine Ecohydrology*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2007. 157 pp.
3. Павлов Д.С., Новиков Г.Г., Левенко Б.А. (ред.). Особенности структуры и функционирования прибрежных экосистем Южно-Китайского моря. М.: ГЕОС, 2006. 280 с.
4. Пересыпкин В.И., Смуров А.В., Шульга Н.А. и др. Состав органического вещества воды, взвеси и донных отложений осадков залива Нячанг (Вьетнам, Южно-Китайское море) // *Океанология*. 2011. Т. 51. № 6. С. 1020–1029.
5. Романкевич Е.А., Ветров А.А., Пересыпкин В.И. Органическое вещество Мирового океана // *Геология и геофизика*. 2009. Т. 50. № 4. С. 401–411.
6. Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдисов А.А. Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. М.: Наука, 1990. 182 с.
7. Савенко В.С. Химический состав взвешенных наносов рек мира. М.: ГЕОС, 2006. 175 с.
8. Li Y.H., Schoonmaker J.E. Chemical composition and mineralogy of marine sediments // *Treatise on Geochemistry*. 2003. V. 7. P. 1–35.
9. Long E.R., MacDonald D.D., Smith S.L., Calder F.D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments // *Environmental Management*. 1995. V. 19. P. 81–97.
10. Thuy H.T.T., Tobshchall H.G., An P.V. Distribution of heavy metals in urban soils – a case study of Danang–Hoian area (Vietnam) // *Environmental Geology*. 2000. V. 39. № 6. P. 603–610.
11. Демина Л.Л., Филиппева К.В., Шевченко В.П. и др. Геохимия донных осадков в зоне смешения реки Кемь (Белое море) // *Океанология*. 2005. Т. 45. № 6. С. 851–865.

Al, Fe, Ti, Mg, Ca, P, S, Na, K, Mn, Cr, Ni, Cd, V, Zn, Cu, Pb, Sb, Bi, Sn, Ag, Li, Co, As, Zr and Mo were first determined in surface sediments from the river Khai – Nha Trang Bay estuarine system of the South China Sea. Element abundance, distribution and partitioning on the river–sea geochemical barrier were studied.

**Кукина С.Е.¹, Лобус Н.В.¹, Пересыпкин В.И.¹, Смуров А.В.²,
Банг Ч.В.³, Шахпендерян Е.А.⁴, Сухова Т.Г.⁴**

⁽¹⁾Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, ⁽²⁾Музей землеведения МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, ⁽³⁾Российско-вьетнамский тропический научно-исследовательский и технологический центр, Приморское отделение, Вьетнам,

⁽⁴⁾Географический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, e-mail: skoukina@ocean.ru

Формы железа и микроэлементов в донных отложениях эстуарной системы река Кай – залив Нячанг (Южно- Китайского море)

**Koukina S.E.¹, Lobus N.V.¹, Peresypkin V.I.¹, Smurov A.V.²,
Bang Ch.V.³, Shachpenderyan E.A.⁴, Sukhova T.G.⁴**

⁽¹⁾P.P. Shirshov Institute of Oceanology of RAS, Russia, ⁽²⁾Physical Geography Museum of MSU, Russia, ⁽³⁾Vietnamese Tropical Research and Technology Center, Viet Nam,

⁽⁴⁾Geography Faculty of MSU, Russia)

Forms of iron and microelements in sediments from the Khai River – Nha Trang Bay estuarine system (South China Sea)

Эстуарные и прибрежные донные отложения (ДО) являются уникальными «ловушками» для элементов, поступающих в морскую среду с водами рек, вследствие чего донные отложения таких районов в возрастающей степени загрязняются токсичными веществами, в том числе, тяжелыми металлами [1]. Подвижность и потенциальная биологическая доступность микроэлементов в донных отложениях существенно зависит от форм их нахождения и типа связи с матрицей образца [2].

В ходе исследований 2010–2012 гг. были установлены повышенные уровни содержания и/или аномалии в характере распределения Cu, Zn, Ni, Pb, Cr и, особенно, Ag донных отложениях эстуарной системы река Кай – залив Нячанг [3]. В условиях тропического почвообразования Южного Вьетнама, большая часть микроэлементов верхних почвенных горизонтов, являющихся основным поставщиком материала взвешенных речных наносов и прибрежных донных отложений, связана с тонкодисперсным глинистым веществом и несиликатными (оксидными) формами железа [4]. Целью настоящего исследования явилась сравнительная оценка содержания форм нахождения и геохимической подвижности Fe, как основного элемента-носителя микроэлементов, а также Mn, Li, Cu, Zn, Ni, Pb, Cr и Ag в донных отложениях эстуария реки Кай и залива Нячанг.

Материалом для данного исследования послужили пробы донных осадков, отобранные в 2010 г. в реке, эстуарии реки Кай и прилегающей части залива Нячанг. Валовое содержание Fe, Mn, Li, Cu, Zn, Ni, Pb, Cr и Ag в образцах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в АСИЦ ИПТМ РАН на приборе X-7, Thermo Scientific, США. Содержание форм железа, марганца и микроэлементов в образцах

определяли методом селективной экстракции с дальнейшим определением элементов на атомно–абсорбционном спектрометре Hitachi 180–80 в лаборатории геохимии ландшафтов и географии почв Географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Содержание силикатных форм железа рассчитывали как разность валового содержания и несиликатной формы. Содержание окристаллизованных соединений железа рассчитывали как разность несиликатных и аморфных соединений (табл. 1–2, рис. 1).

Таблица 1. Вытяжки для определения группового состава железа и сопутствующих микроэлементов в донных отложениях

Вытяжка	Мера–Джексона [5]	Тамма [5]	Уксусно–кислая [6]	Азотно–кислая[5, 6]
Основные реагенты	Дитионит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pH 6.5–7	Буферный раствор Тамма $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_7$ pH 3.2–3,3	Уксусная кислота 25% CH_3COOH	Азотная кислота 2M HNO_3
Основные экстрагируемые формы элементов	Несиликатные соединения Fe и связанные микроэлементы	Аморфные соединения Fe и связанные микроэлементы	Подвижные соединения Fe и микроэлементов	Кислото–растворимые соединения Fe и микроэлементов

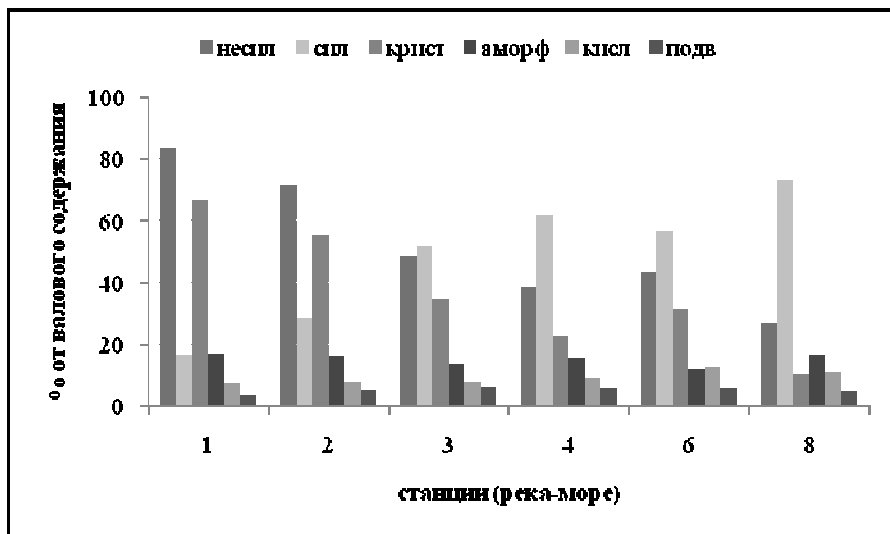


Рисунок 1. Групповой состав соединений железа в донных отложениях

Таблица 2. Содержание форм металлов в донных отложениях

формы	Fe					Mn				
	вал	несил	аморф	кисл	подв	вал	несил	аморф	кисл	подв
1	16800	14000	2850	1230	608	285	160	174	156	120
2	25900	18500	4125	2000	1405	200	100	78	73	70
3	23100	11200	3150	1800	1476	200	44	39	39	38
4	33600	12940	5280	3100	1990	377	74	80	82	70
6	43400	18800	5250	н/о	2440	354	80	98	н/о	72
8	38500	10400	6345	4300	1840	593	152	162	256	193
среднее	30217	14307	4500	2486	1627	335	102	105	121	94
формы	Zn					Pb				
	вал	несил	аморф	кисл	подв	вал	несил	аморф	кисл	подв
1	65.1	2.7	2.3	4.7	3.1	32.2	1.3	3.8	12.7	7.6
2	64.5	4.2	4.2	5.5	4.8	47	0.65	7.7	23	12.4
3	63.9	3.5	4.5	7.5	6.8	86.2	0.78	4.9	16	11
4	96.4	3.5	4.1	10	7.5	82.5	0.52	4.5	22.5	11
6	119	н/о	н/о	н/о	12.5	49.8	н/о	н/о	н/о	13.5
8	97	0.52	3.7	12.5	4.2	46.1	0.26	0.6	18	12.7
среднее	84.3	2.9	3.8	8.0	6.5	57.3	0.7	4.3	18.4	11.4
формы	Li					Cr				
	вал	несил	аморф	кисл	подв	вал	несил	аморф	кисл	подв
1	26.3	≤0.10	≤0.10	0.1	0.1	24.7	2.1	≤0.10	0.9	0.7
2	32	≤0.10	≤0.10	0.5	0.5	28.1	3.3	1.3	1.4	1
3	34	≤0.10	≤0.10	0.5	≤0.10	34	2.3	0.7	1.3	1
4	44.4	≤0.10	0.5	0.9	1.0	151	3.6	2	2	1.5
6	56.3	н/о	н/о	н/о	1	53.5	н/о	н/о	н/о	1.9
8	65.8	≤0.10	1.8	2.6	1.2	75.7	1.4	2.4	2.8	2.7
среднее	43.1	н/о	1.2	0.9	0.7	61.2	2.5	1.6	1.7	1.5
формы	Cu					Ni		Ag		
	вал	несил	аморф	кисл	подв	вал	кисл	вал	кисл	
1	18.9	≤0.10	2.2	3	0.2	10.8	0.3	1.2	0.2	
2	18.5	≤0.10	2.2	2.2	0.4	12.4	0.4	0.2	0.2	
3	69.2	≤0.10	3	3.2	1.3	20.5	1	11.6	≤0.10	
4	74.6	≤0.10	2.4	2.9	0.4	96.6	1	12	≤0.10	
6	27.3	н/о	н/о	н/о	0.8	19.3	н/о	0.4	н/о	
8	30.6	≤0.10	0.8	1.7	0.2	35.8	2.5	2.4	≤0.10	
среднее	39.9	н/о	2.1	2.6	0.6	32.6	1.0	4.6	0.2	

Валовое содержание железа в донных отложениях варьирует в широких пределах (1.6–4.3%) и возрастает по разрезу река Кай → залив Нячанг. Среднее значение 3% согласуется со средним содержанием железа в донных осадках рек мира (2.5%), но понижено по сравнению с пелагическими

глинами Мирового океана (6.5%). Силикатные соединения Fe (железо алюмосиликатов, «сил»), составляют 16–72% от валового содержания Fe в донных отложениях. Абсолютное и относительное содержание силикатного железа резко возрастает в донных отложениях в направлении река→море. Несиликатные соединения Fe (железо оксидов и гидроксидов, «несил»), составляют от 27 до 80 % от валового содержания Fe в донных отложениях (табл. 2, рис. 1). В свою очередь, несиликатное железо представлено окристаллизованными оксидами и гидроксидами («крист», 40–80% от несиликатной формы Fe, 11–66% от валового содержания Fe), и аморфными оксидами и гидроксидами Fe («аморф», 20–60% от несиликатной формы Fe, 13–17% от валового содержания Fe). В направлении река→море доля суммарной несиликатной формы и окристаллизованных оксидов и гидроксидов Fe в составе донных отложений снижается. Доля аморфных соединений Fe незначительно изменяется в ДО по разрезу и составляет 12–17% от валового содержания Fe в донных отложениях, тогда как количественное содержание аморфной формы повышается в два раза (2850 →6345 мкг/г) от речной станции 1 к морской станции 8. На геохимическом барьере река–море при изменении pH среды растворенные в воде железосодержащие соединения гидролизуются с образованием гидроокиси $Fe(OH)_3$, которая далее коагулирует и осаждается. Смешение гидроксидных и глинистых частиц приводит к образованию оксидной пленки вокруг частиц глинистых минералов и накоплению силикатной (в составе глинистых минералов) и аморфной (свежевыпавшие оксиды и гидроксиды) форм железа в донных отложениях. Оксиды и гидроксиды железа являются высокоэффективными осадителями микроэлементов в эстуарных системах, так как в процессе образования и агломерации гелей оксидов железа происходит интенсивный захват рассеянных элементов из воды [2]. Так, в донных отложениях залива Нячанг количество Mn, Li, Zn, Pb и Cu, извлекаемых вытяжкой Тамма, в основном превышает их содержание в вытяжке Мера–Джексона (табл. 2). Средняя доля «несиликатной» формы составила 30% от валового содержания для Mn, 1.2 % для Pb, 3.4 % для Zn, 2.7% для Cr. Средняя доля «аморфной» формы составила 31 % от валового содержания для Mn, 7.5% для Pb, 4.5% для Zn, 5.3% для Cu, 2.6% для Cr и 2.7% для Li. Микроэлементы Mn, Li, Zn, Pb и Cu в изученных ДО, вероятно, преимущественно связаны с аморфными оксидами и гидроксидами железа, тогда как Cr может входить в состав хорошо окристаллизованных оксидов Fe и органических соединений.

Азотнокислая и уксуснокислая вытяжки широко используются для целей экологической оценки почв и донных отложений [5, 6]. Доля элементов, переходящая в данные вытяжки, называется **экстракционным критерием**, по нему оценивается степень загрязненности, геохимическая подвижность и потенциальная биодоступность элемента в различных грунтах. Средняя доля элемента, экстрагируемая азотнокислой вытяжкой («кисл»), составила

36% от валового содержания для Mn, 32% для Pb, 9.4% для Zn, 8% для Fe, 6.5% для Cu, 3% для Ni, 2.7% для Cr и 2% для Li. Доля подвижных соединений микроэлементов («подв»), экстрагируемых уксуснокислй вытяжкой, составила в среднем 28% от валового содержания для Mn, 20% для Pb, 7.7% для Zn, 5.4% для Fe, 2.4% для Cr, 1.6% для Li и 1.5% для Cu. По уровню содержания в уксуснокислй вытяжке элементы можно условно распределить на три группы по уровню геохимической подвижности в донных отложениях залива Нячанг: 1) Ni, Ag, Li, Cr и Cu – «слабоподвижные»; 2) Fe и Zn – «среднеподвижные»; 3) Mn и Pb – «подвижные».

По суммарному экстракционному критерию (в азотнокислой и уксуснокислй вытяжках) изученные элементы в донных отложениях залива Нячанг можно расположить в следующий ряд в порядке возрастания потенциальной биодоступности: **Ag<Ni<Li<Cu<Cr<<Fe<Zn<<Pb<<Mn.**

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34. № 5. С. 735–747.
2. Демина Л.Л. Формы миграции тяжелых металлов в океане. М.: Наука. 1982. 160 с.
3. Кукина С.Е., Лобус Н.В., Пересыпкин В.И., Смуров А.В., Банг Ч.В. Распределение микроэлементов в донных отложениях разреза река Кай – эстуарий – залив Нячанг // Данный сборник.
4. Motuzova G.V., Hong Van N.T. The geochemistry of major and trace elements in the agricultural terrain of South Viet Nam // Journal of Geochemical Exploration. 1999. V. 66. P. 407–411.
5. Воробьева Л.А. Теория и практика химического анализа почв. М.: ГЕОС. 2006. 400 с.
6. Loring D.H., Rantala R.T.T. Manual for geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter // Earth–Science Reviews. 1992. V. 32. P. 235–283.

Total, non–silicate, amorphous, acid soluble and labile forms of Fe and microelements (Mn, Zn, Pb, Li, Cr, Cu, Ni, Ag) were determined by selective extraction in the surface sediments from the river Khai – Nha Trang Bay estuarine system of the South China Sea. The potential bioavailability of trace heavy metals that were found most abundant in the regional sediments was estimated as low for Cr, Cu, Ni Ag (and Li), moderate for Zn (and Fe) and heightened for Pb (and Mn). The most bioavailable microelements in sediments that were studied were scavenged by amorphous iron oxyhydroxides in the course of estuarine sedimentation.

Лазарева Е.В.¹, Парфенова А.М.¹, Романова Н.Д.²

(¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет; e-mail: elasareva@ya.ru; ²Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва)

Влияние нанопланктона на агрегативную устойчивость природных коллоидных систем при различной солености

Lasareva E.V.¹, Parfenova A.M.¹, Romanova N.D.²

(¹Lomonosov Moscow State University, Chemical department; ²P.P. Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow)

The influence of nanoplankton on the aggregative stability of natural colloidal systems under different salinity

Перенос взвешенных веществ через барьерную зону река–море, как один из факторов, формирующих состав морской воды, является предметом постоянных исследований [1]. Транспорт речных коллоидов через барьерную зону не так хорошо изучен из-за нестабильности этой компоненты речных и морских вод, хотя именно эта компонента в значительной степени формирует гидрохимический состав морских вод. Прохождение барьера зависит от стабилизации коллоидных частиц, которая возможна за счет двойного электрического слоя (ДЭС) и/или адсорбции поверхностно-активных веществ. Дестабилизация коллоидной системы, вызванная поджатием ДЭС и агрегацией коллоидных частиц в присутствии флокулянтов, приводит к потере ее агрегативной устойчивости, и в дальнейшем к седиментации. Растворенные в речной и морской воде органические вещества способны как повышать устойчивость коллоидных систем – (являясь поверхностно-активными веществами) и способствовать прохождению маргинального фильтра, так и понижать устойчивость, приводя к увеличению размера частиц (являясь флокулянтами). Источником органических веществ в воде могут являться микробные сообщества. Было высказано предположение, что в условиях барьерной зоны, при увеличении солености, органические вещества, секретируемые микроорганизмами или выделяющиеся при разрушении их клеток, способны более активно воздействовать на устойчивость коллоидных систем, способствуя выпадению коллоидных и взвешенных веществ речного стока в барьерной зоне река–море. Оценка влияния пресноводного микробного сообщества и в частности образуемых им растворенных органических веществ на устойчивость коллоидных систем при увеличении солености является целью данного исследования.

Для выяснения факторов, влияющих на устойчивость дисперсных систем, изучение агрегативной устойчивости проводили на модельной системе. Оценку агрегативной устойчивости проводили на основе измерения размеров частиц при увеличении концентрации хлористого

натрия, без и в присутствии пресноводных бактерий. В качестве модельных коллоидных систем были исследованы каолинит, бентонит (размер частиц 450 нм и 235 нм, соответственно) и гидроокись железа (размер частиц 20 нм). В качестве модели сообщества пресноводного нанопланктона использовалась аквариумная вода, профильтрованная через фильтр с диаметром пор 0.4 мкм. Исходная численность бактерий составляла около 100 тыс кл/мл в экспериментах с гидроокисью железа и 5 млн.кл/мл при работе с глинами. Измерение размера частиц проводили на анализаторе Zetatrac (USA). Ранее [2] было показано, что при увеличении концентрации хлорида натрия суспензия бентонита теряет агрегативную устойчивость при концентрации 1 г/л, тогда как суспензия каолинита способна сохранять агрегативную устойчивость при значительной солености и проходить барьерную зону. Изучение размеров частиц коллоидных систем бентонита и каолинита также показало увеличение частиц бентонита до микронных размеров уже при солености соответствующей 1‰ и сохранение размера частиц каолинита при увеличении солености до 20‰. Дальнейшее увеличение солености привело к увеличению размера частиц за счет коагуляции. Показано, что введение бактерий практически не влияет на вышеуказанные процессы (рис. 1).

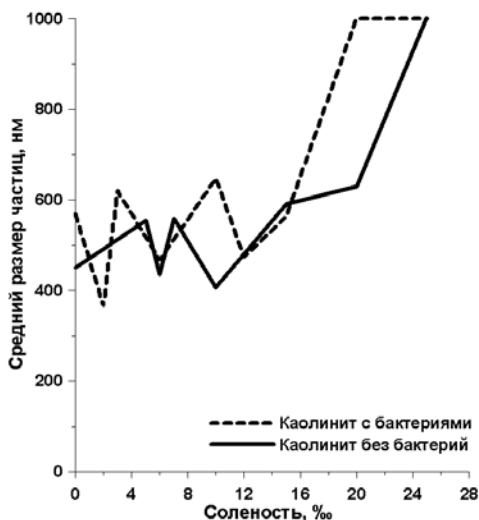


Рисунок 1. Изменение размера частиц каолинита при увеличении солености среды без бактерий и в присутствии бактерий

Введение в систему гуминовых кислот, являющихся одним из основных компонентов растворенного органического вещества речного стока, приводит к агрегативной устойчивости коллоидного каолинита.

Отмечено незначительное увеличение размера частиц коллоидного гидроксида железа (без бактерий) при росте солености от 0 до 16‰ и затем резкое возрастание размера частиц до 500 нм всего за две единицы

солености (рис. 2). Введение пресноводных бактерий приводит к увеличению размера частиц гидроксида железа при более низком значении солености. Вероятно, это связано с взаимодействием отрицательно заряженных клеточных стенок с положительно заряженными частицами гидроксида железа.

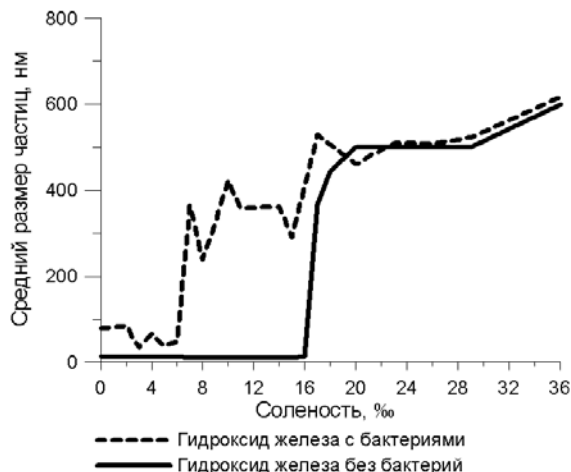


Рисунок 2. Изменение размера частиц гидроксида железа при увеличении солености без бактерий и в присутствии бактерий

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34. 5. С. 735–747.
2. Лазарева Е.В., Романкевич Е.А. Транспорт органического вещества и глинистых минералов в эстуариях Арктических морей (эксперимент и натурные наблюдения) // Океанология. 2009. Т. 49. № 1. С. 53–60.

The aggregative stability (particle size) of some model colloidal systems (bentonite, kaolinite, ferric hydroxide) were studied under different salinity conditions using Zetatrac (USA). The impact of microbial community on the investigated systems was estimated under increasing salinity. The growth of colloidal kaolinite and bentonite particles did not depend on the presence of nanoplankton. The growth of ferric hydroxide particles in the presence of microorganisms was observed under less salinity comparing to control experiment.

Леонов А.В., Чичерина О.В.

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

Обзор некоторых математических моделей, которые применялись для изучения анаэробной зоны Черного моря

Leonov A.V., Chicherina O.V.

(Institute of oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow)

Review of some mathematical models that were applied for the studying the Black Sea hydrogen sulfide zone

Одно из направлений изучения состояния и функционирования экосистемы Черного моря связано с математическим моделированием физических, химических и биологических, а также составных био-, гео- и гидрохимических процессов в морской среде. Специфика указанных процессов на разных глубинах Черного моря существенно меняется: в верхнем слое (его толщина ~130–150 м) она определяется присутствием в воде растворенного O_2 , а в нижнем (на глубинах >150 м) – напротив, отсутствием O_2 и в целом стабильными анаэробными условиями. Характерные особенности развития окислительных процессов, в частности, окислительной трансформации неорганических форм S, выявлены и в переходном (пограничном) слое между аэробными и анаэробными водами, в котором присутствуют в малых концентрациях и O_2 , и сероводород (или C–слой). По современным представлениям толщина C–слоя на разных участках Черного моря может меняться от ~10 до ~30–50 м [1].

В последние годы были усовершенствованы методы отбора проб воды и определений O_2 в присутствии сероводорода, что позволило ряду авто-ров (и зарубежных, и отечественных) даже сделать предположение о том, что C–слой в Черном море отсутствует. По сути это – отрицание большей части результатов предшествующих отечественных исследований проблем сероводорода в Черном море!!! Однако, совершенствование одних направлений работ не должно отрицать результаты других и, в частности, полученных с использованием математического моделирования.

Необходимо сделать анализ имеющихся математических моделей, предложенных и используемых для изучения механизмов, кинетики окисления и распределения сероводорода, а также окислительной трансформации форм S в морской воде. Особый интерес – к исследованию указанных процессов в переходном (пограничном) слое между аэробными и анаэробными водами, поскольку интенсивность развития окислительных процессов именно в C–слое определяет динамику верхней границы анаэробной зоны.

В данный обзор включены модели, предложенные несколькими группами авторов. Основная цель этой работы – выработать единый подход специалистов (и аналитиков, и модельеров) по отношению к

моделированию, как самостоятельному научному направлению. Модели разрабатываются специалистами разных научных школ и отличаются друг от друга. Естественно, что модели могут содержать неточности, которые дают серьезные поводы аналитикам отрицательно относиться к моделированию (вплоть до полного игнорирования самого направления работ). Именно поэтому на неточности в моделях надо обращать внимание, по возможности их устранять, вносить уточнения, добиваться того, чтобы сделать модели адекватными и полезными для исследования таких процессов, которые традиционными аналитическими методами изучать достаточно сложно из-за быстротечности процессов и малых концентраций реагентов. Следует обрисовать задачи, которые могут быть исследованы с помощью имеющихся моделей. Очевидно, что надо также обратить внимание на то, что уже получено с помощью применения методологии моделирования и как в дальнейшем использовать имеющиеся модели в свете современных уточнений методологии аналитических работ (отбор проб, определение малых концентраций реагентов при совместном их присутствии и др.).

Анализируемые модели описывают с разной детализацией взаимодействия O_2 и форм S (включая сероводород), хотя в ряде случаев в моделях учтено также присутствие биогенных веществ (например, минеральных форм N), на окисление которых может расходиться часть растворенного в воде O_2 . Особое внимание уделяется моделям, которые позволяют исследовать распределение O_2 и форм S в отдельных районах или по всей акватории Черного моря.

Не претендуя на полноту охвата литературы по проблеме в целом, найденная информация о разных моделях была систематизирована, и условно выделено пять групп работ с описанием моделей:

– **1-я группа:** 12 работ группы Т.А. Айзатуллина (за 1974–2005 гг.) В них последовательно рассмотрена и обобщена информация по разным моделям, представлена разработка общей модели окисления форм S (HS^{2-} , S_n^{2-} , S^0 , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-}) [2], данные по испытанию этой модели и ее практическом применении для изучения состояния и динамики верхней границы анаэробной зоны Черного моря. Недостаток этой основной модели – включение только основного химического окисления форм S кислородом без учета участия других окислителей и биологического доокисления форм S.

Полученные с помощью основной модели и ее модификаций результаты исследований через ~20 лет были весьма критически оценены аналитиками (вплоть до исключающих мнений, что «...не точна или даже неверна почти вся исходная информация, используемая для моделирования» и «модельные построения совершенно...не отражают реальный процесс» [1]), и даже модельерами («модель не может быть применена для расчетов» [3]).

Есть, однако, и положительные оценки о получении на основе расчетов на этих моделях «ряда интересных выводов, опережающих экспери-

ментальные исследования», а именно «...предсказание присутствия восстановленных форм серы в анаэробной зоне и микроколичеств сероводорода вплоть до поверхности моря., что уже подтвердилось экспериментально...» и «показана...определяющая роль глубины залегания и численного значения минимума коэффициента турбулентного обмена в регулировании топографии границы анаэробных вод..., что даже при значительных изменениях вертикального обмена и продукции сероводорода не произойдет подъема границы анаэробных вод в фотический слой и тем более выхода сероводорода на поверхность» [1].

Модели этой группы за ~30 лет нашли многоплановое применение в исследованиях особенностей проблемы сероводорода в Черном море и, в частности, для: изучения окисления сероводорода при анализе условий динамики верхней границы сероводородной зоны; моделирования тонкой химической структуры и распределения форм S и O₂ в C-слое; решения обратной задачи и расчета по вертикальному распределению реагентов (O₂ и HS⁻) скоростей реакций и массопереноса, а также изменчивости концентраций веществ в C-слое в мелководной части морской экосистемы; выявления воздействия основных факторов (интенсивность потребления O₂, мощность источника HS⁻ и вертикального обмена) на динамику верхней границы анаэробной зоны и исследования возможности ее выхода на поверхность; анализа социально-экологических аспектов проблемы динамики сероводородной зоны в Черном море; изучения ретроспективных условий формирования соленостной структуры и анаэробной зоны в Черном море, начиная с момента образования водообмена через прол. Босфор (~9–11 тыс. лет назад). Перспективы дальнейшего применения этих моделей не могут ограничиваться сведениями о совершенствовании методологии аналитических работ. Химические особенности взаимодействия реагентов (форм S и O₂) в большом спектре их колебаний и соотношений уже были исследованы на предварительных этапах апробации основной модели;

– **2-я группа:** работы, предложенные для изучения распределения сероводорода в Черном море: в [4] описан подход для изучения распределения сероводорода на основе применения метода «полярных координат», а в [5] – с комбинацией моделей: гидродинамической (описывает поле течений в мо-ре) и химической моделью окисления сероводорода растворенным O₂ [6]. Недостатки моделей: формальный подход, нет анализа влияния факторов среды на распределение концентраций сероводорода; изменяющиеся значения коэффициентов модели свидетельствуют о разном воздействии факторов среды на распределение сероводорода по акваториям моря [4]; требуется достаточно детальная оценка изменения скоростей переноса вод в пространстве и времени, определяемой зависимостями от значений внешних факторов, непосредственно влияющих на пространственное распределение O₂ и

сероводорода (по сути не исследовано); рассматривает квазистационарное состояние гидродинамических процессов (формируется за ~1.5 года) [5]. Особенности пространственного распределения O_2 и сероводорода – следствие специфической динамики вод Черного моря. Применение моделей [4, 5] ограничивается отсутствием анализа воздействия внешних факторов на взаимодействия и распределение реагентов по акваториям моря.

Общие недостатки, выявленные для моделей 3–5-й групп:

- не все формы S, встречаемые в море, включаются в модели. Из-за этого нельзя корректно составить общий баланс S, и расчеты никогда не будут репрезентативными (часть потоков S не принимается во внимание и неизбежны «потери» S). Такой подход – просто математическое упражнение, но не способ изучения процессов трансформации форм S в реальных условиях;

- основная в море форма сероводорода при значениях $pH=7.5-8.0$ морской воды – гидросульфид-ион (HS^-) (на него приходится 80–90%), на другие его формы – сульфид-ион (S^{2-}) и собственно H_2S приходится соответственно 0–2 и 8–18%. В ряде работ авторы при описании сероводорода используют не доминирующую его форму (HS^-), а H_2S , что не корректно;

- в ряде случаев коэффициенты для разрабатываемых моделей выбираются из опубликованных работ. Это можно делать при полном соответствии структуры моделей (одинаковый набор компонентов и их взаимодействий) и типа уравнений, описывающих эти взаимодействия. Иначе результаты расчетов будут с существенными погрешностями;

- в моделях не учтена стехиометрия реакций окисления форм S (в том числе сероводорода) при количественной оценке скоростей отдельных стадий. Это означает, что строятся абстрактные модели без учета механизма описываемых окислительных процессов.

- **3-я группа:** 5 работ МГИ (Севастополь) с описанием 2-х версий моделей, разработанных группой В.И. Беляева в 1991–1998 гг. [7, 8] с обобщением имеющихся данных гидрохимических исследований сероводородной зоны и формализацией основных представлений о динамике компонентов анаэробной зоны. Выявленные еще недостатки: при построении 1-й версии модели [7] учитываются только общие схемы процессов окисления и восстановления сероводорода, так как в приведенных химических уравнениях реакций участвующие реагенты не уравновешены. На этапе проверки 1-й версия модели была применена для: изучения распределения компонентов модели (стационарная задача); приближенного расчета толщины C-слоя, профилей концентраций OB_m и CP_B ; $S_2O_3^{2-}$ и T_B ; S^0 . Вторая (более полная) версия модели [8] включала дополнительно NO_2^- и три группы бактерий (аммони-, нитри- и денитрификаторы), участвующие в трансформации форм N. На этой модели

изучалась чувствительность стационарного решения к изменчивости: профиля коэффициента турбулентной диффузии K_Z (варьировали значения K_Z в слое минимума, глубину и толщину слоя минимума K_Z), вертикальной скорости и поступления ОВ из верхней эвфотической зоны. Возможности модели для условий низких концентраций реагентов не изучены.

– **4-я группа:** 5 работ с моделями группы Е.В.Якушева за 1992–2002 гг. [3, 9–11], в которых с разной детализацией формализованы процессы трансформации некоторых форм S и N, с имитацией окисления сероводорода O_2 , NO_3^{2-} , окисью Mn; воспроизведением разных режимов вертикального переноса ингредиентов; условий существования C-слоя и динамики верхней границы анаэробной зоны в Черном море [3, 9]. В исходной модели и ее модификациях есть много неточностей (часть указана выше), которые делают подход авторов не приемлемым для дальнейшего применения. Перечислим некоторые: **1.** абстрактные условия реализации моделей (рассматриваются среднегодовые концентрации реагентов и профили стационарных их концентраций, которых в природе нет; при этом нельзя сравнивать расчетные концентрации форм S и скорости процессов с измеренными показателями; примеры применения этих моделей – это математические упражнения); **2.** сравнение расчетных скоростей окисления сероводорода с данными, измеренными в отдельных съемках, неправомерно, так как в расчетах использованы среднегодовые профили концентраций веществ, которых в природе нет [3]; **3.** использование в модели соединений разной природы (форм S, N, O_2) с различным выражением их размерности (мг S/л, мкг–ат/л и мл/л соответственно) создает предпосылки погрешностей при пересчетах на основе стехиометрии [3]; **4.** в описании моделей акцент сделан на биологическое окисление форм S (сероводорода, элементарной серы и тиосульфатов), а формализован химический путь – уравнениями реакций I-го порядка с «коррекцией» на содержание O_2 [3, 9, 11]; **5.** несоответствие в описаниях процессов: окисление форм S задано уравнениями I-го порядка, а расхода O_2 на эти процессы – уравнениями II-го порядка с учетом стехиометрии химических окислительных реакций [3, 9–11]; **6.** с целью прогноза под разыгрываемые сценарии задаются такие начальные условия, которые обеспечивают «желаемый результат»: наличие C-слоя [3, 9, 11] или его отсутствие [10]. Ни исходная модель [9], ни ее версии [3, 10, 11] для прогнозов не годятся;

– **5-я группа:** работы турецких ученых [12, 13] с описанием моделей для Черного моря. Формализация процессов в анаэробном слое «перекликается» с моделями 4-й группы, в аэробном слое учтено развитие сообщества морских организмов (бактерии, фито– и зоопланктон). Неточности: **1.** граница между сабоксик– и аноксик–слоями формируется в результате серии сложных редокс–процессов, которые количественно не изучены; **2.** не ясно как выделяются слои (сабоксик и C–слой) при влиянии разных факторов и по сезонам; **3.** не для всех компонентов S и процессов

представлены уравнения. Описание процессов в анаэробном слое требует дополнительных проверок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белозеров А.А., Еремеев В.Н. Черное море. Зона взаимодействия аэ-робных и анаэробных вод. Севастополь: МГИ АНУ, 1993. 299 с.
2. Айзатуллин Т.А., Леонов А.В. // Океанология. 1975. Т. 15. Вып. 6. С. 1026–1034.
3. Якушев Е.В., Неретин Л.Н., Волков И.И. // Геохимия. 1994. № 10. С. 1489–1502.
4. Рябинин А.И., Кравец В.Н. // Океанология. 1980. Т. XX. Вып. 3. С. 468–476.
5. Станев Е.В., Трухчев Д.Н. // Океанология. 1988. Т. XXVIII. Вып. 3. С. 387–393.
6. Cline J.D., Richards F.A. // Environ. Sci. Technol. 1969. V. 3. № 9. P. 838–843.
7. Беляев В.И., Совга Е.Е. // Морск. гидрофиз. журн. 1991. № 6. С. 42–54.
8. Lyubartseva S.P., Lyubartsev V.G. // Ecosystem Modeling as a Management Tool for the Black Sea / L.I. Ivanov, T.Oguz (Eds). Netherlands: Kluwer Academic Publidher, 1998. V. 2. P. 385–396.
9. Якушев Е. В., Неретин Л.Н., Волков И.И. // Океанология. 1992. Т. 32. Вып. 6. С.1033–1041.
10. Yakushev E.V. // Ventication of the Black Sea's Anoxic Waters. Belgium: Liege. May 4–8, 1998. Workshop Reports Series. № 1/05/98. 1998. P. 96–113.
11. Yakushev E.V., Neretin L.N. // Global Biogeochemical Cycles. 1997. V. 11. № 3. P. 401–414.
12. Oguz T., Ducklow H., Shushkina E.A. et al. // Ecosystem Modeling as a Management Tool for the Black Sea / L.I. Ivanov, T. Oguz (Eds). Netherlands: Kluwer Academic Publisher, 1998. V. 2. P. 257–299.
13. Oguz T., Murray J.W., Callahan A.E. // Deep Sea Res. I. 2001. V. 48. № 3. P. 761–787.

Review of publications with descriptions of mathematical models developed various scientific groups is prepared. It consists also the analysis of some study results of the Black Sea hydrogen sulfide zone. The basic aim of this review is to determine the general approach for different groups of researchers (analytics and modelers) in respect of mathematical modeling as an original scientific direction of studies. Analysis of existing models and obtained results is important as a consequence of modern improved methodology of water sampling and analytical determination of small concentrations of reagents in a zone with combined presence of oxygen and hydrogen sulfide.

Люшвин П.В.

(Компания «ЛИКО», Москва, lushvin@mail.ru)

Сейсмогенное метанотрофное таяние дрейфующих льдов

Lushvin P.V.

(Company «LIKO», Moscow)

Seismogenic metanotrophic melting of drifting ices

В традиционной гидрометеорологии и физике льда при анализе и прогнозе развития прочности и сроков таяния ледового покрова учитываются только градусо–дни мороза и дрейф [1, 2]. Однако имеются ситуации, когда лед не выдерживает расчетных нагрузок и аномально рано тает. Причина в метане и метанотрофных микроорганизмах, структурно и функционально специализированных на его использовании в качестве источника углерода и энергии [3, 4]. Массовая дегазация метана происходит в заболоченных акваториях и при активизации землетрясений в местах скоплений углеводородов. Энергия, выделяющаяся при бактериальном окислении метана, превращает монолитный лед в пористый. При торошении пористый лед не выдерживает нагрузок и на его поверхности оказываются серые продукты метанотрофии и детрит, что, уменьшая альбедо, способствует инсоляционному таянию. Сейсмогенно взмученный, дегазационно поднятый к поверхности воды детрит, сокращая фотический слой, благоприятствует прогреву поверхностной воды. В результате, дрейфующий в сейсмогенных теплых разводах лед ускоренно тает [5, 6].

В богатом метаном арктическом регионе [7] увеличение числа землетрясений за последние 30 лет в 3 раза обусловило утончение льда на треть, включая паковый, уход льда к августу–сентябрю из восточносибирских морей [8–10]. Ранее в сейсмоспокойные годы такие события казались невозможными [11]. Инсоляции и торошения было не достаточно, чтобы сократить альбедо и растопить лед (желтоватого цвета пористый болотный лед у камышей значимо раньше не тает чем на глубине; обусловлено это тем, что он не подвергается систематическому торошению, на его поверхности массово не оказываются продукты метанотрофии и детрит). В 70-е годы XX века научное сообщество давало названия прибрежным ледовым массивам [11, 12]. Однако, начиная с первого в мористой части Восточно-Сибирской Арктики сейсмоактивного 1989 г. и далее в сейсмоактивные годы, у очагов землетрясений и разломов земной коры стали образовываться длительные обширные стационарные разводы, сохраняющихся до октября. Иные разводы имели синоптический характер.

Из сопоставления трендов развития дрейфующего арктического льда с температурой воздуха в целом в полярной атмосфере и отдельно на м. Барроу и в п. Тикси следует, что сокращение площади и толщины льда с 80–90-х годов XX века было на фоне потепления на $1\div 2^{\circ}\text{C}$. Однако

фрагментарные ледовые и тепловые аномалии не совпадали. Тепловые запаздывали на несколько лет либо развивались в противофазе, тогда как сейсмическая активность была синхронна и синфазна с развитием дрейфующего арктического льда. Рост толщины ледового покрова в сейсмспокойный рубеж 70÷80-х гг. XX века был на фоне отсутствия тренда к похолоданию, которое пришло позже в 1982–1987 гг. [10, 13, 14]. Сокращение площади и толщины льда в 90-е годы XX века произошло при активизации землетрясений и отсутствии тренда к потеплению. Сейсмогенные метанотрофные процессы к началу XXI века привели к тому, что ни локальное охлаждение, ни спад числа землетрясений в 2009÷2011 гг. и 2013 г. немедленно не вернули паковый лед, не заморозили Арктику, хотя летнее отступление кромки льда на север в Восточно-Сибирской Арктике было менее протяженным, чем в 2007 и 2012 гг.

Метана в регионе столько, что даже в условиях вечной мерзлоты январские прибрежные землетрясения 2007 г. сопровождалось массовым поступлением метана в нижнюю тропосферу [15, 16].

Отметим, что сейсмогенные разводья в мористой Арктике явление не новое, они были и до спутников – разводье на ледовой картосхеме 13.06.1951 г. у очага землетрясения 29.04.1951 г. с магнитудой 5.2 [17, 18].

Для дрейфующего льда в Охотском море и у Антарктиды характерны аналогичные метанотрофные сейсмогенные разводья [5].

Ситуация игнорирования бактериального окисления метана сложилась на начальном этапе развития гидрометеорологии и гидробиологии, когда изучением скоплений метана занимались исключительно морские геологи. Средства дистанционного зондирования Земли были не развиты, землетрясения редки, распространение информации о них порой носило ведомственный характер. Вследствие этого и в настоящее время в нормативных документах отсутствуют значимые ссылки на метанотрофное таяние льда. В пористом заснеженном льде «удобнее» все топить, чем кроме штатных измерений температуры среды и толщины льда наблюдать еще за прочностью льда, концентрацией метана и кислорода.

Можно ли использовать метанотрофное таяние в хозяйственных целях? Для предотвращения заторов льда в илистых водоемах следует за декаду до ледохода под лед начать закачивать атмосферный воздух (закрыв лунки снегом и льдом). В результате метанотрофии монолитный лед станет пористым, ослабленным и, крошась под напором с верховий, пройдет уости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубов Н.Н., Чигин Н.И. Океанологические таблицы. М.: Гидрометеорологическое издательство, 1940. 367 с.
2. Океанологические таблицы. Л.: Гидрометеониздат, 1975. 477 с.
3. Гальченко В.Ф. Метанотрофные бактерии. М.: ГЕОС, 2001. 500 с.

4. Леин А.Ю., Иванов М.В. Биохимический цикл метана в океане. М: Наука, 2009. 576 с.
5. Люшвин П.В., Коршенко А.Н., Катунин Д.Н., Станичный С.В. Активная роль метана в распределении гидрохимических характеристик вод окраинных морей // Рыбное хозяйство. 2010. № 4. С. 57–60.
6. Люшвин П.В. Метанотрофное таяние льда // Электронное научное издание: Альманах Пространство и время. 2013. Т. 2. Вып. 1.
7. Валяев Б.М. Дегазация Земли и процессы в Биосфере // 6-ая Международная конференция EMMM-2011, 19–22 сентября 2011, Москва. М.: PIN RAS, 2011. С. 135–145.
8. <http://www.natice.noaa.gov/>
9. <http://www.ncedc.org/anss/catalog-search.html>
10. <http://www.ssmi.com/>
11. Максимов И.В., Саруханян Э.И., Смирнов Н.П. Океан и космос. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 216 с.
12. Атлас биологического разнообразия морей и побережий Российской Арктики. М.: WWF, 2011. 64 с.
13. <http://www.aari.ru/>
14. <http://gaw.kishou.go.jp/>
15. ftp://ftp.gsras.ru/pub/Regional_Catalogs/2007/yakutiya/cat0607.rtf
16. <ftp://l4ftl01.larc.nasa.gov/TES/>
17. <ftp://sidads.colorado.edu/pub/DATASETS/seaice/>
18. Special catalogue of earthquakes of the Northern Eurasia (secne) / Ред. Н.В. Кондорская и В.И. Уломов. 1996.

In traditional hydrometeorology and physics of ice in the analysis and the forecast of development of durability and terms of thawing of an ice cover degree days of a frost and drift are considered only. However there are situations when ice doesn't maintain settlement loadings and abnormally early thaws. The reason in methane and metanotrophic microorganisms, structurally and functionally specialized on its use as a carbon and energy source. Mass decontamination of methane happens in boggy water areas and at activization of earthquakes in places of congestions of hydrocarbons. The energy which is distinguishing at bacterial oxidation of methane, turns monolithic ice into the porous. At a hummocking of porous ice doesn't maintain loads and of its surfaces there are gray products of a metanotrophic and detrite that reducing albedo, promote insolation thawing. Seismic sediment detachment degassing lifted to a surface water detrite, reducing a photic layer, favors to warming up of surface water. As a result, drifting in seismogenic warm openings ice it is accelerated thaws.

Маккавеев П.Н., Полухин А.А., Хлебопашев П.В.

(Институт океанологии им. П.П.Ширшова РАН, Москва,

e-mail: aleanapol@gmail.com)

Биогенный сток с Новой Земли в Карское море

Makkaveev P.N., Polukhin A.A., Khlebopashev P.V.

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

Outflow of nutrients from the Novaya Zemlya into the Kara Sea

Введение

Исследования влияния речного стока на гидрохимическую структуру и продукционные характеристики поверхностных вод Карского моря достаточно обширны. Но практически отсутствуют данные по стоку биогенных элементов с водами малых водотоков. Не смотря на небольшой объем таких выносов, они могут оказывать локальное воздействие на прибрежные экосистемы.

В 54-м и 59-м рейсах НИС «Академик Мстислав Келдыш» (сентябрь 2007 г., сентябрь–октябрь 2011 г., соответственно) проводились работы на разрезах через Новоземельский желоб, а в 2007 г. и в заливах Благополучия и Течений арх. Новая Земля (рис. 1).

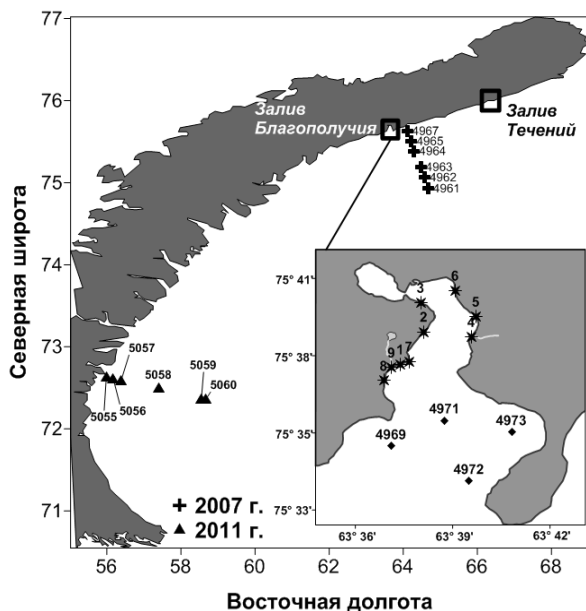


Рисунок 1. Схема станций и отборов проб

В обоих заливах были выполнены по 4 гидрологические станции [1]. В заливе Благополучия представилась возможность высадки на берег, и был проведен отбор проб в 9 точках по берегу залива. Анализ проб показал, что содержание минерального азота ($\text{NO}_2 + \text{NO}_3$) и общего азота в водах водотоков было почти в 2 раза выше, чем в воде залива. Необычно высокой была и величина активной реакции воды (pH). Так как видимых источников увеличения содержания растворенного азота и фосфора в водах, стекающих с берегов (остатков растительности или другого органического вещества) не было обнаружено, для проверки предположения, что повышенное содержание углерода и биогенных элементов (главным образом азота) это результат выщелачивания (или растворения) пород берега были проведены лабораторные эксперименты.

Для лабораторных экспериментов были взяты образцы алевролитовых сланцев черного и бурого цвета, из которых в основном сложены берега залива. Образцы представляли собой плитки толщиной от 0.7 до 0.9 см, весом от 111.6 до 393.9 гр. Состав образцов значительно отличался. Образцы бурого цвета содержали более 26% CaCO_3 и около 0.5% органического углерода, в черных образцах содержание CaCO_3 было всего 0.4%, а органического углерода более 1% (данные предоставлены Н.П. Толмачевой).

Для предотвращения микробиологической деятельности образцы были обработаны раствором сулемы (0.3 г. на литр) и стерилизованы ультрафиолетовым облучением по 15 минут с каждой стороны. После образцы породы помещались в емкости с дистиллированной водой (объем воды составлял 3 литра) с добавкой сулемы (2 величины ПДК). Время экспозиции было от 1 до 3 недель при температуре в лаборатории около 20°C. Дважды за время экспозиции проводился отбор проб воды, в которых определялось содержание фосфатов, силикатов, нитратного, нитритного и общего азота, величин pH и общей щелочности. По величинам pH и щелочности рассчитывалось содержание растворенного неорганического углерода.

В ходе экспериментов было подтверждено, что после экспозиции алевролитовых сланцев в воде, в ней увеличивалось содержание азота в общей и неорганической формах, а также фосфора и кремния. Наблюдался рост и величин pH и общей щелочности. Интенсивность обмена (выделения вещества из пород) будет зависеть от площади контакта. Принимая плотность алевролитов около 2.7 г/см³ и учитывая геометрические размеры образцов, была рассчитана величина поверхности образцов. В таблице приведены результаты лабораторных экспериментов приведенные к размерности мг/м² в сутки.

Результаты эксперимента подтверждают предположение о том, что повышенное содержание азота и фосфора в водах, стекающих с берегов залива Благополучия, связано с растворением пород (в данном случае

алевролитовых сланцев). Несмотря на значительный разброс данных для «черных» образцов можно сказать, что поступление фосфора из них выше, чем из «бурых» образцов. Из последних азота и неорганического углерода вымывается больше. Поступление кремния было практически одинаковым для обоих типов образцов.

Таблица. Выделение фосфора, азота, кремния и углерода из образцов в воду (результаты лабораторных экспериментов)

Параметр	Диапазон изменения и средняя величина (мг/м ² в сутки)	Кол-во измерений, стандартное отклонение	Диапазон изменения и средняя величина (мг/м ² в сутки)	Кол-во измерений, стандартное отклонение
	«черный» образец		«бурый» образец	
Кремний	0.39–1.25 (среднее 0.72)	7 0.340	1.12–1.15 (среднее 1.14)	6 0.010
Фосфор общий	0.22–0.53 (среднее 0.40)	3 0.150	0.13–0.17 (среднее 0.14)	3 0.020
Фосфор минеральный	0.013–0.020 (среднее 0.015)	3 0.004	0.016–0.023 (среднее 0.018)	3 0.004
Азот общий	0.70–2.14 (среднее 1.41)	2	1.02–1.05 (среднее 1.04)	2
Сумма нитратного и нитритного азота	0.11–0.17 (среднее 0.14)	4 0.030	0.31–0.37 (среднее 0.35)	3 0.030
Неорганический углерод	1.53–4.02 (среднее 2.71)	3 1.250	3.21–4.33 (среднее 3.77)	2

Влияние поверхностного стока прослеживалось в водах обоих заливов. Сравнение средних вертикальных профилей распределения гидрохимических параметров в заливах со средними величинами на станциях, выполненных в открытом море через Новоземельский желоб показало, что распреснение поверхностных вод прослеживается в водах заливов в верхних 20–25 м. В верхнем 20–25 метровом слое в заливах повышена величина общей щелочности. По всему 50-ти метровому слою в водах заливов значительно выше содержание фосфатов и суммы нитратов и нитритов. Особенности гидрохимического состава вод заливов (повышенное содержания минерального азота, фосфатов, повышенная величина общей щелочности) позволяют объяснить это воздействием поверхностного стока с Новой Земли. Причем в заливе Течения воздействие поверхностного стока сказываются больше, чем в заливе Благополучия, что может быть связано с тем, что берега залива были практически все покрыты

льдом и, естественно, сток талых вод был значительно больше, чем в заливе Благополучия.

Разрез, выполненный через Новоземельский желоб в 2007 г. (станции 4961–4967), дает возможность приблизительно оценить, на каком расстоянии от берега может сказываться влияние поверхностного стока с берегов Новой Земли. На рис. 2а показано среднее содержание различных гидрохимических параметров в верхнем 10-метровом слое вод.

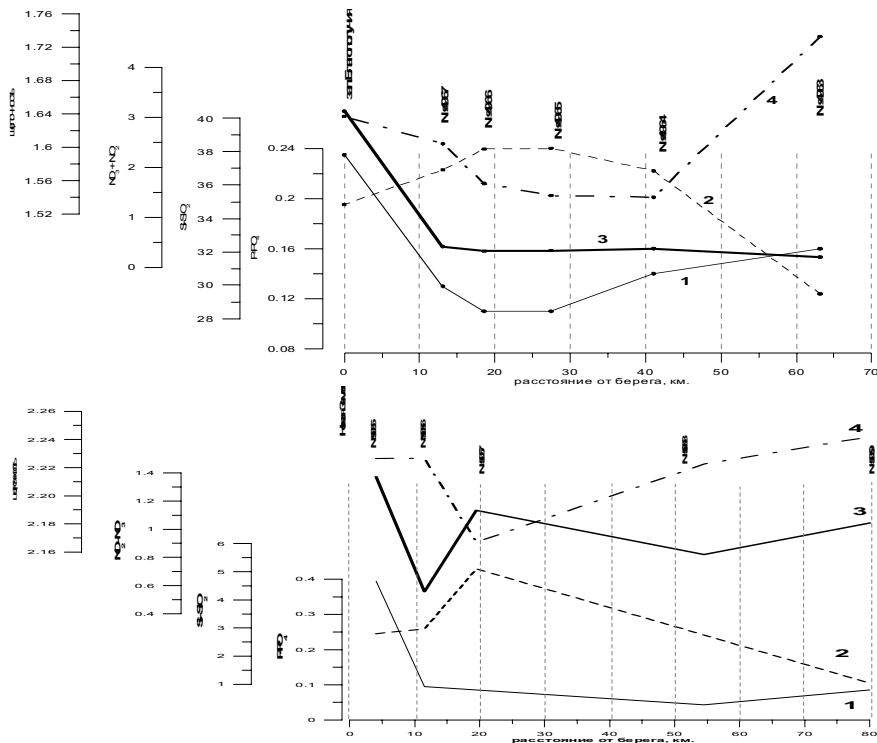


Рисунок 2. Изменение в верхнем 10-метровом слое воды содержания: 1 – растворенного неорганического фосфора (мкг–ат/л); 2 – растворенного неорганического кремния (мкг–ат/л); 3 – суммы нитратного и нитритного азота (мкг–ат/л); 4 – величины общей щелочности (мг–экв/л)

Видно, что на расстоянии 18 км от берега (станция 4966), наблюдается рост содержания растворенного неорганического фосфора, суммы нитратного и нитритного азота, величины общей щелочности и уменьшение содержание растворенного кремния. Также от этой станции к берегу понижается соленость и температура верхнего слоя воды. На расстоянии 27 км от берега залива Благополучия (станция 4965) уже нет никаких следов

воздействия поверхностного стока на гидрохимический состав вод. Можно сделать вывод, что во время работ влияние стока с берега сказывалось на расстоянии около 20 км. Подобная картина распределения гидрохимических характеристик наблюдалась в поверхностных водах в 59-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» на разрезе (рис. 2б) через Новоземельский желоб (станции 5055–5060) выполненном значительно южнее (примерно по 72° 30' с.ш.). При приближении к берегу в поверхностных водах увеличивается содержание растворенного минерального азота и фосфора, а содержание растворенного кремния, напротив, уменьшается. Это позволяет предположить, что и здесь проявляется влияние стока с берегов Новой Земли.

Оценить масштабы поступления биогенных элементов в море при растворении пород берегов Новой Земли в настоящее время практически невозможно, но можно предположить, что сам факт поступления биогенных элементов в прибрежные воды немаловажен для формирования продукции в этих водах. Существование этого источника биогенных элементов возможно только в ограниченный теплый период. Именно в это время чаще всего и наблюдается их дефицит в поверхностных водах.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Маккавеев П.Н., Стунжас П.А., Мельникова З.Г. и др. Гидрохимическая характеристика вод западной части Карского моря // Океанология. 2010. Т. 50. № 5. С. 730–739.

The investigation in the Blagopoluchiya and Teheniy bays of the Novaya Zemlya archipelago (54th cruise of R/V "Akademik Mstislav Keldysh", in September 2007) shows that the waters flowing from the shores of the archipelago contains a significant amount of dissolved nitrogen and phosphorus, and significantly increased pH value and alkalinity. The same was found in 2011. The laboratory experiments confirmed that the rocks that form shores of the bays might be source of nitrogen and phosphorus. Influence of runoff from the Novaya Zemlya on hydrochemical structure of the upper 10 m layer of sea water was traced (during work was carried out in 2007 and 2011) for 16–20 km from the coast.

**Мальцев А.Е.¹, Леонова Г.А.¹, Кондратьева Л.М.²,
Бобров В.А.¹, Кривоногов С.К.¹**

(¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск,
е-mail: maltsev@igm.nsc.ru; ²Институт водных и экологических проблем ДВО РАН,
Хабаровск)

Геохимия голоценового разреза сапропеля озера Минзелинское

**Maltsev A.E.¹, Leonova G.A.¹, Kondratieva L.M.²,
Bobrov V.A.¹, Krivonogov S.K.¹**

(¹Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences;
²Institute of Water and Ecological Problems, Far Eastern Branch of the Russian Academy
of Sciences)

Geochemistry of the Holocene section sapropel of the lake Minzelinskoe

Бессточное озеро Минзелинское расположено на пойменной террасе р. Оби (координаты 55°33' с.ш., 83°17' в.д.) в Колыванском районе Новосибирской области [1]. Глубина озера 1–1.5 м, площадь озерной ванны 12.5 км², донная растительность представлена погруженными макрофитами (уруть, телорез, гидрилла). Так как озеро достаточно мелководно фито- и зоопланктон играет подчиненную роль в озерном биоценозе и основным источником автохтонного органического вещества по всей акватории озера являются макрофиты, а в мелководной литорали – гигрофиты.

Согласно классификации [2] поверхностные воды озера Минзелинское являются гидрокарбонатно-кальциевыми, маломинерализованные (158 мг/л), слабощелочные (рН – 8.27). Концентрации основных анионов воды в момент отбора проб (август) составляли: HCO₃⁻ (158.6 мг/л), Cl⁻ (24.4), SO₄²⁻ (2.3), катионов: Na⁺ (11.8 мг/л), K⁺ (0.15), Ca²⁺ (20), Mg²⁺ (8.2).

В августе 2012 г. пробурена скважина глубиной 5 м вибрационным методом с помощью модифицированного пробоотборника Ливингстона. Скважиной вскрыты 4.6 м сапропеля, возраст по данным радиоуглеродного датирования (Л.А. Орлова, ИГМ СО РАН) составляет 5905 ± 85 л.

На рис. 1 показана литостратиграфия голоценового разреза сапропеля озера Минзелинское, которая отражает разный вещественно-генетический состав стратифицированных горизонтов, обусловленный различными первичными источниками органического вещества (ОВ). Верхний интервал керна (0–290 см) представлен макрофитогенным сапропелем (ОВ=40–45%), ОВ которого имеет автохтонное происхождение, а исходным сапропелеобразующим материалом являются макрофиты. Глубже по колонке (290–310 см) залегает однородный сильно разложившийся торфянистый сапропель (ОВ=40–45%), который сменяется небольшой торфяной прослойкой (310–320 см, ОВ=40–45%), переходящей снова в

торфянистый сапропель (320–460 см, ОВ=40–45%) – источник ОВ которого иной: растения торфообразователи (сфагнум, осоки). Ниже залегает песок (460–500 см).

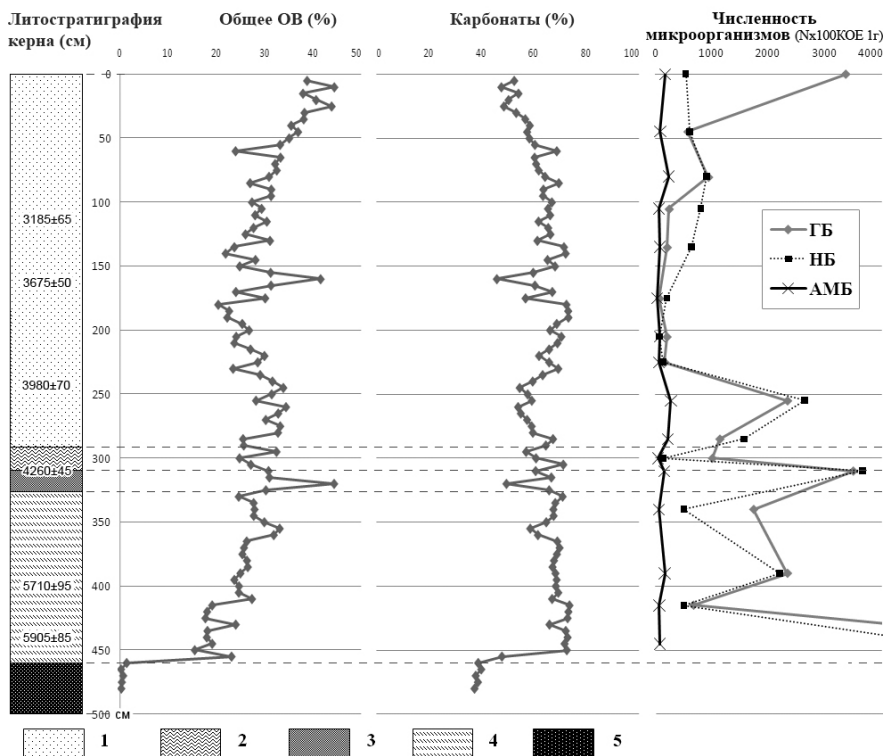


Рисунок 1. Литостратиграфия керна (500 см) донных отложений оз.

Минзелинское, содержание общего органического вещества (ОВ), карбонатов и послойное распределение численности бактерий: 1 (0–291 см) – макрофитогенный сапропель, 2 (291–307 см) – торфянистый сапропель, 3 (307–318 см) – торф, 4 (318–460 см) – сильно разложившийся торфянистый сапропель, 5 (460–500 см) – песок;

ГБ – гетеротрофные, НБ – нитрифицирующие, АМБ – аммонифицирующие бактерии

По содержанию ОВ (среднее ~ 40%) и величине зольности (среднее ~ 60%) в разрезе сапропеля до глубины 460 см отложения озера Большие Тороки отнесены к органо–минеральным сапропелям по классификации [3].

Распределение карбонатов по глубине колонки керна (0–460 см) довольно выдержанно (50–60%) и не значительно увеличивается с глубиной. На участке керна 460–500 см содержание карбонатов резко падает и составляет 37–40%.

Изучено распределение и численность гетеротрофных (ГБ), аммонифицирующих (АМБ) и нитрифицирующих (НБ) бактерий по глубине керна (рис. 1). Наибольшие различия в общей численности ГБ были зарегистрированы между двумя слоями 175–180 см (минимум) и 440–445 см (максимум), которые составляли около 2-х порядков. На глубине 0–5 см, 255–260 см, 310–315 см, 390–395 численность ГБ была одного порядка. Это может быть обусловлено сходством условий, в том числе присутствием необходимых источников углерода и азота. Высокая численность АМБ была установлена на разных глубинах: в слоях 80–85 см и 255–290 см, что может быть связано с присутствием азотсодержащих органических веществ, способных вовлекаться в процессы аммонификации. Существенный вклад в некоторых слоях донных отложений вносят НБ, это свидетельствует о завершающих этапах трансформации азотсодержащих органических веществ и об использовании в качестве источника азота его восстановленной формы в виде аммонийного азота.

Исследован химический состав, значения водородного показателя (рН) и окислительно–восстановительного потенциала (Еh) сапропеля. В верхнем горизонте керна (0–10 см) рН = 6.8, Еh = –0.052 В, ниже по глубине керна (180 см) рН = 6.7, Еh = –0.174 В, в нижней части керна (360 см) рН=6.8, Еh = –0.258 В. На рис. 2 представлены концентрационные профили Fe, Mn, Ca, и распределение основных биогенных элементов $C_{\text{общ}}$, Н, N по глубине керна.

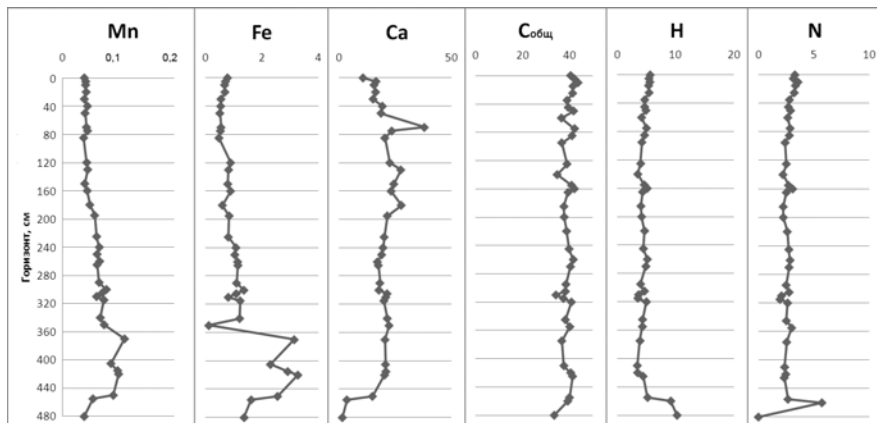


Рисунок 2. Профили концентраций Mn, Fe Ca, $C_{\text{общ}}$, H, N в сапропеле озера Минзелинское (в %)

Распределение всех элементов довольно выдержанно с глубиной, за исключением Mn и Fe, для которых наблюдается резкое увеличение концентраций (для Fe особенно значимое) на глубине 360–450 см. Это

можно связать с изменением окислительно–восстановительных условий (Eh) по глубине колонки керна.

Выполнено сравнение химического состава макрофитогенного сапропеля по двум выборкам (первая: 0–90 см, среднее по 10 образцам; вторая: 90–295 см, среднее по 12 образцам), торфянистого сапропеля (295–460 см, среднее по 11 образцам) и песчаного осадка (460–480 см, среднее по 2 образцам) с кларковыми концентрациями глинистого сланца [4] с предварительным нормированием по алюминию, как наименее подвижному элементу в системе «озерная вода – осадок», согласно выражению [5]:

$$EF = (x_i / x_{Al})_{\text{образец}} / (x_i / x_{Al})_{\text{глин. сланец}}$$

где, x_i образец – содержание i -го химического элемента в объекте исследования; x_{Al} – содержание алюминия в объекте исследования; x_i глин. сланец – содержание химического элемента в глинистом сланце; x_{Al} глин. сланец – содержание алюминия в глинистом сланце.

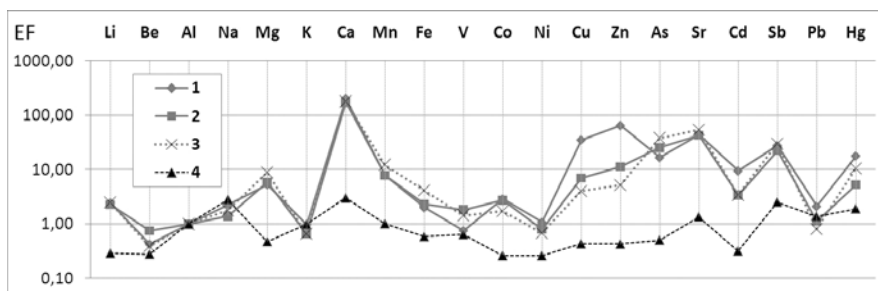


Рисунок 3. Коэффициенты обогащения (EF) химическими элементами макрофитогенного – 0–90 см (1), 90–295 (2) и торфянистого сапропеля – 295–460 (3), песка – 460–480 (4) озера Минзелинского. Нормирование проведено по Al и кларкам глинистых сланцев [4].

Полученные результаты представлены на рис. 3. Хорошо видно обогащение (коэффициенты обогащения (EF) > 1) органогенной (1–3) части осадка (0–460 см) Li, Na, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Sr, Cd, Sb, Hg в сравнении с песчанистой (4) частью (46–480 см). Обогащение органогенной части осадка такими «летучими» элементами как Cd, Pb (только для верхней части осадка 0–90 см) и Hg связано с привнесом их из атмосферы. Обогащение биофильными элементами Zn и Cu, по видимому, связано с накоплением этих элементов живыми организмами, которые при отмирании образуют основную массу органогенного осадка (сапропель). Следует обратить внимание на довольно значимое обогащение органогенной части осадка кальцием, что связано с поступлением этого элемента из растительного детрита (биогенный карбонат), а также с возможным осаждением карбонатов из водной толщи (гидрокарбонатные воды). Не

исключено, что причиной обогащения кальцием органогенной части осадка также стало большое содержание в ней раковин гастропод, в состав которых входит Са.

Песчаный субстрат (интервал 460–480 см), напротив, обеднен ($EF < 1$) такими элементами как Li, Be, Mg, Fe, V, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd. Наблюдается обогащение песчаной части осадка Na, Ca, Sb, Hg. Отличие органогенной части (макрофитовый и торфянистый сапропели, торф) от минеральной части (песок) осадка по значениям коэффициентов обогащения обусловлено вещественным составом осадков. Живое вещество (макрофиты и гигрофиты), которое слагает органогенную часть осадка, накапливает в себе химические вещества, которые поступают в осадок при его отмирании, и наследует эти элементы.

Таким образом, почти вся (0–460 см) толща донных осадков озера Минзелинское представляет собой органо-минеральный макрофитогенный сапропель с содержанием ОВ (40–50%). Наиболее важная геохимическая особенность макрофитогенного сапропеля озера – высокое содержание кальция (рис. 2, 3), что обусловлено гидрокарбонатным классом озерных вод, и вероятно вкладом биогенного карбоната кальция за счет прижизненного накопления Са растениями–кальцефилами [6, 7].

Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционного проекта СО РАН № 125.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Органо-минеральное сырье сельскохозяйственного назначения Новосибирской области. Новосибирск, 1990. 169 с.
2. Алекин О.А. Химический анализ вод суши. Л.: Гидрометеиздат, 1954. 202 с.
3. Кордэ Н.В. Биостратиграфия и типология русских сапропелей. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 219 с.
4. Li Yuan-hui. Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1991. V. 55. P. 3223–3240.
5. Shotyk W., Cheburkin A.K., Appleby P.G. et al. Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony and lead deposition in an ombrotrophic bog profile, Jura Mountains, Switzerland // *Earth and Planetary Scien. Letter*. 1966. V. 145. P. 1–7.
6. Леонова Г.А., Бобров В.А., Лазарева Е.В. и др. Биогенный вклад микроэлементов в органическое вещество современных озерных сапропелей (на примере оз. Кирек) // *Литология и полезные ископаемые*. 2011. № 2. С. 115–131.
7. Лукашев К.И. Геохимия озерно-болотного литогенеза. М.: Наука и техника, 1971. С. 96–207.

Has been studied the core lake Minzelinskie length of 5 m. It was determined the content of essential micronutrients, microorganisms and the enrichment factors.

Меленевский В.Н.¹, Леонова Г.А.², Бобров В.А.²

(¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск, e-mail: vmelenevsky@yandex.ru; ²Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск)

Органическая геохимия современных осадков озера Очки (Байкальский заповедник) по данным пиролиза

Melenevsky V.N.¹, Leonova G.A.², Bobrov V.A.²

(¹A.A. Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of RAS, Novosibirsk; ²V.V. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of Siberian Branch of RAS, Novosibirsk)

Organic Geochemistry of the recent sediments of Lake Ochky (Baikal region) by the data of pyrolytic methods

С целью исследования трансформации органического вещества (ОВ) в процессах седиментации и раннего диагенеза проведено изучение голоценовых осадков озера Очки (район озера Байкал), расположенного в правобережной устьевой части дельты р. Выдриной (51°29' 56" с.ш., 104°52' 78" в.д.). Озерные осадки были получены в 2008 г. в центральной части оз. Очки методом вибрационного бурения с помощью модифицированного прободоотборника Ливингстона. Анализ осадков и основных продуцентов озерного ОВ (фитопланктон, зоопланктон) и проводился с использованием пиролитических методов в вариантах Рок Эвал (RE) и пиролиз – хромато–масс–спектрометрия (Пир–Гх–Мс) [1]. Образцы для анализа представлены ненарушенной колонкой керна диаметром 7.5 см, отобранной на всю мощность сапропелевого слоя – 3.2 метра. Возраст сапропеля оз. Очки был датирован радиоуглеродным методом, около 11 тыс. лет (горизонт 300–306 см) [2]. Результаты пиролитического RE анализа приведены на рис. 1, а данные по зольности, напрямую связанные с содержанием ОВ (% ОВ= 100 – А, где А – зольность в % вес.), величине водородного индекса (HI) и величине атомного отношения углерода к азоту ((C/N)ат) на рис. 2 а, б, в соответственно.

RE анализ заключается в нагревании образца в токе инертного газа при непрерывном возрастании температуры и детектировании в потоке газа пламенно–ионизационным детектором суммарных УВ. Выделение УВ складывается из ряда последовательных стадий, включающих десорбцию низко– и высокомолекулярных компонентов ОВ и последующего разложения его составляющих. Отдельные компоненты ОВ могут различаться химической природой и термостабильностью, что приводит к различию в температурных интервалах их выделения. В результате пирограмма (экспериментальная зависимость скорости выделения УВ от температуры) анализируемого образца может быть аппроксимирована суммой из «простых» пирограмм отдельных компонентов ОВ. На рис. 1 показаны три температурных интервала: S₁ – область десорбции, в которой

десорбируются УВ липидов, в интервале S_2' разлагаются лабильные компоненты ОВ (углеводы, белки, лигнины, гуминовые и фульвовые кислоты), в высокотемпературном интервале S_2 происходит деструкция структуры fossilized ОВ – керогена.

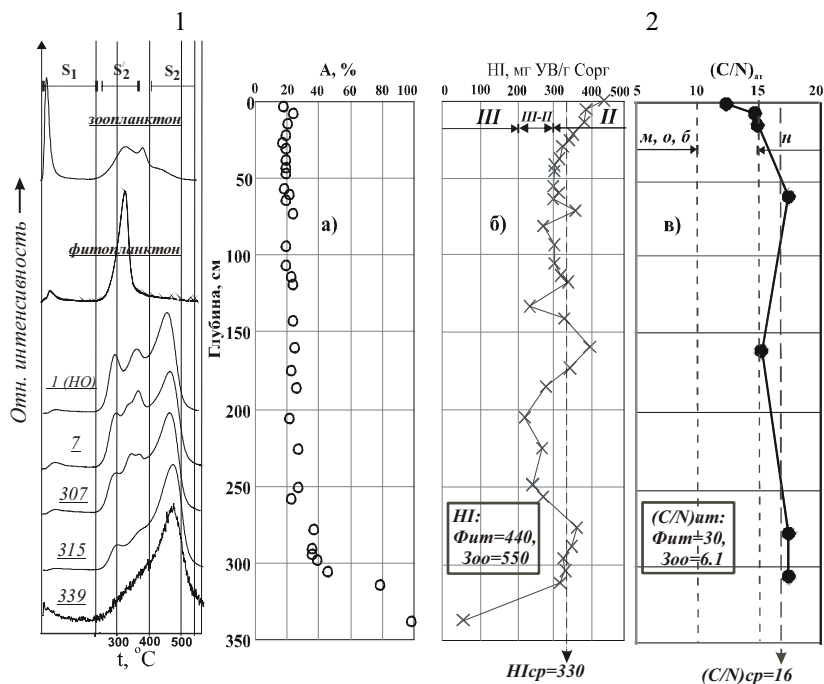


Рисунок 1. Пирограммы зоопланктона, фитопланктона и образцов осадков оз. Очки. Цифры на пирограммах соответствуют глубинам проанализированных образцов

Рисунок 2. Изменение зольности (А) (а), эффективной величины водородного индекса (НІ) (б) и атомного отношения (С/Н)_{ат}. (в) в осадках озера Очки. НІ рассчитан по формуле $HI = \Sigma UB \cdot 100 / C_{org}$, где ΣUB – суммарное количество пиролитических УВ ($S_1 + S_2' + S_3$) (мг УВ/г породы); (С/Н)_{ат} рассчитано по данным элементного анализа; на графиках (б) и (в) приведены значения величин НІ и (С/Н)_{ат} для фито– и зоопланктона, а также их средние значения; на графике (в) пунктирными линиями показаны по данным [3] – верхняя и нижняя граница значений (С/Н)_{ат} для ОВ морского (м), озерного (о), бактериального и наземного ОВ (н) соответственно

Для биопродуцентов основное выделение УВ происходит в низко- и среднетемпературном интервалах – S_1 и S_2' и лишь для зоопланктона отмечен небольшой вклад от УВ в высокотемпературной области S_2 . При переходе от биопродуцентов к донным осадкам наблюдается резкое

изменение вида пирограмм: в них, начиная с НО, происходит относительное перераспределение пиролитических УВ по температурным областям их выделения в пользу высокотемпературного компонента S_2 . Это свидетельствует в пользу того, что уже на начальной стадии диагенеза в процессе бактериально-микробиологической переработки биомакромолекул происходит их трансформация в геомакромолекулы керогена. В геологическом масштабе времени это происходит практически мгновенно (десяtkи – сотни лет). Это первый «скачок» в свойствах ОВ при переходе его в фоссилизированное состояние находится на границе раздела вода – осадок. Причем, уже в мертвой биомассе (зоопланктон) имеются «зачатки» протокерогена в виде конденсированных полимерлипоидных алифатических структур, которые разлагаются при повышенных температурах (пик S_2 , рис. 1).

В интервале глубин 0–307 см визуальнo пирограммы практически неразличимы и только начиная с 315 см намечается явное уменьшение S_2' компоненты. До глубины 250 см (рис. 3а) отмечается устойчивое постоянство процесса седиментации ОВ, среднее содержание которого составляет величину равную примерно 80 % масс. Наряду с этим происходила вариация его «качества», отражающаяся в данных пиролиза и элементного анализа (рис. 3б, в). Известно [4], что величина водородного индекса (НI) ОВ определяется отношением содержания водорода к углероду в его составе (Н/С) – чем больше водорода, тем выше значение НI; на диаграмме (рис. 3б) показаны границы для III–го (гумусовые угли) и II –го (морского) типов ОВ. Вариабельность величин НI и $(C/N)_{ат}$ по профилю скважины вызваны изменением во времени биогеоценозов озерной биоты. По величине водородного индекса (НI), характеризующего «восстановленность» ОВ, к наиболее окисленному ОВ относится ОВ наиболее погруженного образца (339 см). Это может быть обусловлено как окислительными условиями осадконакопления, так и процессами окисления в ходе дальнейшей истории осадочного слоя, например, контакта с насыщенными воздухом водами.

Скорость накопления осадка была относительно постоянной и в среднем составляла $1.7 \text{ мг/см}^2/\text{год}$ [2]. Из результатов анализа зoлы осадка оз. Очки на редкоземельные и основные пороодообразующие элементы следует, что минеральная компонента донных осадков состоит преимущественно (90 %) из терригенного вещества, поступающего в озеро в виде золовой пыли [2]. По данным пиролиза величина водородного индекса для фито– и зоопланктона равна 440 и 550 мг УВ/г Сорг соответственно (рис. 2 б). Поскольку средняя величина водородного индекса ОВ осадков (330 мг УВ/г Сорг) оказалась меньше, то отсюда следует вывод о существовании дополнительного («неучтенного») источника ОВ, добавление которого приводит к уменьшению НI осадка. В качестве такового может выступать аллохтонный компонент – террагенная составляющая ОВ. Кроме этого

гипотетического продуцента обязательным компонентом ОБ осадков являются продукты микробiallyно– бактериальной деструкции и переработки ОБ при осаждении и диагенезе осадков. К сожалению, выделить их для химического анализа не представлялось возможным.

Пир–ГХ–МС проводился в режиме последовательного прогрева: сначала изучался молекулярный состав продуктов, выделяющихся из образца при 330 °С, затем проводился анализ продуктов последовательно прогрева при 610 °С, выделяющихся из этого же образца. При этом в составе пиролизатов осадков были установлены молекулы, присутствующие как в фито–, так и в зоопланктоне. Кроме этого во всех образцах донных осадков в их липидной части обнаружены высокомолекулярные (ВМ) *n*–алканы в диапазоне nC_{23} – nC_{31} с явным преобладанием нечетных гомологов с максимумом в распределении на nC_{27} – nC_{29} . Это однозначно свидетельствует о наличии в осадках оз. Очки террагенного ОБ. Подтверждением этого являются также данные по распределению в липидах гомологов молекул жирных кислот, алкил–кетонов и нитрилов, метил–эфиров жирных кислот, согласно которым для этих УВ отмечено бимодальное распределение – в низкомолекулярной (альги, бактерии) и высокомолекулярной областях (высшие растения) распределения гомологов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Коньшев А.С. Результаты исследования органического вещества современных осадков озера Белое (Западная Сибирь) по данным пиролитических методов // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 6. С. 751–762.
2. Бобров В.А., Леонова Г.А., Федорин М.А. и др. Элементный состав органогенных осадков озера Очки (Прибайкалье), сформировавшихся в голоцене // Успехи органической геохимии: Матер. Всерос. науч. конф. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2010. С. 40–44.
3. Lamb A.L., Wilson G. P., Leng M. J. A review of coastal palaeoclimate and relative sea–level reconstructions using $\delta^{13}C$ and C/N ratios in organic material // Earth–Science Reviews. 2006. V. 75. P. 29– 57.
4. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 502 с.

Organic matter of Holocene sediments of Lake Ochki (southern coast of Baikal Lake) was investigated. Analysis of organic matter of phytoplankton, zooplankton and sediments were carried out by pyrolytic methods in version of Rock Eval and Pyr–GC–MS. It was shown, that formation of macromolecular aliphatic structure of kerogen occurred at the earliest stage of diagenesis in an unconsolidated sediment. Data of distribution of high–molecular *n*–alkanes in sediments showed constant input of terrestrial organic matter to sediment.

Моргунова И.П., Литвиненко И.В., Щербаков В.А.

(ФГУП "ВНИИОкеангеология им. И.С. Грамберга", Санкт-Петербург; e-mail: inik@listru)

Природа аномалий распределения органического вещества в донных осадках залива Петра Великого (Японское море)

Morgunova I.P., Litvinenko I.V., Shcherbakov V.A.

(VNIIOkeangeologiya, St.Petersburg)

Nature of the organic matter anomalies in the bottom sediments of the Peter the Great Bay (the Sea of Japan)

Высокие темпы индустриального освоения морских побережий зачастую приводят к существенному увеличению антропогенной нагрузки на них, что, в свою очередь, актуализирует потребность в комплексном изучении основных параметров морской среды и экосистем, в особенности тех районов, которые на сегодняшний день относятся к кризисным. Наиболее токсичными геохимическими поллютантами являются нефтяные углеводороды (УВ), многие из которых обладают сильными канцерогенными свойствами [1]. Донные отложения, формируясь на конечном этапе седиментации вещества в морских экосистемах, аккумулируют большинство загрязняющих веществ, содержание которых зависит от исходного количества, расстояния от источника, системы течений, а также от физико-химических свойств самих веществ и донных отложений, и может служить интегральным показателем уровня загрязнения акватории.

Залив Петра Великого (ЗПВ), расположенный в северо-западной части Японского моря, по данным на 2012 г. относится к зонам повышенного загрязнения. К наиболее загрязнённым можно отнести заливы Амурский и Уссурийский, бухты Золотой Рог и Диомид, а также пролив Босфор Восточный. Загрязнение отражается в комбинациях аномалий аэрогенного, гидрогенного, геохимического, радиохимического, биогенного и морфоструктурного типов. Благодаря своему расположению на стыке умеренной и субтропической областей, залив представляет собой уникальное по разнообразию населяющих его организмов явление природы. При этом в бухтах с экстремальными величинами загрязнения донных отложений видовое разнообразие макрозообентоса существенно снижается, и формируются специфические биологические сообщества, способные существовать при высоких концентрациях загрязняющих веществ [2].

Были изучены образцы поверхностных донных осадков прибрежной мелководной и более удалённой от берега глубоководной частей акватории ЗПВ (10 станций донного опробования). Осадки отбирались в ходе экспедиционных работ Комплексной партии (ФГУП «ВНИИОкеангеология им. И.С. Грамберга») в Японском море в 2012 г. Осадки сохранялись до

момента камеральных исследований в стерильной таре при температуре минус 18°C. Стандартная аналитическая процедура включала в себя определение элементного состава отложений (Сорг, Скарб), группового и молекулярного состава растворимой части рассеянного органического вещества (РОВ) методами препаративной жидкостной хроматографии и ГХ–МС с применением системы Agilent Technologies GC System 6850/5973.

Гранулометрический состав осадков прибрежных областей Амурского (ст. 1, 2, 3) и Уссурийского заливов (ст. 4, 5, 6) представлен преимущественно фракциями пелитовой и алевритовой размерности, тогда как в осадках центральной части ЗПВ (ст. 7, 8, 9, 10) преобладают более крупные песчанистые фракции. Это позволяет говорить о существенных отличиях процесса накопления и дифференциации осадков на разрезе река–море акватории ЗПВ от морей, к примеру, Северного Ледовитого Океана. Важную роль играет сложная система течений залива, обуславливающая циркуляцию водных масс, вынос и переотложение осадочного вещества на расстояния, значительно удалённые от источника.

Формирование композиционного состава РОВ прибрежно-шельфовых осадков определяется, прежде всего, природой исходного биогенного материала, поступающего в седиментационный бассейн, и техногенными факторами. Существенное влияние рек, впадающих в кутовые части заливов Амурского и Уссурийского, находит отражение в групповом составе РОВ, в котором основным растворимым компонентом являются гуминовые кислоты (ГК = 7.7–36.6%, рис. 1а).

При низких содержаниях Скарб $\sim 0.01\div 0.18\%$ во всех пробах, концентрация Сорг в осадках прибрежных областей увеличивается на порядок по сравнению с центральными, достигая $\sim 6.8\%$ сухого осадка (рис. 1а). Эти величины вполне сопоставимы со средними значениями Сорг $\sim 3.05\pm 0.54\%$ сухого осадка, полученными в этой акватории в 2009 г. Мощенко А.В. [2]. Степень битуминозности в среднем по заливу не превышает $\sim 6\%$, при этом в некоторых образцах преобладают окисленные компоненты РОВ (спирто-бензольный битумоид – Асп–б) что, при сравнительно низких величинах остаточного ОВ (ООВ $\sim 57.6\div 83.5\%$), указывает на раннюю стадию его диагенетического преобразования. Это подтверждается также повышенным содержанием в большинстве проб высокомолекулярных полярных компонентов – смол и асфальтенов. Пробы, отобранные в восточной части Амурского Залива (ст. 1, 3) и вблизи бухты Десантной (ст. 4), отличаются от остальных повышенным содержанием хлороформного битумоида – Ахл (рис 1, а). Максимальные его концентрации наблюдаются в осадках бухты Золотой Рог (ст. 2), где количество Ахл на порядок превышает средние величины ($\beta=41.3\%$), что при сравнительно низком содержании ООВ=62.2% может свидетельствовать об интенсивном поступлении в осадок углеводородов нефтяного ряда и предположительном наличии техногенного загрязнения.

Более детальную информацию о генезисе углеводородов и природе геохимических аномалий, выявленных в осадках акватории по групповым характеристикам ОВ, позволяет получить анализ биологических маркеров – соединений, наследующих химическую структуру своих биологических предшественников, а также полиароматических углеводородов (ПАУ).

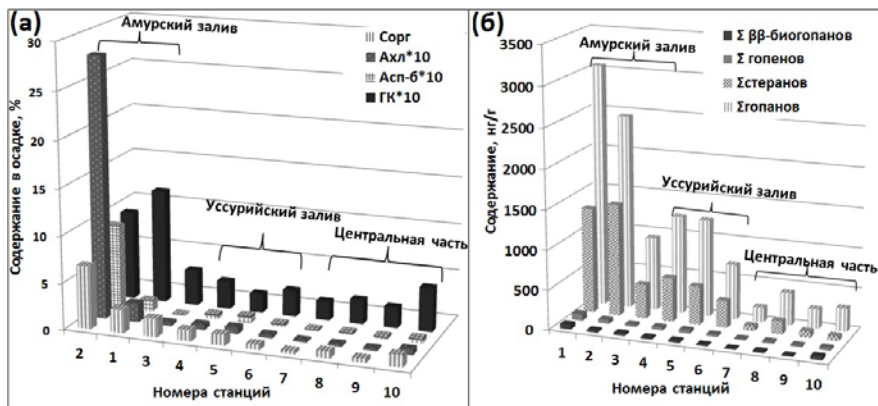


Рисунок 1. Распределение основных геохимических показателей РОВ (а) и суммарные содержания стеранов и гопанов в осадках ЗПВ (б)

Изучение углеводородных маркеров в поверхностных осадках ЗПВ показало, что в составе *n*-алканов всех проб хорошо представлены высокомолекулярные гомологи нечётного ряда, генетически связанные с наземной растительностью. Наибольших концентраций они достигают в центральной части акватории, а также в ктовой части Амурского залива (ст. 1, 8, 10: C_{15-19}/C_{27-31} и $C_{16-20}/C_{27-31} \leq 0.4$), что указывает на существенное влияние речного стока на процесс формирования РОВ осадков. Состав низкомолекулярных *n*-алканов этих проб свидетельствует о высокой степени трансформации аквагенного ОВ ($ОЕР_{17-19} \sim 1$), что вполне согласуется с представлением о его преимущественной деградации в водной толще на раннем этапе седиментации.

В центральной части Амурского (ст. 3) и в Уссурийском заливе (ст. 4, 5, 6) наблюдается другая картина. В составе *n*-алканов в основном низкого уровня преобразования ($ОЕР_{17-19} \leq 0.5$) появляются максимумы содержаний в области низкомолекулярных гомологов чётного строения ($C_{15-19}/C_{27-31} \leq 0.3$ при C_{16-20}/C_{27-31} до ~ 2.7 в осадках ст. 4, 6). Сравнительные содержания изопреноидов (пристан – Pr, фитан – Ph) и их соотношения с линейными гомологами свидетельствуют о преимущественно окислительных условиях осадконакопления во всей акватории ($Pr/Ph \geq 1.2$, $Pr/C_{17} \geq 1$, $Ph/C_{18} \leq 0.5$). Отдельно нужно рассмотреть распределение *n*-алканов в пробе осадков

бухты «Золотой рог» (ст. 2). В их составе также доминируют чётные низкомолекулярные гомологи ($C_{16-20}/C_{27-31}=1.4$) и хорошо представлены изопреноиды, но осадконакопление происходит в резко восстановительных условиях среды ($Pg/Phy\sim 0.2$), что может указывать на поступление свежего ОВ скорее всего нефтяного происхождения.

Единообразие в распределении гопановых УВ не позволяет выделить серьёзные генетические различия РОВ в осадках ЗПВ. Наличие в их составе биогенных структур ($\beta\beta$ -биогопанов, гопенов), максимальное содержание которых обнаружено для станции 10 ($C_{30}\beta\beta/(\alpha\beta+\beta\alpha)=0.15$), указывает на наличие активных процессов бактериальной деструкции УВ в поверхностном слое осадка. Суммарное содержание гопанов в пробах Амурского и Уссурийского заливов почти на порядок превосходит их количество в отложениях центральной части ЗПВ, при этом количество биогенных компонентов в них минимально (рис. 16).

Аналогичным распределением в РОВ осадков ЗПВ характеризуются страны. Наблюдаемое повышенное их содержание в осадках мелководных бухт и заливов, вероятно, обусловлено общим уровнем насыщенности этих отложений углеводородами, при этом степень их преобразования также высока, как и в других частях акватории, и приближается к диагенетической ($C_{27+29}(S)\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)\sim 0.5$).

Содержание и состав ПАУ в осадках ЗПВ подтверждает высказанные предположения о существенном вкладе антропогенных по своему генезису источников в состав РОВ акватории. Суммарное содержание ПАУ (20 доминантных соединений и их алкил-гомологи) варьирует в широких пределах от 545 до 4428 нг/г осадка, при этом на порядок превышает значения, типичные для прибрежно-шельфовых и эстуарно-шельфовых областей других регионов [3–5]. В частности, для осадков Обской губы характерно среднее содержание ПАУ ≤ 50 нг/г, а максимальное не превышает 115 нг/г [6]. В изучаемых пробах можно отметить наличие прямой корреляции содержания Сорг и ПАУ, что зачастую принимается в качестве косвенного свидетельства сингенетичности последних, но в данном случае биогенно-диагенетическое происхождение полиаренов маловероятно ввиду отсутствия их генетических предшественников. Как и для остальных групп углеводородных маркеров наибольшие содержания ПАУ приурочены к прибрежным мелководным частям заливов Амурский и Уссурийский (ст. 2, 4, 6: бухта Золотой Рог, Десантная, о-в Русский соответственно). Выявленные существенные количества нафтидогенных компонентов в составе ПАУ – фенантрена и его алкилированных гомологов (м.м. 178, 192, 206, 220 до 662 нг/г осадка) по своим относительным содержаниям (Алк-Фен+Фен)/ Σ ПАУ $\sim 0.16\div 0.39$) несколько ниже содержания пирогенных компонент ($\Sigma 202+\Sigma 252+\Sigma 276+\Sigma 278$)/ Σ ПАУ $\sim 0.22\div 0.49$). Это в совокупности с повышенными концентрациями антрацена и флуорантена, являющихся маркерами техногенного воздействия, и общим

относительно низким уровнем зрелости ($MP11 \leq 0.5$) подтверждает поступление в осадок свежего ОБ техногенного генезиса и высокий уровень загрязнения акватории нефтяными углеводородами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумов Ю.А. Антропогенез и экологическое состояние геосистемы прибрежно-шельфовой зоны залива Петра Великого Японского моря. Владивосток, 2006. С. 276.
2. Moshchenko A.V., Belan T.A., Oleynik E.V. Influence of contamination on soft-bottom communities in Peter the Great Bay, Sea of Japan: choice of variables // *Ecological Studies and the State of the Ecosystem of Amursky Bay and the Estuarine Zone of the Razdolnaya River (Sea of Japan)*. V. 2. Vladivostok: Dalnauka, 2009. 332 p.
3. Петрова В.И. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в донных осадках Мирового океана. Автореф. дисс. на соискание уч. степ. доктора геол.-мин. наук. С.–Петербург, 1999. 30 с.
4. Петрова В.И. и др. Геохимия полициклических аренов на разрезе река–море // *Геохимия*. 2001. № 10. С. 1108–1115.
5. Dahle S., Savinov V., Matishov G. et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay // *The Science of Total Environment*. 2003. V. 306. P. 57–71.
6. Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В. и др. Органическое вещество донных осадков Обской губы: распределение, природа, источники // *Геохимия*. 2010. № 2. С. 1–13.

Group and molecular composition of the dispersed organic matter in the bottom sediments of the Peter the Great Bay (the Sea of Japan) was studied. Received results and anomalies, identified in its distribution, common with the molecular markers composition testify to the big amount of the technogenous components in its structure and the high level of the environmental pollution.

**Мошаров С.А.¹, Демидов А.Б.¹, Мошарова И.В.^{1,2},
Васильева Ю.В.¹**

(¹Институт океанологии им. П.П.Ширшова РАН, г. Москва, mosharov@ocean.ru;

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва)

Роль светового фактора в первичной продуктивности Карского моря в осенний период

**Mosharov S.A.¹, Demidov A.B.¹, Mosharova I.V.^{1,2},
Vasilieva Yu.V.¹**

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

Effect of light on the primary productivity in the Kara Sea in autumn

Среди всех морей Арктического бассейна Карское море занимает уникальное место в силу специфики протекающих в нем процессов новообразования органического вещества (первичной продукции). Взаимодействие пресных и соленых вод способствует дифференциации структурно–функциональных характеристик планктонных сообществ пелагиали как по горизонтали, так и по вертикали [1, 2]. Другой особенностью Карского моря является мелководный характер значительной части его акватории, который определяет специфику снабжения эвфотического слоя основными биогенными элементами.

Измерения основных параметров первичной продуктивности и факторов, на нее влияющих (интенсивность фотосинтетически активной радиации (ФАР), концентрации основных биогенных элементов, температуры), были выполнены в разных районах Карского моря в сентябре 2011 года в ходе экспедиции на НИС «Академик Мстислав Келдыш» (59–й рейс). Интенсивность падающей и подводной ФАР измеряли с помощью датчиков и интегратора фирмы LI–COR. Пробы воды отбирали с помощью розетки с CTD–зондом с нескольких горизонтов верхнего 100–метрового слоя воды. Скорость первичной продукции определяли с помощью скляночного радиоуглеродного метода [3] в лабораторном инкубаторе ICES, в котором температура и освещенность задавали в соответствии с условиями *in situ*. Концентрации хлорофилла «а» были определены флуорометрическим методом [4] после экстракции в 90%–м ацетоне взвеси, полученной путем фильтрации пробы воды через стекловолоконные фильтры Whatman GF/F. Флуоресценцию экстракта измеряли с помощью флуорометра МЕГА–25, созданного на кафедре биофизики Биофака МГУ им. М.В. Ломоносова. С помощью этого флуорометра, относящегося к РАМ–типу, измеряли также в нативных пробах воды после темновой и световой адаптации флуоресцентные параметры хлорофилла «а» (минимальную и максимальную флуоресценции), которые позволяют рассчитать характеристики активности и световой эффективности

первичных процессов фотосинтеза [5]. В Карском море исследования проводились на 44 станциях. Всего было обработано и проанализировано 340 проб морской воды.

Регрессионный анализ связи величин первичной продукции в слое фотосинтеза ($ПП_{\text{фс}}$) с абиотическими факторами показал отсутствие их зависимости от температуры воды T и слабую положительную корреляцию с содержанием фосфатов (PO_4) ($R^2 = 0.216$), суммой нитритного и нитратного азота (NO_2+NO_3) ($R^2 = 0.133$), кремния (Si) ($R^2 = 0.352$). В наибольшей степени величина $ПП_{\text{фс}}$ зависела от уровня инсоляции (I_0) ($R^2 = 0.569$) [6]. Похожая картина получена при анализе корреляционных связей величин максимального для вертикального профиля ассимиляционного числа ($AЧ_m$) с абиотическими факторами. Слабая связь с концентрацией фосфатов и суммой нитритного и нитратного азота может объясняться низкой ассимиляционной активностью фитопланктона в конце вегетационного сезона.

В осенний период, в конце вегетационного сезона, уровень инсоляции, по-видимому, становится главным в определении условий формирования первичной продукции [7]. В морях Арктики влияние световых условий на уровень первичной продукции должно быть более существенным, особенно в конце вегетационного сезона, из-за низких значений суточной ФАР, связанных с малым углом Солнца над горизонтом и уменьшением продолжительности светового дня. В районах речного выноса помимо падающей радиации $ПП_{\text{фс}}$ лимитирована подводной облученностью из-за низкой прозрачности воды. Низкий уровень инсоляции в период исследований в значительной степени определял в целом невысокие ($< 100 \text{ мГС/м}^2$ в день) величины $ПП_{\text{фс}}$ на большей части акватории Карского моря.

Проведен анализ и обобщение результатов экспериментальных работ по изучению флуоресцентных характеристик хлорофилла «а», определяющих его фотосинтетическую активность и эффективность использования световой энергии в разных районах Карского моря для всей эвфотической зоны. Результаты параллельных измерений природной флуоресценции и содержания хлорофилла «а» в Карском море представлены на рис. 1. Величина флуоресценции проб воды хорошо коррелирует с концентрацией хлорофилла в данных пробах воды ($r = 0.90$, $n = 340$), но относительный выход флуоресценции на единицу хлорофилла «а» различалась в разных районах. В качестве показателя относительного выхода флуоресценции может служить коэффициент «а» в уравнениях регрессии ($Fo = a \text{ Chl} + b$) для каждого района.

Для разных районов Карского моря отдельно были рассчитаны регрессионные уравнения и определен коэффициент «а» (табл.). Относительный выход флуоресценции на единицу хлорофилла «а» был определен на уровне 0.94–1.18 в большинстве исследуемых районов и значительно снижался в западной части моря (0.71) и на Енисейском разрезе

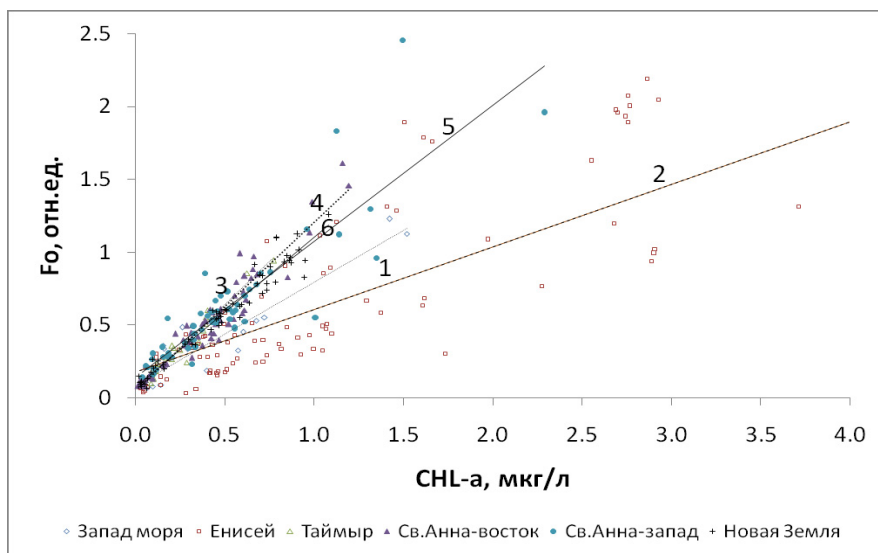


Рисунок. Связь между концентрацией хлорофилла «а» в воде ($CHL-a$) и флуоресцентным сигналом (F_o) в Карском море в сентябре 2011 г. Линии регрессии для разных районов моря: 1 – юго–западный район, 2 – Енисейский разрез, 3 – Таймырский район, 4 – восточная часть желоба Св. Анны, 5 – западная часть желоба Св. Анны, 6 – район Новой Земли.

(0.43). Увеличение этого параметра в определенной степени отражает снижение способности хлорофилла улавливать свет и использовать его для процессов синтеза органического вещества (первичной продукции). Это подтверждается распределением средних величин первичной продукции по районам моря (табл.) – высокие значения относительного выхода флуоресценции определены в районах с низкой скоростью первичной продукции.

Величина относительной переменной флуоресценция (F_v/F_m), которая является мерой потенциальной эффективности использования световой энергии, и позволяет получить информацию о физиологическом состоянии фитопланктона и его способности к фотосинтезу, в Карском море на всей обследованной акватории была на достаточно высоком уровне 0.615 ± 0.047 . При этом минимальные значения потенциальной фотосинтетической активности (менее 0.5) были установлены в районах моря с динамичными условиями среды. Величина F_v/F_m является безразмерной величиной, способной приобретать значения от 0 до 0,8 в зависимости от состояния фотосинтетического аппарата растительного организма [8].

Таблица. Относительный выход флуоресценции на единицу хлорофилла «а» (коэффициент a в соответствующих уравнениях регрессии F_0 vs Chl) и средние значения первичной продукции (ПП, $\text{мкгС}/(\text{м}^2 \text{сут})$) в разных районах Карского моря.

Район моря	Козф. a	ПП
Западный район	0.711	126
Енисейский разрез	0.429	50
Район Таймыра	1.186	37
Желоб Св. Анны – восток	1.155	30
Желоб Св. Анны – запад	0.935	14
Район Новой Земли	1.028	5

Использование импульсного флуориметра позволило впервые провести широкомасштабное исследование откликов фитопланктона Карского моря на уровне освещенности в сентябре. Для изучения световых характеристик фотосинтеза и световой адаптации фитопланктона выполнялась серия определений фотохимической эффективности фотосистемы II ($Y = (F'_m - F_t)/F'_m$) после 5–мин засветки при разных уровнях освещенности (от 0 до 500 $\text{мкмоль фотонов}/\text{м}^2 \text{сек}$). Анализ экспериментальных данных позволил рассчитать светозависимые параметры фотосинтеза – фотосинтетическую эффективность (α), максимальную относительную скорость электронного транспорта (gETR_{max}) и фотоакклиматизационный индекс фотосистемы II (E_k).

Было установлено, что во всех районах моря, где проводились исследования, оптимальные для фотосинтеза значения освещенности (E_k) варьировали от 50 до 200 $\text{мкмоль фотонов}/\text{м}^2 \text{в сек}$. При этом на ряде станций достаточно активный отклик на свет сохранялся в фитопланктонном сообществе от поверхности до глубин 5–8 м, часто даже увеличиваясь в подповерхностных слоях по сравнению с поверхностью воды. По результатам измерений падающей на поверхность воды фотосинтетически активной радиации (ФАР) на протяжении всего исследования в Карском море в сентябре 2011 г. освещенность составляла в среднем $83.6 \pm 43.7 \text{ мкмоль фотонов}/\text{м}^2 \text{в сек}$ (при варьировании от 40 до 208 $\text{мкмоль фотонов}/\text{м}^2 \text{в сек}$). Таким образом, очевидно, что фотосинтетический аппарат фитопланктона Карского моря в сентябре был максимально адаптирован к существующим световым условиям.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13–05–00029), Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 23 (проект 9.5), Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суханова И.Н., Флинт М.В., Мошаров С.А., Сергеева В.М. Структура фитопланктонных сообществ и первичная продукция в Обском эстуарии и на

- прилежащем Карском шельфе // Океанология. 2010. Т. 50. № 5. С. 785–800.
2. Hirche H.J., Kosobokova K.N., Gaye-Haake B. et al. Structure and function of contemporary food webs on Arctic shelves: A panarctic comparison The pelagic system of the Kara Sea – Communities and components of carbon flow // Progress in Oceanography. 2006. V. 71. № 2–4. P. 288–313.
 3. Steemann Nielsen E. The use of radioactive carbon (C^{14}) for measuring organic production in the sea // J. Cons. Perm. Ins. Explor. Mer. 1952. № 18. P. 117–140.
 4. Holm-Hansen O., Riemann B. Chlorophyll a determination: improvements in methodology // Oikos. 1978. V. 30. P. 438–447.
 5. Kolber Z., Falkovski P.G. Use of active fluorescence to estimate phytoplankton photosynthesis in situ // Limnol. Oceanogr., 1993, V. 38. № 8. P. 1646–1665.
 6. Демидов А.Б., Мошаров С.А., Маккавеев П.Н. Оценка роли абиотических и биотических факторов в формировании первичной продукции Карского моря в осенний период // Океанология. 2013 (в печати)
 7. Hegseth E.N. Phytoplankton of the Barents Sea—the end of a growth season // Polar Biology. 1997. V. 17. № 3. P. 235–241.
 8. Schreiber U. Pulse amplitude (PAM) fluorometry and saturation pulse method // Chlorophyll fluorescence: a signature of photosynthesis. Advances in photosynthesis and respiration series / Eds. Papageorgiou G., Govindjee G. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht: 2004. P. 270–319.

The leading part of light for the primary production have been determined as a result of the study of effect of abiotic factors on primary productivity in the Kara Sea in September, 2011. The relative fluorescence yield per an chlorophyll-*a* unit was differed in the regions of the Kara Sea and conformed to regional primary productivity in whole. It have been experimentally established that the phytoplankton in the Kara Sea in autumn was the most adapted to the current low light.

**Пересыпкин В.И.¹, Поняев М.С.¹, Сафонова Е.С.¹,
Смуров А.В.², Дроздова А.Н.¹, Банг Ч.В.³**

(¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, ²Музей землеведения МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, ³Российско-вьетнамский тропический научно-исследовательский и технологический центр, Приморское отделение, Вьетнам, e-mail: peresyppkin@ocean.ru)

Растворенный и взвешенный органический углерод в водах эстуария реки Кай – залив Нячанг (Вьетнам, Южно-Китайского море)

**Peresyppkin V.I.¹, Ponyaev M.S.¹, Safonova E.S.¹, Smurov A.V.²,
Drozdova A.N.¹, Bang Ch.V.³**

(¹P.P. Shirshov Institute of Oceanology of RAS, Russia, ²Physical Geography Museum of MSU, Russia, ³Vietnamese Tropical Research and Technology Center, Viet Nam)

The dissolved and particulate organic carbon in the estuarine waters of the river Kai – Nha Trang Bay (Vietnam, South China Sea)

Растворенное и взвешенное (ОВ) органическое вещество, выносимое в моря реками, существенно влияет на распределение и состав ОВ в донных осадках. Исследования переноса, трансформации ОВ в воде, взвеси и донных осадках в системе река–море могут быть использованы для определения и распространения химических загрязнений и возникновения аномальных зон с предельными концентрациями антропогенных веществ на дне. Биогеохимические исследования в эстуариях рек важны также для познания процессов осадконакопления в морях, т.к. основная часть растворенного органического вещества (РОВ) и взвешенного органического вещества (ВОВ), выносимых с континентов в моря, поступает в морские воды с речным стоком, оказывая большое влияние на окружающую среду [1–3].

В последние годы побережье залива Нячанг Южно-Китайского моря испытывает значительное антропогенное воздействие, связанное с поступлением минеральных и органических веществ как с водами реки Кай, а также с промышленными и городскими стоками [4, 5].

Впервые проведены многолетние исследования (2010–2012 гг.) содержания и распределения растворенного (C^p) и взвешенного (C^b) органического углерода (C_{org}) в водах эстуария р. Кай и залива Нячанг, а также в районах коралловых рифов (о-ва Мун и Че) (рис. 1).

Пробы воды были отобраны непосредственно авторами настоящей работы. Пробы придонной воды отбирались с помощью водолазов, поверхностные воды канистрами. На содержание C^p и C^b воду фильтровали через стекловолокнистые фильтры GF/F фирмы «Watman», на содержание взвеси – через фильтры «Миллипор». Определение C_{org} и растворенного

общего азота (N^P) проводилось на анализаторе органического углерода Shimadzu–Europe TOC 5000–Vсрп с приставкой SSM–5000A.

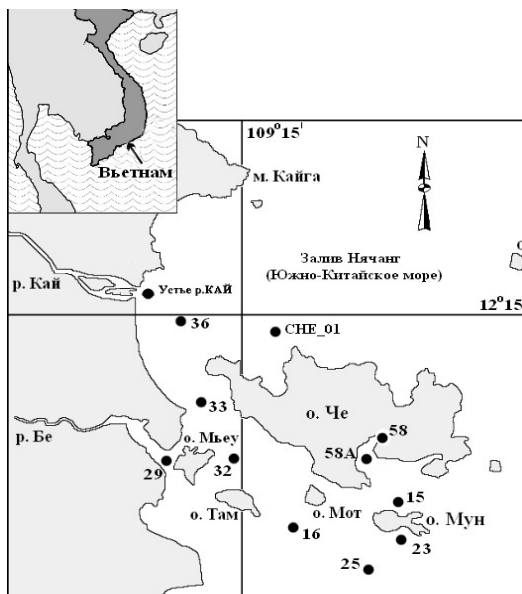


Рисунок 1. Карта–схема расположения станций в заливе Нячанг

Средние концентрации C^P в водах залива по годам (2010–2012 гг) меняются несущественно и составляют 1.69, 2.48, 0.93 мг/л соответственно. Наибольшие значения для поверхностного слоя приходятся на станции устья и эстуария реки, а также расположенных в районе порта и города – $1.63 \div 3.33$ мг/л. Наблюдается тенденция к снижению концентраций до 0.99 мг/л к 2012 г., что говорит о снижении антропогенной нагрузке на воды залива. Особенно надо обратить внимание на резкие колебания C^P в 2011 г, когда из-за резкого повышения температуры воды до 34°C и солености воды до 36‰, отмечены скачки концентраций. В целом, содержания C^P для р. Кай и прилегающих районов не превышает средних значений для тропических рек мира [1] (рис. 2). В придонном концентрации C^P в среднем ненамного выше поверхностного слоя колеблются в пределах $0.55 \div 3.46$ мг/л с довольно резкими колебаниями, что видимо связано с флуктуациями придонных течений и изменением глубины (рис. 3).

Настораживает факт повышения значений C^P в районах мангровых зарослей и коралловых рифов, которые сравнимы со значениями в наиболее загрязненных районах залива. Во всей зоне своего мирового распространения мангры и коралловые рифы, основные средообразующие

компоненты прибрежных тропических экосистем, испытывает серьёзные угрозы. В отношении коралловых рифов, не помогают даже достаточно строгие ограничения в зоне морских заповедников. Не является исключением и залив Нячанг, современное состояние морских прибрежных сообществ которого можно оценить как неблагоприятное. При достаточно пока полном сохранении видового богатства, численность многих, в том числе и промысловых, видов морских организмов резко сократилась. Часть ранее обычных, массовых видов стали редкими, некоторые находятся на грани исчезновения [4, 5].

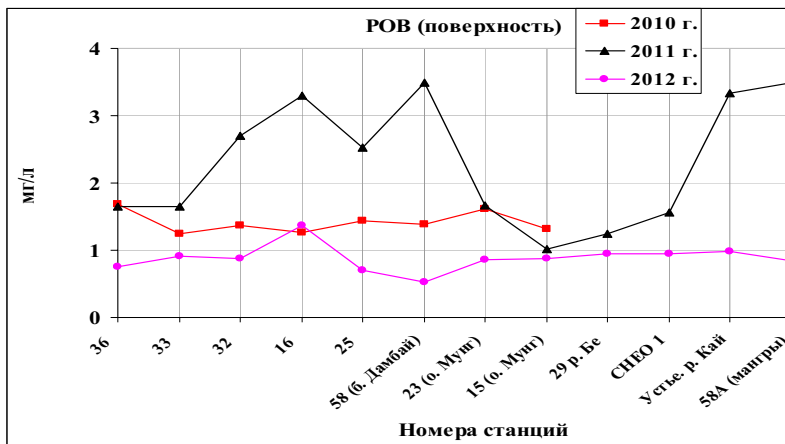


Рисунок 2. Распределение C^p в поверхностном слое

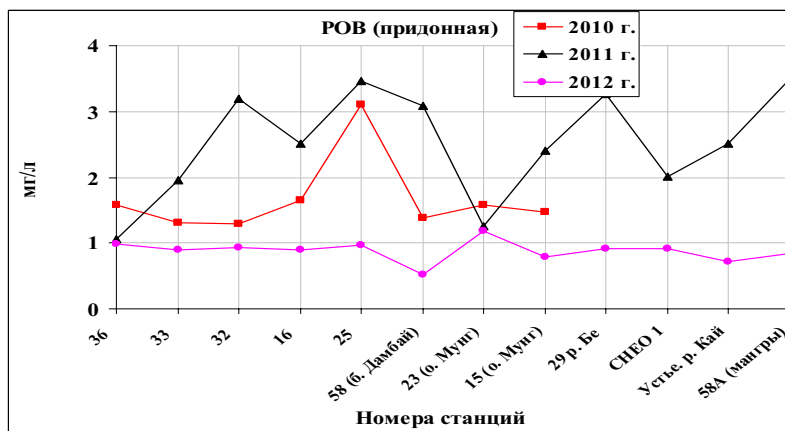


Рисунок 3. Распределение C^p в придонном слое

Средние концентрации C^B по годам (2010–2012 гг.) существенно не менялись, так как отбор проб проходил в довольно схожих климатических периодах (июль–август) и составляют 0.35, 0.26, 0.26 мг/г соответственно. Максимальные значения зафиксированы, как для поверхностных, так и придонных вод (0.6–0.8 мг/л), в эстуарных зонах на маргинальных фильтрах. Почти во всех пробах отмечено повышение содержания в придонном слое как следствие большого содержания органической взвеси, а также поступлением ОВ из донных осадков в результате взмучивания их придонными течения (рис. 4, 5).

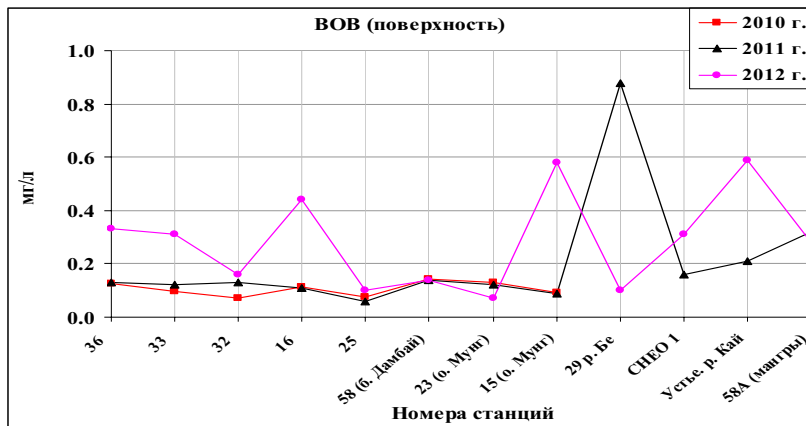


Рисунок 4. Распределение C^B в поверхностном слое воды

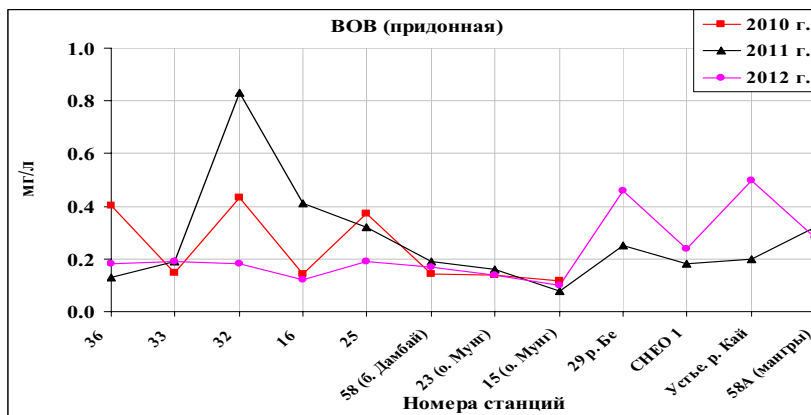


Рисунок 5. Распределение C^B в придонном слое воды по станциям

Антропогенный пресс динамично развивающегося города, интенсивное развитие курортной и туристической индустрии, усиливается строительством набережных, на местах бывших прибрежных мангровых и рифовых сообществ, строительством прибрежных, опоясывающих залив, автострад, наличием крупного порта и наличием не слишком экологичного, но очень многочисленного и активного "малого флота" туристских и рыболовецких судов существенно влияет на распространение и поступление ОВ взвеси в воды залива, что приводит к заилению коралловых рифов и, как следствие уменьшением их популяций.

Органическое вещество в водах залива Нячанг преобладает в растворенной форме, взвешенное в основном захороняется на маргинальном фильтре.

Уровни концентраций РОВ в водах залива характерны для эстуариев и заливов экваториальной гумидной зоны со сложным горным рельефом водосборных бассейнов, а также связаны с климатическими особенностями региона.

В настоящее время в заливе действует новый мощный экологический фактор, при последующем усилении которого возможны самые непредсказуемые последствия в биологической структуре сообщества залива и обширных прилегающих районов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артемьев В.Е. Геохимия органического вещества в системе река–море. М.: Наука, 1993. 204 с.
2. Пересыпкин В.И., Смуров А.В., Шульга Н.А., Сафонова Е.С., Смурова Т.Г., Банг Ч.В. Состав органического вещества воды, взвеси и донных отложений осадков залива Нячанг (Вьетнам, Южно–Китайское море) // Океанология. 2011. Т. 51. № 6. С. 1020–1029.
3. Романкевич Е.А. Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 1977. 256 с.
4. Смуров А.В., Павлов Д.С. Современное состояние прибрежных коралловых рифов южного Вьетнама (залив Нячанг) – как возможное следствие загрязнения диоксинодержащими рецептурами // Диоксины суперэкоотоксиканты XXI века. Вып. 8 "Отдаленные последствия применения оранжевого агента/диоксина армией США во Вьетнаме: проблемы общей и тропической экотоксикологии". М. ВИНТИ, Российско–Вьетнамский тропический Центр, ИПЭЭ РАН. 2003. С. 173–187.
5. Павлов Д.С., Смуров А.В., Ильяш Л.В. и др. Современное состояние коралловых рифов залива Нячанг (Южный Вьетнам) и возможные причины неблагополучия среды обитания склерактиний. Ж. Биология Моря. 2004. Т. 30. № 1. С. 60–67.

This paper summarizes data on the content and distribution of dissolved and particulate organic carbon over the study period from 2010 to 2012 years in the mouth, estuary. Kai in the Bay of Nha Trang, including coral reefs (Vietnam, South China Sea). Shows that the organic carbon in the waters of the bay has a double origin – biogenic and anthropogenic.

Пименов Н.В.¹, Погодаева Т.В.², Земская Т.И.²

(¹Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН (ИНМИ РАН), Москва; e-mail: npimenov@mail.ru; ²Лимнологический институт Сибирского отделения РАН, Иркутск)

Сульфатредукция в осадках южной котловины оз. Байкал

Pimenov N.V.¹, Pogodaeva T.V.², Zemskaya T.I.²

(¹Winogradsky Institute of Microbiology RAS, Moscow; ²Limnological Institute SB RAS, Irkutsk)

Sulfate reduction in the sediments of the southern basin of Lake Baikal

Воды озера Байкал – самого глубокого пресного водоема Земли, относятся к числу маломинерализованных с суммарной концентрацией солей около 100 мг/л. По данным многочисленных исследований среднее содержание сульфата в водах разных районов Байкала составляет 5.5 мг/л [1]. Несмотря на низкое содержание сульфатов более 35 лет назад с использованием специфических питательных сред в осадках Байкала было выявлено присутствие жизнеспособных клеток сульфат редуцирующих бактерий (СРБ) [2]. Позднее Намсараевым с соавт. [3] радиоизотопным методом было показано, что активность процесса сульфатредукции (СР) достоверно регистрируется в верхних 15–20 см осадочных отложений и изменяется от 0.3 до 1200 нмоль/(дм³ сут), причем наибольшие интенсивности этого процесса отмечались в зоне сброса сточных вод Байкальского целлюлозно-бумажного комбината. В глубоководных осадках максимальные скорости СР не превышали 7 нмоль/(дм³ сут). Сопоставление расхода $C_{\text{орг}}$ на восстановление сульфатов и образование CH_4 указывало на то, что в целом на терминальной фазе разложения ОВ в осадках Байкала основную роль играют метаногенные археи, в то время как СРБ активно участвуют в деструкционных процессах лишь в отдельных осадочных слоях.

Исследования структуры микробного сообщества в глубоководных осадках метанового сипа "Санкт-Петербург" и вулкана "Маленький" с использованием пиросеквенирования генов 16S рРНК и анализа функциональных генов показало, что здесь в поверхностных осадках доминируют метаногенные археи порядков *Methanomicrobiales* и *Methanosarcinales* [4, 5]. Обращает на себя внимание тот факт, что ни в поверхностных осадках, ни в зоне появления газовых гидратов (ГГ) на глубине 80–85 см в осадочной толще, не было обнаружено присутствия СРБ. Однако, профиль распределения сульфат-иона в поровых водах с выраженным максимумом (около 0.17 мМ) свидетельствует о том, что в поверхностных осадках должен осуществляться процесс СР, обнаруженный ранее в других геохимически активных районах Байкала. Таким образом, на сегодняшний день в литературе имеется информация об активностях

процесса СР в осадках оз. Байкал, но практически отсутствуют данные о структуре микробных сообществ, осуществляющих процесс восстановления сульфатов в осадочных отложениях.

В 2012 г. нами исследована активность СР и разнообразие сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) в осадках района поднятия «Посольская банка» южной котловины оз. Байкал. Значения скоростей СР на исследованных станциях варьировали от 1,2 до 1641 нмоль/(дм³ × сут), причем максимальные скорости этого процесса (более 600 нмоль/(дм³ × сут) обнаружены как на мелководных, так и на глубоководных станциях в подповерхностных илах. Расчет интегральной интенсивности СР в верхнем 50 см осадочных отложений показал, что во всех исследованных газонасыщенных и газогидрат-содержащих илах интегральная скорость СР выше по сравнению с осадками, где содержание метана невелико. По-видимому, большая интенсивность СР в "метановых" илах может быть результатом развития микробного сообщества, окисляющего метан. Для морских осадков установлено, что процесс анаэробного окисления метана (АОМ) осуществляется преимущественно консорциумом метанотрофных архей и сульфатредуцирующих бактерий, причем в обогащенных метаном восстановленных осадках образование сероводорода в процессе анаэробного окисления метана может достигать 40 и более % от суммарной интенсивности СР [6]. Однако, в восстановленных илах оз. Байкал содержание сульфат-иона слишком мало для протекания геохимически значимого сульфат-зависимого анаэробного окисления метана. Молекулярными методами не удалось подтвердить присутствие типичных для морских осадков метаноокисляющих архей типа ANME-1, 2 или 3, хотя процесс АОМ в илах оз. Байкал был выявлен радиоизотопным методом с максимумом, который, как правило, располагался вблизи появления прослоев газогидратов [4]. Можно предположить, что в обогащенных метаном осадочных отложениях оз. Байкал процесс АОМ осуществляется теми же археями, которые и образуют метан [7] или функцию акцепторов электронов в консорциуме АОМ выполняют не СР, а другие микроорганизмы (Fe(III)-, Mn(IV)-редукторы). Возможно также, что процесс АОМ в осадках оз. Байкал обеспечивают не археи, а денитрифицирующие бактерии по недавно описанному "внутриклеточному кислородному" механизму [8]. Более высокая интенсивность СР в обогащенных метаном осадках может быть также и следствием повышенного содержания в таких илах органического вещества, образованного в процессе жизнедеятельности метанотрофных микроорганизмов.

Независимо от местоположения, во всех исследованных осадках заметная активность процесса СР была обнаружена в подповерхностных горизонтах в интервале глубин 1–60 см. Следует также отметить, что наряду с активностью СР в поверхностных осадках наблюдалось и повышенное содержание сульфат-иона, которое в 1,5–2 раза превышало содержание

этого иона в придонной воде. Накопление сульфат-иона в поверхностных осадках оз. Байкал можно, на наш взгляд, объяснить быстрым круговоротом окисленных и восстановленных соединений серы в поверхностных осадочных отложениях при участии сульфатредуцирующих и сероокисляющих бактерий. Интенсивные процессы СР сопровождаются резким снижением содержания сульфатов и формированием диффузионного потока этого иона из водной толщи в осадки. Образованный в процессе СР сероводород и другие восстановленные соединения серы (тиосульфат, элементарная сера) используются нитчатыми сероокисляющими бактериями типа *Thioploca*, присутствие которых обнаружено во всех поверхностных осадках исследуемого полигона. Таким образом, эти бактерии удерживают выход восстановленных соединений серы в водную толщу и обеспечивают круговорот серы в поверхностных осадках.

На среде Видделя для пресных водоемов получены накопительные культуры СРБ. На основе анализа библиотеки клонов накопительных культур установлено, что в осадках полигона «Посольская банка» присутствуют СРБ рода *Desulfosporosinus*, наиболее близкий представитель которого, *D. lacus*, способен к восстановлению сульфатов, сульфитов и тиосульфатов, а также представители порядка *Clostridiales*.

Подводя итоги нашего исследования следует отметить, что несмотря на низкое содержание сульфатов в воде и осадках Байкала, сульфатредуцирующие бактерии, тем не менее, могут играть заметную роль не только в цикле серы, но и в биогеохимических процессах трансформации органического вещества на ранних этапах диагенеза осадочных отложений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грачев М.А. О современном состоянии экологической системы озера Байкал. Новосибирск. Изд-во СО РАН, 2002. 156 с.
2. Гоман Г.А. Бактериальное восстановление сульфатов и окисление сульфидов в грунтах Байкала // Гидробиол. журн. 1975. Т. 11 (5). С. 18–22.
3. Намсараев Б.Б., Дулов Л.Е., Земская Т.И., Карабанов Е.Б. Геохимическая деятельность сульфатредуцирующих бактерий в донных осадках озера Байкал // Микробиология. 1995. Т. 64. № 3. С. 405–410.
4. Zemskaya T.I., Pogodaeva T.V., Shubenkova O.V. et al. Geochemical and microbiological characteristics of sediments near the Malenky mud volcano (Lake Baikal, Russia), with evidence of Archaea intermediate between the marine anaerobic methanotrophs ANME-2 and ANME-3 // Geo-Mar. Lett. 2010. V. 30. P. 411–425.
5. Kadnikov V.V., Mardanov A.V., Beletsky A.V. et al. Microbial community structure in methane hydrate-bearing sediments of freshwater Lake Baikal // FEMS Microbiol. Ecol. 2012. V. 79. P. 348–358.
6. Pimenov N.V., Ulyanova M.O., Kanapatsky T.A. et al. Microbially mediated methane and sulfur cycling in pockmark sediments of the Gdansk Basin, Baltic Sea // Geo-Mar Lett. 2010. V. 30. P. 439–448.
7. Lloyd K.G., Alperin M.J., Teske A. Environmental evidence for net methane

production and oxidation in putative ANaerobic MEthanotrophic (ANME) archaea // Environ. Microbiol. 2011. V. 13. № 9. P. 2548–2564.

8. Ettwig K.F., Butler M.K., Paslier D.L. et al. Nitrite-driven anaerobic methane oxidation by oxygenic bacteria // Nature. 2010. V. 464. P. 543–548.

The activity of sulfate reduction (SR) and the diversity of sulfate reducing bacteria (SRB) in the bottom sediments of the Posolskaya Banka region of the southern basin of Lake Baikal were studied. Our calculations of the total SR intensity in the upper (50 cm) layer of bottom sediments demonstrated that, in all the gas-saturated and gas-hydrate-containing silts studied by us, the total SR intensity was higher as compared to bottom sediments with low methane concentrations. Analysis of the clone library obtained from enrichment cultures demonstrated the presence of a sulfate reducing bacteria belonging to the genus *Desulfosporosinus* (the representative of this genus, *D. lacus*, is capable of reducing sulfates, sulfites, and thiosulfates) and members of the order *Clostridiales* in the bottom sediments of the Posolskaya Banka.

Проценко Е.А., Якушев Е.В.

(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва,
e-mail: toffsla@gmail.com)

Моделирование сезонных изменений содержания кислорода на границе вода–дно

Prosenko E.A., Yakushev E.V.

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

Modeling of seasonal variability content of oxygen at sediment–water boundary zone

Слой взаимодействия придонных вод и осадка (придонный пограничный слой) обыкновенно рассматривается как граница, что не позволяет учесть его вклад как в химию всего водного столба, так и химию осадка.

Цель нашей работы разработка модели, описывающей совместно процессы придонного пограничного слоя (bottom boundary layer) с верхним слоем осадков.

Модель была разработана для изучения биогеохимической структуры вод Северного моря.

BROM – одномерная вертикальная транспортно–реакционная биогеохимическая модель. Она рассматривает водную толщу от поверхности до дна и верхний слой осадков, особенность модели в том, что три абсолютно разных по своим характеристикам и происходящих в них процессам слоя рассматриваются в ней совместно.

Она создана на основе модели ROLM [1] и состоит из нескольких блоков. В модели заданы начальные и граничные условия и уравнения дальнейшего «взаимодействия» параметров среды. Предполагается условие соблюдения стехиометрии Редфилда.

Полученные нами результаты позволили изучить крайне важную зону взаимодействия – океан–дно. Моделирование в этом слое оказалось необходимой мерой, т.к. добыть эмпирические данные здесь очень сложно. Полученные результаты указывают на максимальную активность большинства компонентов системы именно в тонком слое, которые мы считаем верхними 10 см осадка.

С помощью модели, удалось наглядно продемонстрировать, что и в осадке, и в ППС кислород так же становится определяющим фактором состояния среды и, несмотря на отсутствие высоких сезонных градиентов в вертикальном обмене, претерпевает значительные изменения в придонном слое и верхнем слое осадка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yakushev E.V., Pollehne F., Jost G. et al. Analysis of the water column oxic/anoxic interface in the Black and Baltic seas with a numerical model // Marine Chemistry. 2007. V. 107. P. 388–410.

Layer of interaction of bottom water and sediment (bottom boundary layer) is usually considered as a boundary. It doesn't permit to take into account its contribution into the chemistry of whole water column and of sediments. The goal of this work was to create an instrument for a complex analysis of the processes in Bottom Boundary Layer both with upper layer of sediment. The model was created to investigate a biogeochemical structure of Northern Sea water. Our results allowed to study this very important zone and showed the maximum activity of most components of system exactly in thin layer (10 cm of sediment). In addition the oxygen also became a key factor of environments in this layer.

Романкевич Е.А., Ветров А.А.

(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва,

e-mail: romankevich@mail.ru)

Углерод в гидросфере Земли

Romankevich E.A., Vetrov A.A.

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

Carbon in the Earth's hydrosphere

Современная гидросфера (без воды нижней части литосферы, мантии и ядра земли) содержит около $1.66 \cdot 10^9$ км³ воды, а её масса составляет примерно $1.69 \cdot 10^{24}$ г. Около 94.3% массы гидросферы содержится в водах океана, ~ 1.9% во льдах, ~3.8% в подземных водах активного водообмена (до глубины 5 км). В поверхностных водах суши (реки, озёра, болота, водохранилища) содержатся ~ 0.014% всей воды, в живом веществе ~ 0.001%. Время водообмена поверхностных вод суши многократно меньше, чем вод океана и вод подземной гидросферы. Это определяет их исключительно большое значение в круговороте веществ на Земле. Если концентрация важнейших минеральных веществ, включая неорганический углерод ($C_{\text{но}}$) морской, речной и озёрной воды достаточно хорошо известна, то масса органического углерода ($C_{\text{орг}}$) и составляющие его соединения до сих пор оценены крайне плохо.

Обобщение собственных (Мировой океан, реки) и литературных данных по всем основным резервуарам гидросферы (таблица) показало, что общая масса углерода, заключённая в поверхностной гидросфере и водах осадочной оболочки примерно равны и в сумме составляют $80 \cdot 10^{18}$ г при соотношении органического и карбонатного углерода 1:36 и 1:3, соответственно. Почти десятикратное относительное обогащение органическим веществом подземных вод в реальности, видимо, ещё больше из-за невозможности учесть в настоящее время вклад в поток органического углерода от нефтяных, газовых залежей, толщ, обогащённых рассеянным органическим веществом. Разные соотношения $C_{\text{но}}$ и $C_{\text{орг}}$ в поверхностных водах и рассматриваемой части подземной гидросферы обусловлены совместным действием геологических, геохимических и биогеохимических факторов и является характерными характеристиками этих двух различных областей Земли.

Выделяется следующий ряд по уменьшению в водах отношений органического и карбонатного углерода: океан (1:36) > ледники (1:8) > озёра (1:2) > реки (1:0.6) > болота (1:0.3). Этот ряд уменьшения отношения $C_{\text{но}}/C_{\text{орг}}$, а, следовательно, роста относительного содержания органических веществ в воде рассматриваемых резервуаров в основном согласуется с ростом в этом ряду величины средней концентрации органического вещества: океан (0.77 мг $C_{\text{орг}}/\text{л}$), ледники (0.7 мг $C_{\text{орг}}/\text{л}$), озёра (6–30 мг $C_{\text{орг}}/\text{л}$), реки (15 мг $C_{\text{орг}}/\text{л}$), болота (75 мг $C_{\text{орг}}/\text{л}$) и биопродуктивности.

Таблица. Массы углерода в гидросфере Земли

Резервуары углерода	Вода, г	РОУ, г	ВОУ, г	РОУ+ВОУ, г	РНУ, г	Общая сумма углерода, г
Поверхностные воды						
Океан	$\frac{1.34-1.5}{*1}$ $1.37 \cdot 10^{24}$ $30 \cdot 10^{21}$	$\frac{0.7-2.0}{1.0 \cdot 10^{18}}$	$0.05 \cdot 10^{18}$	$1.05 \cdot 10^{18}$	$38.1 \cdot 10^{18}$	$39.2 \cdot 10^{18}$
Ледники		$0.9 \cdot 10^{16}$	$1.2 \cdot 10^{16}$	$2.1 \cdot 10^{16}$	$1.62 \cdot 10^{17}$	$1.83 \cdot 10^{17}$
Реки*2	$\frac{1.2-2.12}{*1}$ $2.12 \cdot 10^{18}$ $91 \cdot 10^{18}$	$13 \cdot 10^{12}$	$19 \cdot 10^{12}$	$32 \cdot 10^{12}$	$20.3 \cdot 10^{12}$	$6.7 \cdot 10^{13}$
Озера пресные		$5.2 \cdot 10^{14}$	$0.55 \cdot 10^{14}$	$5.75 \cdot 10^{14}$	$11.5 \cdot 10^{14}$	$17.3 \cdot 10^{14}$
Озера соленые	$6.7 \cdot 10^{18}$	$1.4 \cdot 10^{14}$	$0.6 \cdot 10^{14}$	$2.0 \cdot 10^{14}$	$4.2 \cdot 10^{14}$	$6.2 \cdot 10^{14}$
Озера искусственные	$6.6 \cdot 10^{18}$	$32 \cdot 10^{12}$	$9 \cdot 10^{12}$	$41 \cdot 10^{12}$	$42 \cdot 10^{12}$	$83 \cdot 10^{12}$
Болота (вода)	$11.5 \cdot 10^{18}$	$5.7 \cdot 10^{14}$	$2.9 \cdot 10^{14}$	$8.6 \cdot 10^{14}$	$2.5 \cdot 10^{14}$	$1.1 \cdot 10^{15}$
Сумма	$1.40 \cdot 10^{24}$	$1.01 \cdot 10^{18}$	$6.23 \cdot 10^{16}$	$1.07 \cdot 10^{18}$	$38.2 \cdot 10^{18}$	$39.3 \cdot 10^{18}$
Воды почв и осадочной оболочки						
Почвенная вода	$16.5 \cdot 10^{18}$	$7.4 \cdot 10^{13}$	—	$7.4 \cdot 10^{13}$	$3.5 \cdot 10^{14}$	$4.2 \cdot 10^{14}$
Седиментационные воды океана	$1.37 \cdot 10^{23}$	$5.0 \cdot 10^{18}$	—	$5.0 \cdot 10^{18}$	$(19-33) \cdot 10^{18}$	$24-38 \cdot 10^{18}$
Подземные воды суши*3	$1.49 \cdot 10^{23}$	$5.6 \cdot 10^{18}$	—	$5.6 \cdot 10^{18}$	$5.4 \cdot 10^{18}$	$11 \cdot 10^{18}$
Сумма	$2.86 \cdot 10^{23}$	$10.6 \cdot 10^{18}$	—	$10.6 \cdot 10^{18}$	$32.4 \cdot 10^{18}$	$43 \cdot 10^{18}$
Гидросфера	$1.69 \cdot 10^{24}$	$1.16 \cdot 10^{19}$	$6.23 \cdot 10^{16}$	$1.17 \cdot 10^{19}$	$7.06 \cdot 10^{19}$	$8.2 \cdot 10^{19}$

*1 над чертой пределы, под чертой среднее

*2 сумма взвешенных карбонатов $1.5 \cdot 10^{13}$ г

*3 осадочная оболочка

В поверхностных водах масса карбонатного ($38.1 \cdot 10^{18}$ г), растворенного ($1.0 \cdot 10^{18}$ г) и взвешенного ($0.05 \cdot 10^{18}$ г) органического углерода заключена в океаническом резервуаре (99%, 99%, 80% соответственно). В седиментационных водах и рассматриваемой части подземных вод почти 100% $C_{орг}$ находится в форме РОВ. По увеличению отношения ВОУ/РОУ резервуары воды составляют следующий ряд: океан (0.05) < озёра пресные, искусственные, солёные (0.1, 0.3, 0.4) < болота (0.5) < ледники (1.3) < реки (1.5). Соотношение взвешенного и растворённого ОВ по средним данным для резервуаров различается в 30 раз.

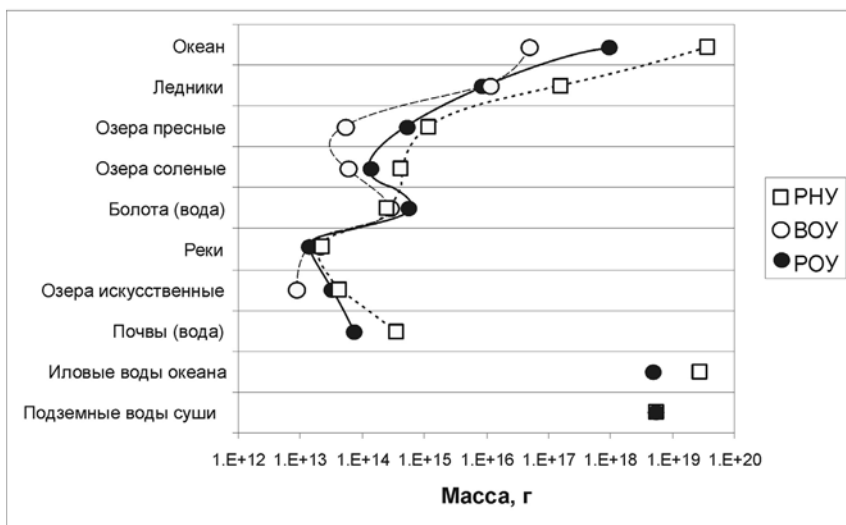
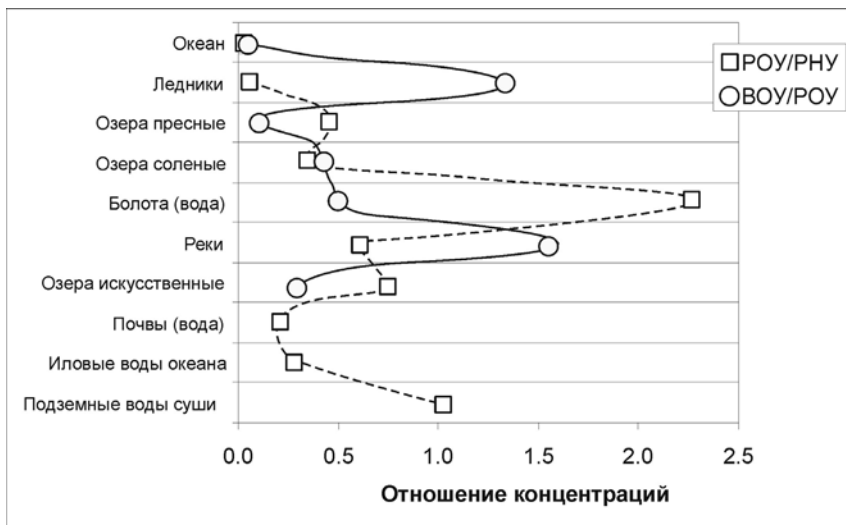


Рисунок. Соотношение концентраций POY/PHY и BOY/POY (вверху) и массы PHU , POY и BOY (внизу).

Каждый резервуар характеризуется особыми чертами, которые отразились в средних концентрациях, массах органического и неорганического углерода, соотношениях их форм, а также состава $ОВ$

(рис.). Важной закономерностью гидросферы Земли является положительная корреляция между РОУ и ВОУ ($r = 0.84$) и между ВОУ и РНУ ($r = 0.70$). Корреляция между РОУ и РНУ лучше в поверхностных водах ($r = 0.76$), чем в гидросфере в целом ($r = 0.56$). Это отражает биогенную природу и громадную роль биоты и ОВ в целом в формировании таких общепланетарных углеродных показателей как РНУ, РОУ, ВОУ, хотя факторов их формирования множество, а их действие может быть разнонаправленным.

В составе ОВ гидросферы резко преобладает РОВ. В отношении вод осадочной оболочки, включающей континентальные и седиментационные воды, вопрос решается однозначно. В отношении РОВ океана основными факторами являются, во-первых, стойкость основной части РОВ к ферментативному разложению, слабая сорбируемость, «ненужность» основной массы для биоты, во-вторых, физико-химические условия в глубинах океана, определившие возраст растворённого ОВ, который составляет 3000–6000 лет, т.е. в несколько раз больше, чем круговорот воды в системе глобального океанского конвейера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (09–05–00011, 12–05–00344), Президиума РАН (Программа № 23), ОФИ–м № 13–05–12033.

The current data on the concentrations and contents of inorganic and organic carbon in the Earth's hydrosphere are considered. It is shown that the total mass of carbon enclosed in surface hydrosphere and waters of sedimentary core are approximately equal and their sum is $80 \cdot 10^{18}$ g C at a ratio of organic and carbonate carbon 1:36 and 1:4, respectively.

Саттарова В.В., Артемова А.В.

(Тихоокеанский океанологический институт им. В.И.Ильичева ДВО РАН,
г. Владивосток, e-mail: sv_8005@mail.ru).

Геохимия глубоководных осадков района Курило– Камчатского желоба

Sattarova V.V., Artemova A.V.

(V.I.Ilichev Pacific Oceanological Institute FEB RAS, Vladivostok)

Geochemistry of deep-sea sediments from the area near the Kuril–Kamchka Trench

Особый интерес представляют собой глубоководные впадины, привлекающие внимание исследователей своим строением, географическим положением. Таких впадин в Мировом океане немного и большинство из них расположено в Тихом океане, преимущественно по его западной окраине. Курило–Камчатский желоб является одним из тихоокеанских глубоководных желобов, сопряженных со структурами островных дуг. Он представляет собой своеобразную область глубоководного осадкообразования, имеющего некоторые общие черты как с осадкообразованием в окраинных морях, так и с океаническим пелагическим седиментогенезом, но в то же время, отличающегося рядом существенных особенностей. Условия осадкообразования здесь определяются морфологическими особенностями, гидрологическим режимом и высокой биологической продуктивностью вод. Ранее район Курило–Камчатского желоба от батиали до максимальных глубин исследовался экспедициями на НИС "Витязь" в 1949–1957 и 1966 гг. [1, 2 и др.].

В настоящей работе представлены результаты изучения распределения макро– и микроэлементов в глубоководных осадках, отобранных в рейсе НИС «Sonne» в 2012 году на абиссальной равнине, примыкающей к Курило–Камчатскому желобу (рис. 1).

Материалом для данной работы послужили поверхностные осадки (0–1 см), отобранные с помощью малтикоррера. По гранулометрическому составу осадки представлены пелитоалевритовыми и алевропелитовыми илами, преимущественно диатомовыми. Содержание кремнезема в поверхностных осадках варьирует в пределах 56.70–68.12%, что отражает высокую биопродуктивность поверхностных вод. Количество общего органического углерода, находящегося в осадках колеблется в широких пределах: 0.44–1.55%. Основным источником органического вещества являются бентические и планктонные организмы. По распределению остальных элементов выделяется станция 4(B1), осадки которой характеризуются максимальными содержаниями таких элементов, как Al, Ti, Fe, Sr и V, вероятно поступающих с продуктами размыва подводных обнажений. Донные отложения на станции 9(D1) отличаются максимальными концентрациями марганца, никеля, цинка и меди.

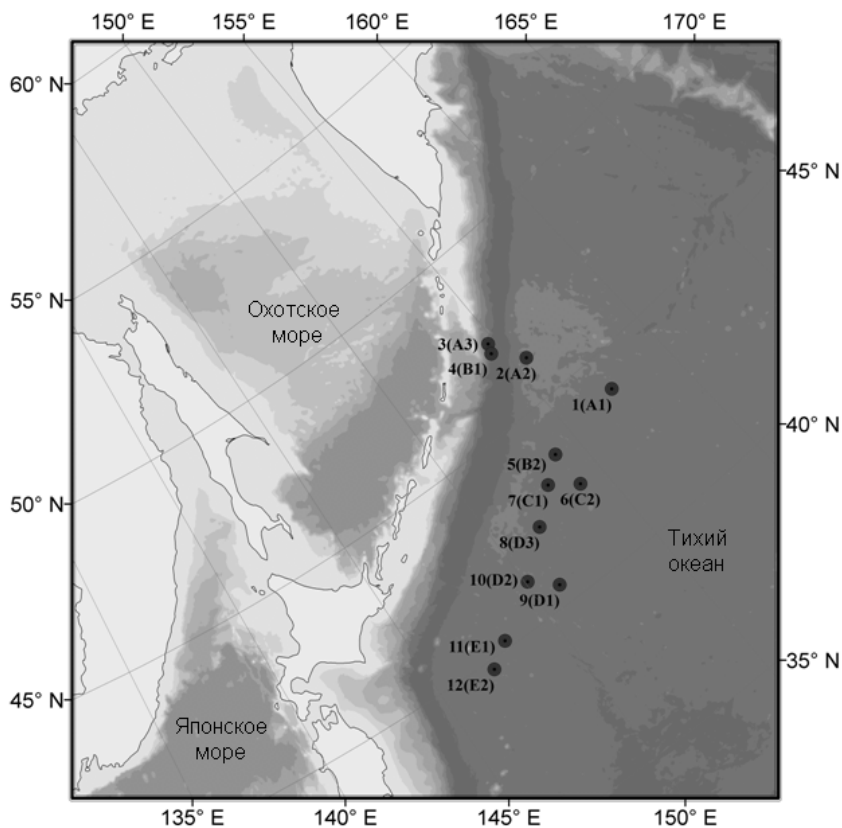


Рисунок 1. Схема расположения станций.

Для оценки степени близости отдельных элементов и их влияние на общий химический состав проб донных осадков был выполнен R-факторный анализ массива данных. На диаграмме в пространстве первого и второго R-факторов обособляются три полиэлементные ассоциации (рис. 2). Основу ассоциации I составляет марганец, имеющий значимые корреляционные связи с Ni, Cu, Zn и Mo. Макроэлементы ассоциации II (Al, Fe, Ti) характерны для глинистых минералов. Микроэлементы ассоциации II могут накапливаться как глинистыми минералами, так и гидроксидами и сульфидами железа или аутигенными компонентами осадка. В ассоциацию III входят биогенные элементы (Ca, Sr).

Наряду с геохимическими методами в поверхностном слое осадков было проанализировано количественное содержание диатомовых водорослей и их видовой состав. Количественное соотношение этих видов отражает условия

поверхностных вод (соленость, температуру, ледовые условия, течения, обилие питательных веществ в слое верхних 50 метров).

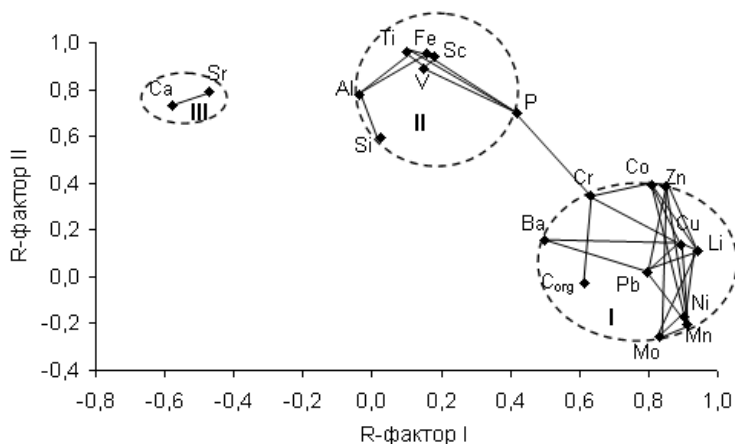


Рисунок 2. Диаграмма в пространстве первого и второго R-факторов для проб донных осадков. Линиями показаны основные корреляционные связи между элементами. I–III – полиэлементные геохимические ассоциации.

Установлено, что основу диатомовых комплексов (до 100 %) составляют океанические виды. Ядро этой доминирующей в комплексах всех станций группы представлено видами *Neodenticula seminae*, *Thalassiosira latimarginata*, *Rhizosolenia hebetata* f. *hiemalis*, *Thalassiothrix longissima*, *Coscinodiscus marginatus*, *Actinocyclus curvatulus*.

Также в комплексах диатомей на станциях 3(A3), 9(D1), 10(D2), 11(E1), 12(E2) встречены неритические холодноводные виды *Thalassiosira antarctica* и *T. gravida*, представленные, в основном, спорами. Эти виды являются показателями вод с низкими значениями температуры, с высокой соленостью и длительным существованием ледового покрова [3]. Они обычны в ранневесеннем планктоне арктических и субарктических вод [4, 5]. Отмечены в осадках некоторых станций споры рода *Chaetoceros*. В северных областях Тихого океана обилие видов этого рода является показателем высокой продуктивности поверхностных вод и нестабильной гидрологической ситуации. Отмечено значительное участие в осадках 2-х станций 11(E1) и 12(E2) литорального вида *Odontella aurita*. Находки этого вида в глубоководных осадках указывают на некоторое распреснение поверхностных вод. Вероятнее, это связано с Курильским течением, формирующимся очень холодными и более опресненными водами восточного побережья п-ова Камчатка и тихоокеанскими водами, а в зоне

проливов Курильской гряды смешивающимися с трансформированными охотоморскими водами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-04-02144 А) и ДВО РАН (грант № 13-III-B-07-133).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Безруков П.Л. Донные отложения Курило–Камчатской впадины // Труды Ин–та океанологии АН СССР, 1955. Т. 12. С. 97–129.
2. Удинцев Г.Б. Рельеф Курило–Камчатской впадины // Труды Ин–та океанологии АН СССР, 1955. Т. 12. С. 16–61.
3. Cremer H. Diatoms in the Laptev Sea (Arctic Ocean): Taxonomy and biogeographic distribution // Ber. Polarforsch. 1998. V. 260. P. 222.
4. Макарова И.В. Диатомовые водоросли морей СССР: род *Thalassiosira* Cl. Л., 1988. 115 с.
5. Полякова Е.И. Арктические моря Евразии в позднем кайнозое. М.: Научный мир, 1997. 146 с.

Based on materials of the German–Russian expedition on R/V «Sonne» near the Kurile–Kamchatka Trench the distribution of macro– and microelements in deep–sea sediments was studied. Together with geochemical methods in sediments were determined a quantitative content of diatoms and their species composition.

Страховенко В.Д.

(Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирский Государственный университет, г. Новосибирск, E-mail: strahova@igm.nsc.ru)

Геохимия органо–минеральных отложений озер Сибири Strakhovenko V.D.

(Institute of Geology and Mineralogy of Siberian Branch of RAS, Novosibirsk State University, Novosibirsk)

Geochemistry of organic–mineral sediments of lakes in Siberia

Интенсивность питания каждого озера осадочным материалом определяется совместным действием четырех факторов: отношением площади, дренируемой водоемом к площади самого водоема, климатом, петрографическим составом пород и рельефом водосборной площади. В малых озерах, на фоне основного механического процесса накопления терригенного материала реализуются два типа осадконакопления: в гумидных обстановках – сапропелевый тип, в аридных – самосадочно–эвапоритовый и органо–минеральный.

Цель данной работы – выявление индикаторных геохимических характеристик типовых сапропелевых систем, фиксирующих концентрирование и рассеяние элементов в современных осадках.

Объектами исследования послужили озерные системы с органо–минеральным (сапропелевым) донным осадком, расположенные в Сибири 49 малых озерных систем из разных ландшафтных зон: гумидной (17 озер), аридной (9 озер) и семиаридной (18). В предгорном ландшафте исследовано 5 озерных систем. Непосредственным источником органического вещества (ОВ) в сапропелевых осадках озер служат нерастворимые остатки биоты. Некоторая доля, отложившегося в придонной части озер ОВ подвергается минерализации, а остальная часть консервируется и в дальнейшем подвергается геохимическим превращениям в анаэробных условиях.

Аналитические работы выполнены в ИГМ СО РАН с использованием соответствующих методик пробоподготовки и анализа атомно–абсорбционным методом.

Осадочные почвообразующие породы Сибири, среди которых расположены исследуемые озерные котловины, хорошо гомогенизированы, так как сформировались в результате выветривания горных пород в областях сноса, неоднократного перемещения их и переотложения совместно с древними осадочными отложениями.

В водах изучаемых озер преобладают HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , в подчиненном количестве присутствуют Cl^- , растворенное органическое вещество и калий K^+ . Обращает на себя внимание превышение Mg^{2+} над Ca^{2+} в некоторых озерных системах.

Сапропели характеризуются студнеобразной консистенцией, темным цветом (черно–зеленый, болотно–зеленый), коллоидной структурой. По

данным рентгенофазного, силикатного анализов и микроскопического изучения, сапропели разделены на типы: органический (зольность до 30%), орга́но–минеральный (зольность 30–50%), минерально–органический (зольность 50–70%), минерализованный (зольность 70–85%). Значение C:N в органической части меняется от 9 до 15, что говорит о преобладании автохтонного органического вещества преимущественно водорослевого состава [1]. Минеральная составляющая донных осадков, согласно рентгеноструктурному анализу, представлена довольно постоянным набором минералов: кварц, плагиоклаз, калиевый полевой шпат, кальцит. В виде примесей присутствуют: пирит, слюды, гидрослюда, хлориты, доломит.

Содержания основных элементов в донных осадках озер вынесены на диаграмму Al_2O_3 –($\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}$)– K_2O [2] (рис. 1). Линия тренда выветривания алюмосиликатов параллельна оси Al_2O_3 – ($\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}$). Все точки донных осадков группируются ниже линии «сметит–иллит», что указывает на доминирование в минеральной фракции полевых шпатов и преобладающее выветривание плагиоклазов. Результаты аналитических данных полностью соответствуют полученным данным рентгеноструктурного анализа.

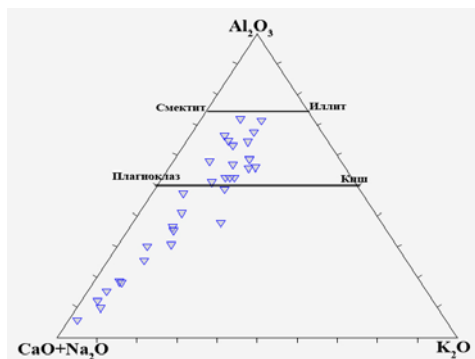


Рисунок 1. Диаграмма соотношения Al_2O_3 –($\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}$)– K_2O в донных отложениях исследуемых озер

Значения индексов V/Cr и Ni/Co в донных отложениях озер и почвах их водосборных площадей равны $1\pm0,2$ и $2,5\pm0,2$ соответственно, а индекс $\text{V}/(\text{Ni}+\text{V})$ варьирует от 0,65 до 0,72, что отвечает восстановительным условиям. Восстановительная обстановка подтверждается для верхних слоев сапропелевых залежей визуальными наблюдениями в полевых условиях (окисление осадка на воздухе, сильный запах сероводорода) и данными рентгеноструктурного анализа о наличии в донных илах озер небольших количеств пирита и/или Fe– хлоритов. Изучение морфологии и химического состава образцов сапропеля проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 TESCAN, снабженного энергетическим

спектрометром “ OXFORD XMAX 450+”. Выявлены образования отдельных микрокристаллов и фрамбоидов пирита и их скоплений.

В озерах на разделе вода–дно образуется густая суспензия, постепенно переходящая в жидкий сапропель. Размер слоя варьирует от первых сантиметров до метра. Согласно литературным источникам создается этот слой двумя противоположными потоками: направленным вверх потоком восстановленных форм и направленным вниз потоком окисленных форм химических элементов [3]. В слое широко проявлены процессы гидратации и окисления ОВ, взаимодействия между коллоидами, укрупнения, слипания и коагуляции частиц, растворения и осаждения новообразованных фаз. Окисление ОВ приводит к поглощению кислорода, выделению газов CO_2 , H_2S и NH_3^+ [4]. При минерализации ОВ довольно быстро развивается сульфатредукция, приводящая к образованию пирита FeS_2 .

Аналитические данные по макро– и микросоставу сапропелевых отложений озер и почв их водосборных площадей усреднены по различным ландшафтным зонам и типам сапропеля (табл. 1 и 2). Для почв полученные концентрации соответствуют данными для почв Западной Сибири [6]. В более ранних работах автором показано, что химический состав озерных осадков существенно не отличается от состава почв окружающих водоразделов [7, 8].

Сопоставление усредненных концентраций элементов в различных типах сапропеля озер с составом верхней континентальной коры показало

Таблица 1. Средние содержания элементов в донных осадках озер и почвах их водосборных площадей различных ландшафтных зон Сибири

	Mg	Ca	Na	Si	Al	Fe	Mn	V	Sr
сапропель	%						мг/кг		
органогенный	<u>0.3</u> 0.0-0.8	<u>0.8</u> 0.2-2.1	<u>0.1</u> 0.0-1.3	<u>4</u> 1-8	<u>0.8</u> 0.3-1.5	<u>0.4</u> 0.1-0.5	<u>123</u> 45-319	<u>21</u> 6-31	<u>79</u> 20-273
органоминерализованный	<u>0.6</u> 0.1-1.2	<u>2.6</u> 0.4-12	<u>0.8</u> 0.2-1.7	<u>21</u> 6-70	<u>1.9</u> 0.3-5.3	<u>1.9</u> 0.6-3.5	<u>375</u> 132-975	<u>42</u> 14-66	<u>178</u> 38-716
минерально-органогенный	<u>1.0</u> 3.7-7.4	<u>3.7</u> 1-8.3	<u>0.9</u> 0.2-2.0	<u>25</u> 9-69	<u>4.3</u> 1.3-7.2	<u>1.8</u> 0.9-2.7	<u>490</u> 234-818	<u>44</u> 13-82	<u>292</u> 42-1136
Минерализованный	<u>1.3</u> 0.1-3.5	<u>3.7</u> 1-12	<u>1.1</u> 0.9-1.3	<u>24</u> 22-26	<u>6.4</u> 3.7-7.4	<u>3.0</u> 1.8-4.1	<u>648</u> 460-838	<u>83</u> 52-102	<u>202</u> 82-816
ландшафт	Почва (среднее арифметическое ± стандартное отклонение)								
лесо-тундровый	0.2±0.1	0.2±0.1	0.4±0.2	61±22	4±3	1.2±0.5	118±112	48±22	82±56
лесо-степной	0.8±0.4	2.7±2.7	1.7±1.1	30±18	6±4	2.4±1.1	702±356	71±54	362±285
таежный	0.7±0.6	1.2±0.9	1.4±1.2	29±21	8±6	3.0±2.0	693±348	49±41	186±152
горно-степной	1.2±1.1	2.1±1.4	1.6±0.9	29±20	7±5	2.7±2.1	834±784	89±59	112±101
Ср. значения для верхн. контин. коры*	1.3	3.0	2.9	30	7.9	3.5	600	60	350
Средние значения для почв континентов*	0.6	1.4	0.6	33	7.1	3.8	500	90	220

Примечание: среднее арифметическое ± стандартное отклонение; * – [5]

избыточное накопление в процессе современного осадкообразования Cd, Sb, Ni, Cu, U, а также в более минерализованных Zn, Cr, Ca, V и значительное обеднение Na, Be, K, Fe, Ti, Th, Ba (рис. 2). Уровни концентрации накапливающихся элементов в современных сапропелях значительно меньше, чем содержания этих элементов в черных сланцах [9; 10] и в баженовитах Западно–Сибирской плиты [11]. Установлено соответствие ассоциаций микроэлементов (накопление, обеднение) между изученными современными сапропелями и черными сланцами, баженовитами (рис. 2).

Таблица 2. Средние содержания микроэлементов (мг/кг) в донных осадках озер и почвах их водосборных площадей различных ландшафтных зон

Сапропель мг/кг	Cd	Cu	Zn	Cr	Ni	Co	Hg	Sb
органогенный	0.21 0.1-0.3	12 8-18	31 25-39	16 8-34	12 5-24	3 2-4	0.05 0.01-0.1	0.6 0.3-1.1
Органо-минерализованный	0.15 0.1-0.3	19 20-65	41 20-65	36 19-64	31 10-95	7 3-13	0.04 0.02-0.1	0.4 0.3-0.9
Минерально-органогенный	0.20 0.1-0.4	20 8-40	76 21-138	37 16-69	22 10-42	8 4-11	0.05 0.02-0.1	1 0.3-3.4
Минерализованный	0.15 0.1-0.2	30 18-37	81 52-102	73 45-113	40 27-52	14 9-15	0.06 0.02-0.2	0.8 0.4-1.5
ландшафт	Почва (среднее арифметическое ± стандартное отклонение)							
лесо-тундровый	0.13±0.04	8±4	14±12	27±23	10±9	4±2	0.05±0.08	0.2±0.3
степной	0.11±0.05	24±18	60±51	67±58	31±19	13±5	0.04±0.02	0.7±0.5
таежный	0.11±0.04	22±16	56±26	69±47	35±7	11±5	0.06±0.06	0.4±0.5
горно-степной	0.12±0.08	25±18	70±61	94±75	34±14	11±5	0.06±0.05	0.4±0.4
горно-таежный	0.14±0.05	28±21	76±58	66±54	29±21	14±7	0.06±0.07	0.8±0.5
Средние значения для верхней части контин. коры*	0.10	14	52	35	18.6	11.6	0.056	0.3
Средние значения для почв континентов*	0.16	23	60	60	20	9	0.11	0.9

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №13–05–00341 а и интеграционного проекта СОРАН № 125.

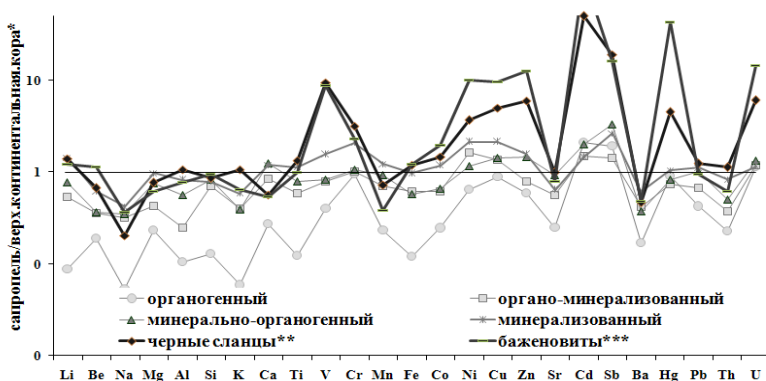


Рисунок 2. Содержания элементов в разных типах сапропеля нормированные к концентрациям верхней континентальной коры* [12] в сравнении с их значениями в черных сланцах** [9] и баженовитах*** [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косареви́ч И.В. Структурообразование в водных дисперсиях сапропелей и составы буровых растворов на их основе. Авт. диссер. к.т.н. Минск, 1984. 38 с.
2. Nesbitt H.W., Young G.M. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on the thermodynamic and kinetic considerations // *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 1984. V. 48. № 7. P. 1523–1534.
3. Леонов А.В., Чичерина О.В. Сульфатредукция в природных водоемах. 1. Влияние факторов среды и измеренные скорости процесса // *Водные ресурсы*. 2008. Т. 35. № 4. С. 438–455.
4. Савельева О.Л. Ритмичность осадконакопления и следы аноксических событий в меловых (альб–сеноманских) отложениях Восточной Камчатки // Автореф. дисс. к.г.–м.н. Москва, 2009. 26 с.
5. Ярошевский А.А. Проблемы современной геохимии: Конспекты лекций // Новосибир. Гос. Ун–т, 2004. 194 с.
6. Сысо А.И. Закономерности распределения химических элементов в почвообразующих породах и почвах Западной Сибири. Новосибирск: Изд–во СО РАН, 2007. 277 с.
7. Гавшин В.М., Щербов Б.Л., Мельгунов М.С., Страховенко В.Д. ^{137}Cs и ^{210}Pb в озерных отложениях Степного Алтая как показатели динамики антропогенных изменений геохимического фона на протяжении XX века // *Геология и геофизика*. 1999. Т. 40. № 9. С. 1331–1341.
8. Страховенко В.Д. Геохимия донных отложений малых континентальных озер Сибири. Автор. дис. на д. г.–м.н. Новосибирск, 2011. 36 с.
9. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Элементы примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ «Наука», 1994. 271 с.
10. Маракушев А.А. Геохимия и генезис черных сланцев // *Вестник Ин–та геологии Коми научного центра УрО РАН*. 2009. № 7. С. 2–4.
11. Гавшин В.М., Захаров В.А. «Баженовиты» на норвежском континентальном шельфе // *Геология и геофизика*. № 1. 1991. С. 62–71
12. Wedepohl K.H. The composition of the continental crust // *Geochim. Et Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. № 7. P. 1217–1232.

In the studied 49 lakes in the background of the main mechanical process of accumulation of clastic material have two types of sedimentation: in dump environments – sapropel type in arid – evaporite– and organic–mineral muds. Concentrations of elements accumulated in modern sapropels significantly less than the content of these elements in black shales and bazhenovitah West Siberian plate. The associations of trace elements (accumulation, depletion) in the modern sapropels are seen as good analogues for black shales, bazhenovitami.

Стунжас П.А., Маккавеев П.Н.

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

Объем Обской губы как одна из главных причин пространственной и временной изменчивости свойств ее вод

Stunzhas P.A., Makkaveev P.N.

(Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow)

The volume of the Obskaya inlet as one of the main causes of the imperfection of its waters

Обская губа как один из самых протяженных в мире речных эстуариев имеет большое народно-хозяйственное значение. Особое внимание привлекают процессы преобразования в губе биогенных элементов, выносимых рекой Обь, дающих основу биологической продукции в губе.

Известно, что гидрохимическая обстановка в Обской губе характеризуется большой изменчивостью [1–3], которая значительно превосходит таковую в Енисейском заливе, хотя расположены они практически в одинаковых природных условиях. Наиболее ярким показателем такой изменчивости служит содержание кремния (Si), который является с одной стороны биогенным элементом, а с другой, трассером распространения речных вод в Карском море. Так, согласно [3] концентрация Si в пресных (речных) водах в разные годы и периоды составляла 2–115 мкМ. Согласно традиционному мнению [3], основная причина такой изменчивости – интенсивные продукционно–деструктивные процессы в Обской губе: на первом этапе происходит почти полное извлечение кремния из воды (до 2–4 мкМ), а на втором этапе – поставка кремния в воду из-за гибели и быстрой деструкции пресноводного фитопланктона при смешении речных и морских вод. При этом содержание Si может повышаться до 100–130 мкМ.

В то же время работы ИО РАН в Карском море в 1993 и 2007 гг., которые, правда, проходили в один сезон – август–сентябрь, показали простую и стабильную гидрохимическую обстановку, когда в распресненных линзах на значительной части моря хорошо соблюдались линейные соотношения между щелочностью и соленостью (Alk–S) и кремнием и соленостью (Si –S), разные для различных линз. Характерно, что одна из этих зависимостей прослеживалась и в Обской губе (хотя часть точек в ней и выпадала в сторону уменьшения Alk и Si). Такой консерватизм характера изменчивости Alk и Si позволил выдвинуть предположение, что в море при благоприятных обстоятельствах могут существовать изолированные линзы, образованные преимущественно обской или енисейской водами [4–5].

В 2010 г. в Обской губе силами ВНИРО и ИО РАН были проведены две (29.07–17.08 – весенняя после освобождения губы ото льда и 18.09–07.10 – осенняя) детальные гидрохимические съемки, в которых наблюдения проводились на разрезах от берега до берега [1, 2]. Найденная в губе пространственная и временная изменчивость концентрации биогенов оказалась даже сильнее, чем отмечалась ранее в [3]. При анализе результатов [1, 2] акватория губы была разделена на «речную», «морскую» и промежуточную части, исходя из одного параметра – солености. За границу «речных» вод была принята величина 0.5‰. В северной части губы были найдены необычно высокие концентрации кремния (выше 200 мкМ), происхождение которых вслед за [3] было приписано гибели пресноводного диатомового планктона и быстрой и его деструкции [2]. Кроме того, на основе оценки первичной продукции кислородным методом и по динамике биогенных элементов между съемками, в [2] было сделано заключение, что вся Обская губа может быть отнесена к числу наиболее продуктивных прибрежных акваторий Мирового океана.

По нашему мнению, для анализа обстановки в Обской губе и объяснения изменчивости содержания кремния в ней, которой, как отмечалось выше, нет в Енисейском заливе, надо учесть буферную роль объема вод Обской губы, даже простая оценка которого: длина 750 км, ширина 60 км, глубина 10 м, дает 450 км³, что превышает годовой сток Оби, хотя и меньше суммарного стока всех рек в губу. Следовательно, летом там должны присутствовать не только летние, но и весенние (паводковые) и предшествующие им зимние (грунтовые) воды. И наш анализ это подтвердил, причем обстановка в губе во время первой и второй съемок очень сильно различалась.

Анализ обстановки в первой съемке мы проводили по двум параметрам: солености и щелочности. Это позволило выделить паводковые (весенние) и грунтовые (зимние) воды в той части губы, где еще не было влияния морских вод. Для паводковых (снеговых) вод выполняется (с точностью +100–50%) соотношение: Минерализация (мг/л) $\approx 82 \cdot \text{Alk}$ (мг–экв/л), которое соответствует разбавленному раствору NaHCO₃ или Ca(HCO₃)₂. Грунтовые воды этому соотношению не соответствуют, что дает возможность провести границу между этими водами на акватории губы. Она оказалась весьма не ровной на поперечных разрезах (см. рисунок).

Такое разделение вод в губе было подтверждено и другими данными. По съемкам 2010 г. был посчитан нарастающий объем вод самой губы, а также объем паводковых и оставшихся в ней зимних вод: 176 и 100 км³, соответственно. Сравнение с известным помесечным поступлением вод позволило определить время начала поступления этих вод в губу: паводковых – в конце мая, зимних – в конце января. Гидрохимические свойства этих вод, если их рассматривать в шкале щелочности, также оказались сильно различающимися по таким параметрам как: pH, NO₃, NH₄

и Si, а по PO_4 и O_2 различий почти не было. Таким образом, было показано, что упоминавшиеся выше высокие концентрации кремния являются признаками зимних (грунтовых) вод, а не результатом гибели и деструкции диатомовых водорослей.

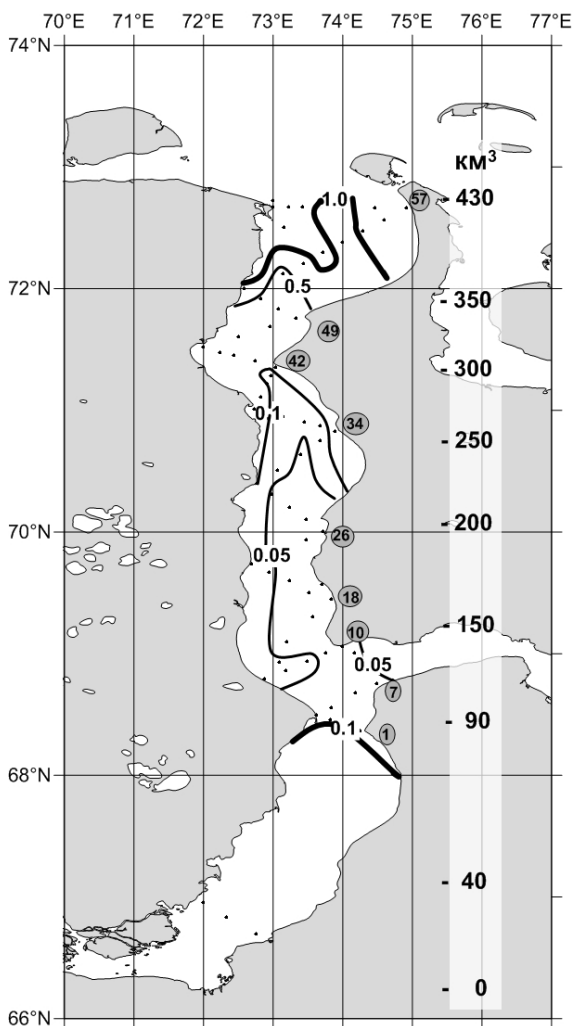


Рисунок. Распределение солёности (минерализации) воды в Обской губе (1-я съёмка). Паводковые воды имеют солёность ниже 0.1‰, зимние воды 0.1–1.0‰. Цифры на правом берегу губы – номера прибрежных станций. Справа дана шкала объёма вод губы, нарастающего с юга.

Результаты второй съемки в губе оказались сильно отличающимися от первой и от наших ожиданий – за время между съемками из губы должна была бы вытисниться почти вся зимняя вода, т.е. оставшиеся воды должны были бы быть более однородны, чем в первую съемку. Однако ситуация в губе была совсем другой: в ней опять присутствовали слабо (соленость менее 0.1‰) и средне минерализованные (0.1–1.0‰) воды объемом 130 и 118 км³, соответственно. Происхождение первых понятно, так как они тяготели к устью Тазовской губы – это слабо трансформированная смесь Тазовских и летних Обских вод, и как таковая она показывает большую изменчивость всех свойств, даже более сильную, чем при первой съемке. Вторые воды, наоборот, по всем параметрам кроме солёности являлись однородными, т.е. сильно трансформированными. Поэтому во 2-й съемке шкалой для разделения этих, т.е. слабо и средне минерализованных вод, мы взяли солёность, в отличие от 1-й съемки, где такой шкалой была щёлочность. Но так же, как в 1-й раз разделение вод было четким по таким параметрам как: pH, Alk, NO₃ и Si, а по PO₄ и O₂ различий между ними почти не было. Основной вопрос, как эти вторые воды сформировались? Они наблюдались в период, когда преобладающие ранее южные ветры сменились ветрами северными, и в них с юга на север наблюдался рост солёности, поэтому вероятно, что в их формировании в той или иной степени принимали участие морские воды. Можно предположить, что этими ветрами образуется своеобразный реактор, захватывающий пресные воды, постепенно увеличивающий их минерализацию и сильно их перемешивающий. Пока, однако, остаются не понятными конкретные механизмы увеличения минерализации и особенно уменьшения щёлочности.

Однако, для нас является важным, что ситуация в осеннюю съемку на значительной части губы стала похожа на ту, которая регистрировалась в рейсах ИОРАН в 1993 и 2007 гг. Тем самым, стало понятно, как в Обской губе может сочетаться с одной стороны очень большая изменчивость, а с другой – одинаковые соотношения (Alk–S) и (Si–S) в распресненных линзах и в самой губе. Это возможно из-за того, что перенос вод в губе таков, что наблюдавшиеся во второй съемке однородные воды (Alk ~ 0.6–0.7 мг–экв/л, Si ~ 60 мкМ) достигнут морской границы губы только ко времени начала следующего паводка, т.е. в мае–июне. И эти воды при благоприятных обстоятельствах могут стать основой распресненной линзы с Обской водой. А если осенью того года провести рейс, аналогичный рейсам ИОРАН, то там опять будет наблюдаться сглаженная усредненная картина, так как очень разнородные зимние и паводковые воды тоже будут частично трансформированы, частично вытеснены из губы. Поэтому выводы о возможности выделения в Карском море вод Обской губы в распресненных линзах, сделанные ранее [4, 5], нам кажутся справедливыми, хотя там была упущена важная деталь – это были воды Обской губы разных лет.

Кроме того, учитывая, показанное выше присутствие в Обской губе вод различного времени поступления и сложные процессы их трансформации, нам представляется, что оценки величины первичной продукции по динамике биогенных элементов, сделанные в [2], ее сильно завышают и требуют коррекции, так же как и заключение о чрезвычайно высокой биопродуктивности всей губы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артамонова К.В., Лапин С.А., Лукьянова О.Н. и др. Особенности гидрохимического режима Обской губы в период открытой воды // *Океанология*. 2013. Т. 53. № 2. С. 357–366.
2. Лапин С.А. Пространственно-временная изменчивость гидролого–гидрохимических характеристик Обской губы как основа оценки ее биопродуктивности. Автореферат дис. канд. географ. наук. М.: Изд-во ВНИРО, 2012. 25 с.
3. Пивоваров С.В. Химическая океанография Арктических морей России. С.–Петербург: Гидрометеиздат, 2000. 86 с.
4. Стунжас П.А. Разделение вод Енисея и Оби в Карском море по щелочности и кремнию // *Океанология*. 1995. Т. 35. № 2. С. 215–219.
5. Маккавеев П.Н., Стунжас П.А., Хлебопашев П.В. О выделении вод Оби и Енисея в распресненных линзах Карского моря в 1993 и 2007 гг. // *Океанология*. 2010. Т.50. № 5. С. 740–747.

The volume of the Obskaya Inlet (about 450 km³) is a little smaller of the consumptive volume of the rivers flowing in it. So even in the period of high water the Inlet isn't scoured completely. In the Inlet the waters of different origins exist including winter waters as well. This fact can be one of the reasons of the imperfection of the chemical composition of the waters. The high volume of the dissolved silicate in the lower flow of the river can be caused not only by the extinction of the diatom algae but by the existence of the "winter" waters.

Титова К.В., Кокрятская Н.М.

(Институт экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск,
e-mail: ksyu_sev@mail.ru)

**Сульфатредукция и анаэробная минерализация
органического вещества в донных отложениях озера
Нижнее (Архангельская область)**

Titowa K.V., Kokryatskaya N.M.

(Institute of ecological problems in the North Ural Branch Russian Academy of Science,
Arkhangelsk)

**Sulfate and anaerobic mineralization of organic matter in
sediments from Lake Nizhnee (Arkhangelsk region)**

Исследования, касающиеся продуцирования и последующей минерализации органического вещества (ОВ) в водных экосистемах, носят актуальный характер и представлены в большом количестве публикаций. В условиях возрастающей антропогенной нагрузки, приводящей в ряде случаев к эвтрофированию водоемов, в них возникают анаэробные зоны, в которых деструкция органических веществ осуществляется в основном в результате деятельности гетеротрофных анаэробных микроорганизмов. Сульфатредуцирующие бактерии (СРБ), активизирующие свою деятельность в условиях стагнации, распространены в донных осадках (ДО) пресных озер.

Геохимическая функция СРБ заключается в сопряжении круговоротов углерода и серы в водоемах. Данная специализированная группа бактерий использует кислород сульфатов для анаэробного окисления ряда органических веществ. Основными экзометаболитами процесса являются ацетат, CO_2 и H_2S . Таким образом, важное экологическое значение сульфатредуцирующих бактерий связано с их участием в процессе деструкции органического вещества (ОВ) и продуцированием сероводорода. В результате чего эти бактерии в процессе минерализации ОВ способствуют созданию анаэробных условий в осадках и придонных слоях воды [1].

Основными лимитирующими факторами развития СРБ в пресных водоемах являются наличие сульфатов, низкомолекулярных органических веществ и биогенов, а также восстановленные условия среды и нейтральные значения pH [1]. Подходящими объектами исследования, отвечающими подобным условиям, могут быть малые озера, которые в основном остаются мало изученными.

В данной работе внимание обращено на неглубокое пресноводное озеро Нижнее (Коношский район Архангельской области). Интерес к этому водоему вызван тем, что, берущая из него начало речка Долгая, впадает в реку Волошка, являющейся правым притоком р. Онеги, устье которой в

Онежском заливе Белого моря, а, прежде всего, значительным влиянием со стороны поселка Коноша, расположенного на его берегу. Близость населенного пункта с численностью населения в несколько тысяч человек, отсутствие организованного сбора коммунальных вод в значительной части жилого фонда приводит к поступлению в водоем различных веществ. Из-за относительно небольшой площади водного зеркала (около 1.5 км² при средней глубине 2.5 м) распределение больших количеств биогенных элементов приводит к высокой зарастаемости озера. Отмирание высшей водной растительности и водорослей является источником поступления автохтонного органического вещества. В деструкции ОВ двух различных источников и принимают участие сульфатредуцирующие бактерии.

В течение вегетационного сезона экологические условия в водоемах, как известно, меняются, но летом, наблюдается резкое расслоение водных масс с полным отсутствием кислорода в гипolimнионе и накопление восстановленных продуктов [2]. Следовательно, в донных отложениях преобладают анаэробные условия, являющиеся условием существования СРБ. В результате протекания сульфатредукции образуется ряд соединений восстановленной серы.

Выбор станций отбора проб донных осадков обусловлен морфометрическими особенностями рассматриваемого озера. Отбор осуществлялся на станции, глубина которой составляла около 5 м (наиболее глубоководный участок озера) в период летней межени (июль) 2012 г.

Образцы донных осадков отобраны в соответствии с установленными требованиями ударной грунтовой трубкой с дискретностью, зависящей от визуально отмеченных различий в литологическом составе отложений; упакованы в полиэтиленовые пакеты, из которых максимально отжат воздух. Определение содержания форм серы в донных отложениях, являющихся отражением протекания процесса сульфатредукции, проводилось по методике [3], а количества органического углерода – методом сухого сжигания с последующим газохроматографическим разделением газовой смеси на CHN-анализаторе фирмы «Hewlett–Packard».

Отобранные пробы донных отложений были илистыми. Наиболее обводнен был верхний горизонт осадков (0–6 см) (таблица). По мере погружения в толщу осадков влажность их снижалась, однако и на глубине около 40 см она оставалась на уровне 88%. При этом изменялся и цвет осадков – от более темных поверхностных горизонтов к однотонно коричневым. Ниже горизонта 12 см до глубины отбора (40 см) заметных различий в структуре отложений не отмечено; из-за еще большей обводненности осадки были мягкими, уплотняясь не значительно. Визуально в этих нижележащих слоях осадков не выявлено расслоения, обусловленного поступлением, накоплением и трансформацией веществ в ходе постседиментационных процессов.

Таблица. Литологические характеристики отобранных донных отложений

Озеро	Координаты станции	Горизонт, см	Описание	W, %	C орг, %	N орг, %	C/N
Нижнее (п.Коноша)	60°58.164' 40°13.262'	0–6	жидкий темно–коричневый илистый	93.92	18.73	1.87	10
		6–12	темно–коричневый илистый	91.70	17.63	1.73	10
		12–18	коричневый илистый	91.59	16.91	1.71	10
		18–24	коричневый илистый	89.07	16.38	1.52	11
		24–29	коричневый илистый мягкий	89.90	15.46	0.81	19
		29–37	коричневый илистый мягкий	87.63	12.13	0.60	20

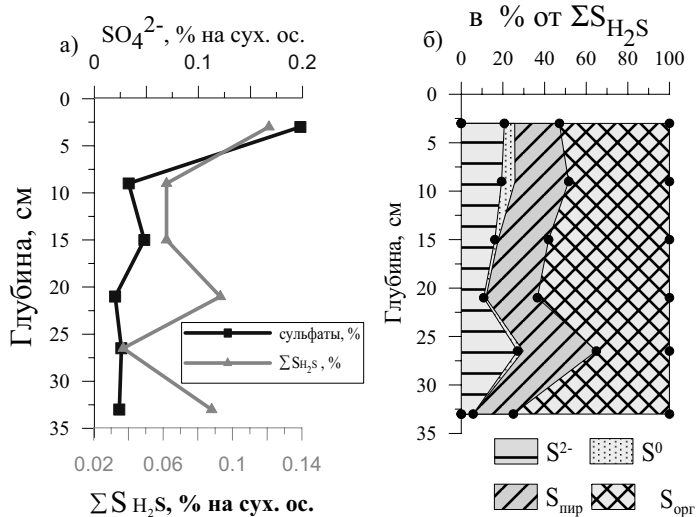


Рисунок. Распределение общей восстановленной серы для донных отложений озера (а) и соотношение форм в составе $\Sigma \text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ (б)

При проведении аналитических работ были получены следующие результаты. Общее содержание форм восстановленной серы – $\Sigma \text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ (в это

понятие входят – кислоторастворимые сульфиды, пирит, элементная сера и сера органических веществ) в % (здесь и далее в расчете на массу абсолютно сухого осадка) составило в среднем 0.077%, изменяясь в интервале 0.037 до 0.121% (рис. а)

Концентрация сульфатов, входящих в состав как жидкой (иловая вода), так и твердой матрицы, максимальна в поверхностном слое осадков – 0.198%, затем содержание их снижается и далее остается равномерным, составляя в среднем около 0.03%. Это свидетельствует, что источником поступления сульфатов служат не грунтовые воды, несущие элементы из подстилающих пород, а привнесение из водной толщи в результате поступления в озеро стоков с водосбора.

Доминирующей формой среди соединений серы в пресноводных отложениях озера Нижнее является органическая (как образующаяся в результате сопряженного взаимодействия процессов сульфатредукции и минерализации ОВ, так и в находящаяся в составе органических соединений биогенного происхождения) (рис. б). Второе место среди соединений восстановленной серы принадлежит пириту (20–30% от ΣS_{H_2S}), что отличает пресноводные осадки этого водоема от морских отложений, где, в целом, преобладающей формой служит пирит.

Кислоторастворимые сульфиды встречаются в заметном количестве лишь в верхнем слое осадков 0–6 см (0.025%), а в толще осадков их содержание практически сводится к нулю. Изменения элементной серы, являющейся продуктом окисления сульфидов, согласованы с тенденциями для последних.

В верхнем горизонте отложений, обогащенном органическим веществом 19% (табл.) и сульфатами отмечается максимум активизации процесса сульфатредукции (максимальные значения ΣS_{H_2S}). Очевидно, что немалую долю из этого ОВ составляют низкомолекулярные соединения – продукты аэробно–анаэробной деструкции органики в водной толще и в самих ДО, ведь соотношение C/N равно 10, свидетельствует о преобладании автохтонной составляющей, доступной для микробиологического разложения. В двух нижележащих горизонтах отложений при лишь немного меньшем количестве ОВ (18 и 17%), скорее всего, также автохтонного происхождения (C/N, равно 10) сульфатредукция заметно затухает, предположительно, лимитирование процесса связано с сокращением количеств сульфатов (от 0.198 до 0.033%). По мере погружения в толщу осадков сульфатредукция остается на том же низком уровне практически не вмешиваясь в минерализацию органического вещества, которая продолжается за счет других процессов.

Таким образом, следует отметить, что в пресноводных отложениях озера Нижнее сульфатредукция играет определенную роль в минерализации органического вещества. Активизация деятельности сульфатредуцирующих бактерий приурочена к поверхностным горизонтам осадков, в которых

создались благоприятные для этого условия — поступление свежеразложившегося органического вещества (низкомолекулярных соединений) и сульфатов из водной толщи. Восстановленные условия среды в донных отложениях подтверждаются преобладанием в составе реакционноспособного железа осадков Fe(II). Кроме того, в придонных слоях воды зафиксированы огромные количества аммония (до нескольких мг/л), что свидетельствует об активной анаэробной минерализации ОВ в поверхностном слое сопряженной с протеканием процесса сульфатредукции при наличии ряда необходимых факторов для жизнедеятельности СРБ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ–Север № 11–05–98802–а, Проекта УрО РАН № 12–У–5–1014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Намсараев Б.Б., Дулов Л.Е., Земская Т.И., Карабанов Е.Б. Геохимическая деятельность сульфатредуцирующих бактерий в донных осадках озера Байкал // Микробиология. 1995. Т. 64. № 3. С. 405–410.
2. Пашкаускас Р., Кучинскене А., Жвикас А. Сульфатредуцирующие бактерии в озерах гипсового карста на севере Литвы // Микробиология. 2005. Т. 74. № 6. С. 823–830.
3. Волков И.И., Жабина Н.Н. Методы определения различных соединений серы в морских осадках // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980. С. 5–27.

The paper presents the results of a study of the process of sulfate reduction in the sediments of Lake Nizhnee (Arkhangelsk region). The progress of reduction is accompanied by the formation of sulfates reduced sulfur compounds, the content of which was estimated. It was marked that the sulfate reduction contributes to the anaerobic mineralization of organic matter, especially in the surface layers of sediment.

Толстоконева Е.Н.

(Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, e-mail: elniik@gmail.com)

Кислотно–основные свойства береговой зоны южного Приморья

Tolstokoneva E.N.

(Institute of chemics FEB RAS, Vladivostok)

Acid–base properties of a coastal zone of the southern Primorye

Одним из компонентов береговой зоны южного Приморья являются маршевые почвы, которые проходят гидроаккумулятивную стадию почвообразования. Направленность почвенных процессов прибрежных почв во многом определяется их кислотно-основными свойствами, формирующимися под значительным геохимическим влиянием морской воды и высоко засоленных морских осадков литоральной зоны. Одной из характеристик кислотно–основных свойств почв является их буферность. Она выражает устойчивость почв к кислотным или щелочным воздействиям и может быть использована для мониторинга и оценки экологического состояния молодых слабо развитых почв, к которым относятся маршевые почвы.

Определение буферности исследуемых почв было проведено методом равновесного потенциометрического титрования при обработке серии почвенных образцов раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в возрастающих дозах – от 2 экв до 12 экв на 100 г почвы, с определением pH через 24 часа. Оценка буферности проводилась по соотношению активности ионов водорода до и после обработки почвы щелочью: $K_{\text{цел.}} = a_{\text{H}^+}/a_{\text{H}_2\text{O}}$ и точкам эквивалентности на графиках потенциометрического титрования $\text{pH} = f(\text{Ca}(\text{OH})_2)$, характер зависимости которых определяется свойствами исследуемой почвы, для гумусовых горизонтов они близки к линейным в достаточно большом диапазоне благодаря близости констант диссоциации кислотных групп органического вещества, а для минеральных имеют S–образную форму [1]. Интерпретация результатов потенциометрического титрования проведена по данным о константах диссоциации кислотных группировок и механизмах буферности, которые приводятся в литературе [1–3]. Определение кислотной–основной буферности было проведено в разных типах маршевых почв, оценка их экологического состояния выполнена по четырем градациям буферности: "высокая", "средняя", "низкая" и "очень низкая" (табл. 1). Почвы с "высокими" и "средними" значениями буферности способны к восстановлению природного кислотно–основного равновесия при его нарушении, в почвах с "низкими" и "очень низкими" значениями буферная способность очень слабая – это предельные параметры буферности. Большая часть почв маршевых почв береговой зоны южного Приморья характеризуется нейтральной и слабощелочной реакцией среды, кислотность вниз по профилю убывает.

Таблица 1. Градация буферности

Оценка буферности	$K_{цел}{}_{12мэкв} * 10^3$
Высокая	0.01–0.1
Средняя	0.1–1.0
Низкая	1.0–10.0
Очень низкая	>10.0

Основное влияние на уровень реакции среды оказывают такие естественные факторы, как влажность и их солевой состав [4]. Одной из отличительных особенностей почв береговой зоны является то, что при высушивании их на воздухе, или при прекращении периодического затопления, pH сульфидных горизонтов падает за счет окисления сульфидов и реакция среды сухих образцов значительно отличается от реакции среды почв в природных условиях [5]. Исследованиями, проведенными для зональных почв, установлено, что уровень буферной способности определяется, прежде всего, качественным составом почв и соотношением буферных систем минерального и органического происхождения независимо от первоначальной реакции среды [6].

Результаты проведенных исследований выявили неоднородность буферных свойств по профилю почв (табл. 2). «Высокие» показатели буферности были отмечены в аллювиально–маршевая почве и в маршевой типичной торфянистой почве, «средние» значения были выявлены в верхних горизонтах маршевой типичной слабообразованной почвы, вниз по профилю они чередовались с «низкими», а также в маршевой типичной примитивной почве, где почвенный профиль состоит всего из двух слоев и поверхностный слой не отличается от нижележащего субстрата. «Средние» и «высокие» значения буферности были в нижней части почвенного профиля маршевой перегнойно–торфянистой почвы, верхняя часть профиля имела «очень низкие» значения. Однородность «низких» буферных свойств по профилю почв проявила маршевая типичная оторфованная почва. Обобщение результатов исследования буферности выявило в целом невысокую устойчивость маршевых почв к щелочным воздействиям. Наблюдалась следующая тенденция: в почвах со «средними» значениями буферности поверхностных горизонтов, в центральной части почвенного профиля буферность была «низкой» и «очень низкой», повышаясь в подстилающих горизонтах. В почвах с «низкими» и «очень низкими» значениями буферности верхних горизонтов, буферность возрастала в средней части профиля и снижалась в нижних горизонтах. Все исследуемые почвы имели высокую буферность при буферной емкости 2–4 мэкв $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 100 г почвы. Учитывая, что почвы береговой зоны содержат повышенное содержание кальция как в твердой фазе, так и в почвенном растворе, находящимся в равновесии с почвенным воздухом, содержащим CO_2 , а

Таблица 2. Буферность к основанию маршевых почв побережья Японского моря

Горизонт	pНсол.	pНвод.	Кцел.буф.10 ³		
			мэкв Са(ОН) ₂ на 100 г почвы		
			2	4	12
Маршевая типичная слабообразвитая почва					
4.93	5.74	0.06	0.01	0.1	
4.96	6.40	0.01	0.04	1.1	
4.88	3.42	0.007	0.02	0.4	
3.12	5.82	0.006	0.03	95.0	
Маршевая типичная торфянистая почва					
3.98	—	—	—	0.02	
3.52	—	—	—	0.007	
2.77	—	—	—	0.005	
2.42	—	—	—	0.011	
2.51	—	—	—	0.014	
2.53	—	—	—	0.012	
Маршевая перегнойно–торфянистая маломощная почва					
3.87	—	—	—	650.0	
4.45	—	—	—	175.0	
4.61	—	—	—	1.2	
2.33	—	—	—	0.008	
Маршевая типичная оторфованная почва					
4.56	—	—	—	93.0	
4.17	—	—	—	3400.0	
4.38	—	—	—	1400.0	
5.32	—	—	—	100.0	
4.87	—	—	—	137.0	
4.03	—	—	—	3.1	
4.45	—	—	—	10.0	
3.96	—	—	—	4.0	
4.12	—	—	—	76.0	
Маршевая типичная примитивная почва					
3.65	—	—	—	1.0	
3.73	—	—	—	0.5	
Аллювиально–маршевая почва					
6.22	—	0.003	—	0.02	
6.09	—	0.003	0.01	0.04	
6.41	—	0.008	0.02	0.08	

также обогащенность почв слабо трансформированными растительными остатками, высокую подвижность органического вещества и, соответственно, высокую прогумусированность почв [6], можно

предположить, что наибольшее участие в буферных реакциях прибрежных почв принимают карбонатно-кальциевые, угольно-кислотно-бикарбонатные буферные системы и буферные системы с участием функциональных групп органического вещества, где в качестве основных буферных группировок выделяются карбоксильные группы, фенольные гидроксилы и аминок-группы, определяющие общую кислотность органического вещества.

Полученный экспериментальный материал выявил преобладание «низких» и «очень низких» значений буферности, что присуще молодым, слаборазвитым и экологически неустойчивым почвам. В пределах каждого генетического типа нет характерных особенностей проявления буферных свойств и отсутствует профильная закономерность, отмеченная для зональных почв, в которых наибольшие количественные параметры отмечаются в верхних гумусово-аккумулятивных горизонтах и наблюдается их резкое уменьшение вниз по профилю. Неоднородность буферных свойств по профилю почв свидетельствует о прерывистом типе почвообразования в маршевых почвах. Формирование буферных свойств маршевых почв связано с развитием почвенно-поглощающего комплекса, в составе которого преобладают минеральные коллоиды. Это сказывается на устойчивости маршевых почв к разнообразным кислотным и щелочным воздействиям, так как емкость поглощения минеральных коллоидов значительно ниже, чем органических.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Понизовский А.А., Пампура Т.В. Применение метода потенциометрического титрования для характеристики буферной способности почв // Почвоведение. 1989. № 3. С. 106–116.
2. Соколова Т.А., Пахомов А.П., Терехин В.Г. Изучение кислотно-основной буферности подзолистых почв методом непрерывного потенциометрического титрования // Почвоведение. 1993. № 7. С. 97–106.
3. Филеп Д., Рэдди М. Формы кислотности и кислотно-основная буферность почв // Почвоведение. 1989. № 12. С. 48–59.
4. Костенкова А.Ф. Маршевые почвы юга Приморья и особенности их солевого состава // Почвоведение. 1979. № 2. С. 22–29.
5. Шляхов С.А. Классификация почв морских побережий. Владивосток: Дали, 1996. 35 с.
6. Толстоконева Е.Н. Буферность почв равнинных почв юга Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2005. 112 с.

The theses contains rezalts of researchs of acid–baze buffer capacity of marsh soils of the coastal zone of southern Primorye, including factors of buffer. The basic tendencies of develop acid–baze buffer of marsh soilsis discussed. The possibility of estimation ecology stability of soils with gradation of buffer action is discussed.

Ульянцев А.С.¹, Очередник В.В.²

(¹Институт океанологии им. П.П. Шишова РАН, г. Москва, e-mail:

uleg85@gmail.com; ²Южное отделение Института океанологии им. П.П. Шишова РАН, г. Геленджик)

Двумерное флуориметрическое сканирование в анализе органического вещества и нефти

Ulyantsev A.S.¹, Ocherednik V.V.²

(¹Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow; ²South branch of Shirshov Institute of Oceanology RAS, Gelendzhik)

Excitation–emission matrix fluorescent spectroscopic characterization of organic matter and oil

Для эффективного экспресс–анализа органического вещества (ОВ) морской среды, представляющего сложный набор компонентов различного генезиса (белки, углеводы, углеводороды, гумусовые вещества и др.), флуоресцентная спектроскопия является удобным методом, позволяющим определять спектрофлуориметрические характеристики ОВ морской воды. С этой целью широко применяется методика двумерного сканирования, известная в англоязычной литературе как *excitation–emission matrix fluorescent spectroscopy* (EEMs). Данный подход применяется в океанологической практике с начала 1990–х годов и хорошо себя зарекомендовал [1–3].

Флуоресценция конкретных органических соединений и их классов определяется наличием специфических химических групп – флуорофоров, – к которым относятся в частности ароматические системы. Суть метода заключается в возбуждении исследуемого образца электромагнитным излучением в одном волновом диапазоне и регистрации флуоресценции в другом волновом диапазоне с заданным шагом сканирования. Возникающий в результате возбуждения Стоксов сдвиг приводит к увеличению длины волны регистрируемого излучения. Результатом двумерного сканирования образца является трёхмерный спектр флуоресценции, положение и интенсивность пиков на котором отражает спектрофлуориметрические характеристики исследуемого образца.

Анализировать трёхмерные спектры удобно по их двумерным проекциям (рис. 1). Положение пиков отражает тип флуорофора (качественный состав), а интенсивность пиков – концентрацию флуорофора в образце (количественный состав). Эти спектры являются своеобразным «фингерпринтом» и позволяют анализировать качественный и количественный состав флуоресцирующего ОВ.

Впоследствии вышеописанный подход стал применяться для анализа речных вод [4], эстуариев [5], муниципального и промышленного стока [6–7]. В результате удалось выявить ряд характерных компонентов ОВ:

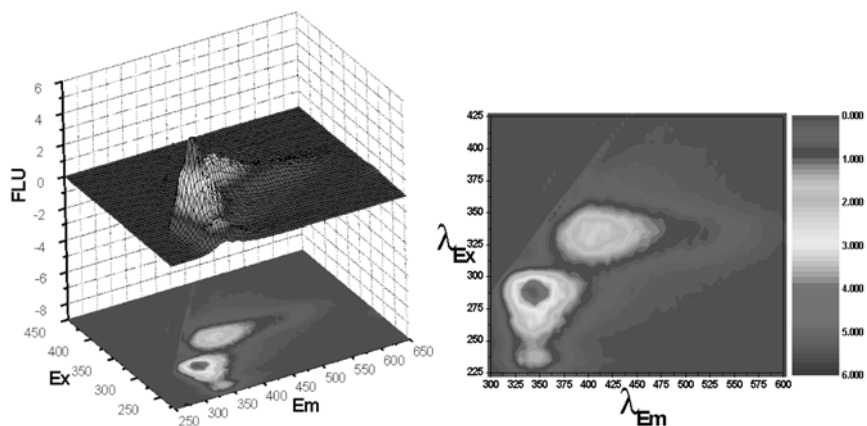


Рисунок 1. Трёхмерный флуориметрический спектр и его двумерная проекция (образец – стандарт лигнина; растворитель – этанол). *FLU* – интенсивность флуоресценции; λEx – длина волны возбуждения; λEm – длина волны регистрации

гуминовые и фульвовые кислоты, аминокислоты тирозин и триптофан («гуминовая», «тирозиновая» и «триптофановая» флуоресценция) [8]. Следует помнить, что пики на спектрах флуоресценции отражают именно свойства флуорофоров, а не индивидуальных соединений, поэтому следует соблюдать осторожность при интерпретации результатов двумерного сканирования. Например, аминокислоты триптофан, тирозин, гистидин и фенилаланин, входящие в состав белковых веществ, будут характеризоваться индивидуальными флуориметрическими характеристиками, но полностью не будут отражать состав отдельных пептидов и белков.

Для анализа спектрофлуориметрических характеристик ОВ и нефтей в работе использовался сканирующий спектрофлуориметр Флюорат-02 «Панорама», фирмы «Люмэкс» (г. Санкт-Петербург), снабжённый детекторами оптического сигнала регистрации и возбуждения в волновом диапазоне от 210 до 730 нм. Сканирование образцов производилось в кварцевой кювете с сечением 1 см. Кювета с пробой помещалась в кюветный отсек и накрывалась крышкой, далее с персонального компьютера запускалось сканирование с выставленными характеристиками: угол поворота – 30°; угол высоты – 10°; задержка строка – 0.05 мкс; длительность строка – 3 мкс; усреднение – 1; ширина запретной зоны – 20 нм; шаг сканирования – 4 нм; диапазон длин волн возбуждения от 220 до 450 нм; диапазон длин волны регистрации от 250 до 600 нм (для разных образцов диапазоны варьировались).

Нами проанализированы два образца тюменской нефти. Отобранную аликвоту нефти разводили в мерной колбе гексаном до достижения концентрации, соответствующей максимальному уровню чувствительности

детектора (определялось эмпирически). Для образцов построены двумерные флуориметрические проекции (рис. 2):

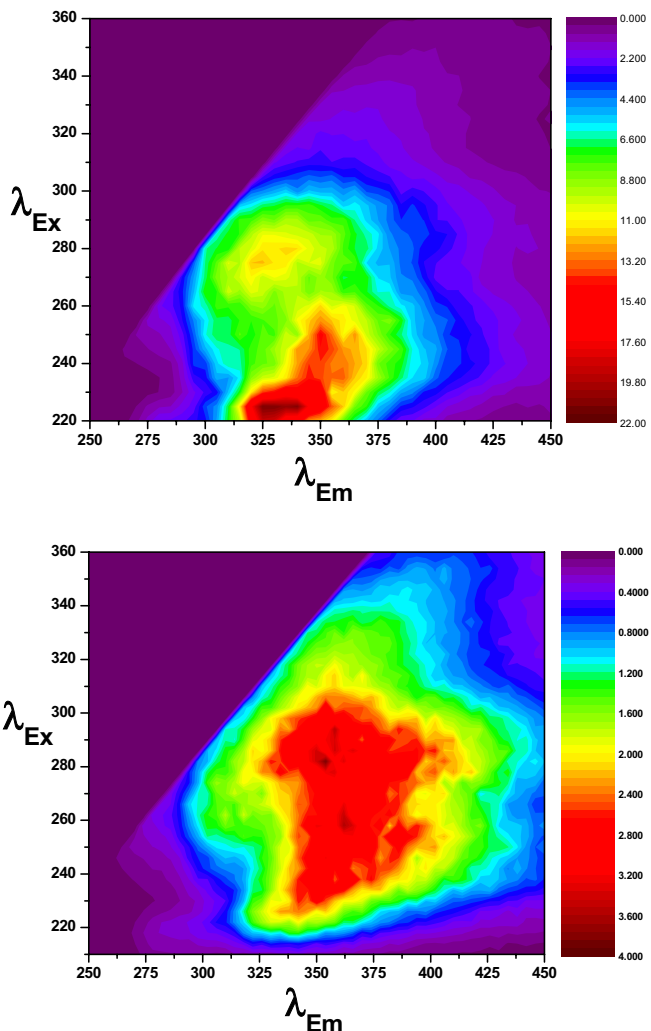


Рисунок 2. Двумерные флуориметрические проекции двух разных образцов нефти (растворитель – гексан)

На диаграммах видно, что форма и размер пиков сильно различается как по положению, так и по интенсивности, что говорит о различиях в преобладании различных групп ароматических компонентов в исследуемых образцах. Это обстоятельство создаёт предпосылки для использования

двумерного флуориметрического сканирования для идентификации различных типов нефтей и установления их подлинности.

Подобным образом был впервые проведён анализ спектрофлуориметрических характеристик морской воды в рамках недавно завершившегося 125-го рейса НИС «Профессор Штокман» в Карское море, проходившего с 27 августа по 28 сентября 2013 г. Так, для вод Обской губы выявлено наличие как минимум трёх характерных областей возбуждения/регистрации флуоресценции. При возбуждении в ультрафиолетовом диапазоне (220–270 нм) флуоресценция регистрируется в ближнем видимом диапазоне (400–450 нм). Из литературных данных [8] следует, что эти диапазоны возбуждения/регистрации флуоресценции соответствуют гуминовым веществам.

Всего проанализировано 145 водных образцов, для которых будут построены двумерные спектры флуоресценции. Пробы воды отбирались из батометров и с помощью проточного насоса, установленного на судне. Дальнейшая хеометрическая обработка этих спектров позволит более детально выявить максимумы возбуждения/регистрации, а также построить карты распределения интенсивности характеристической флуоресценции растворённой органики, маркирующей речной сток. Сопоставление результатов двумерного сканирования с результатами содержания растворённого органического углерода будет важным этапом при анализе ОБ, поступающего со стоком Оби. Также предварительно определена средняя степень адсорбции флуоресцирующего ОБ на частицах взвеси, и эта величина не превышает 5% по результатам спектрофлуориметрического сканирования.

Таким образом, предложенная методика подходит для флуоресцентного экспресс-анализа речных, морских и эстуарных вод, а также для идентификации типов нефтей. По результатам флуориметрического сканирования удобно отслеживать речные потоки растворённой органики и степень её преобразования. Создание в дальнейшем базы спектров двумерного флуориметрического сканирования является перспективным и позволит оптимизировать научные работы в области органической геохимии, химии нефти, экологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 12-05-00344-а, 13-05-12033).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coble P. G., Green S. A., Blough N. V., Gagosian R.B. Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy // *Nature*. 1990. V. 348 (6300). P. 432–435.
8. Coble P. G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation–emission matrix spectroscopy // *Marine Chemistry*. 1996. V. 51. P. 325–346.
9. Mopper K., Schultz C. A. Fluorescence as a Possible Tool for Studying the Nature

and Water Column Distribution of Doc Components // Marine Chemistry. 1993. V. 41 (1–3). P. 229–238.

10. Yan Y., Li H., Myrick M.L. Fluorescence fingerprint of waters: Excitation-emission matrix spectroscopy as a tracking tool // Applied Spectroscopy. 2000. V. 54 (10). P. 1539–1542.

11. Holbrook R.D., Yen J.H., Grizzard T.J. Characterizing natural organic material from the Occoquan Watershed (Northern Virginia, US) using fluorescence spectroscopy and PARAFAC // Science of The Total Environment. 2006. V. 361 (1–3). P. 249–266.

12. Saadi I., Borisover M., Armon R., Laor Y. Monitoring of effluent DOM biodegradation using fluorescence, UV and DOC measurements // Chemosphere. 2006. V. 63 (3). P. 530–539.

13. Baker A. Fluorescence excitation – Emission matrix characterization of river waters impacted by a tissue mill effluent // Environmental Science & Technology. 2002. V. 36 (7). P. 1377–1382.

14. Bieroza M., Baker A., Bridgeman J. Exploratory analysis of excitation–emission matrix fluorescence spectra with self–organizing maps – A tutorial // Education for chemical engineers. 2012. V. 7. P. e22–e31.

Spectrofluorimetric characteristics of oil and water samples have been studied and excitation–emission matrix fluorescent spectroscopy (EEMs) technique is described. For the first time EEMs was applied to characterize dissolved organic matter of Kara Sea estuarine and marine waters during the 125 cruise of R/V “Professor Shtokman”.

Федоров Ю.А., Зимовец А.А.

(Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: mir-zagadka@yandex.ru)

Геохимические типы элементарных аквальных ландшафтов устьевой области реки Северная Двина

Fedorov Yu.A., Zimovec A.A.

(South Federal University, Rostov-on-Don)

Geochemical types of elementary aquatic landscapes of the Northern Dvina River estuary

Научный и практический интерес представляет проведение исследований для определения структурного разнообразия ландшафтов устьевой области р. Северная Двина, а также выявление особенностей накопления и перераспределения тяжелых металлов в различных компонентах ландшафтов.

Впервые для исследуемой области по типу преобладающих геохимических обстановок и уровню антропогенного воздействия в районе исследования выделено 7 типов аквальных элементарных ландшафтов, каждый из которых характеризовался определенными значениями pH, Eh, содержанием метана, сероводорода и тяжелых металлов (рис.) [1, 2]. По генезису и особенностям формирования элементарные аквальные ландшафты разделены на природные, природно-антропогенные и антропогенные (техногенные). По величине значений окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) и водородного показателя (pH), содержания CH_4 и суммарного H_2S доказано наличие следующих обстановок – кислородной, глеевой, сероводородной, кислородно-глеевой и глеево-сероводородной. Для аквальных элементарных ландшафтов отмечается тенденция к снижению значений Eh и, менее контрастно pH, в придонных слоях воды и верхнем слое донных осадков в направлении кислородная → глеевая → сероводородная обстановка. Придонные слои воды везде характеризовались положительными значениями Eh, в то время как для донных отложений условия в основном были восстановительные. На границе раздела вода – донные отложения в большинстве случаев имело место снижение значений pH на первые десятые доли значений, в то время как величина ОВП обычно уменьшалась достаточно резко, нередко до отрицательных величин. Более высокое содержание, как метана, так и сероводорода было обнаружено в природно-антропогенных и техногенных ландшафтах с преобладающей глеево-сероводородной обстановкой. Содержание большинства исследуемых тяжелых металлов в донных осадках возрастает аналогичным образом. Металлы демонстрируют рост содержаний в природных ландшафтах с увеличением доли тонкодисперсной фракции илов и усилением антропогенного воздействия. Для природных

ландшафтов, где превалирует кислородно-глеевая обстановка, характерны относительно высокие значения pH и Eh придонного слоя воды и донных осадках, представленных перемерзшими песками различной размерности, а также характеризующихся отсутствием примесей техногенного генезиса (рис.). Здесь в системе «вода – донные отложения» в основном сохраняется равновесное состояние, которое может быть нарушено в результате воздействия на компоненты ландшафта этой экосистемы внешних факторов и процессов.

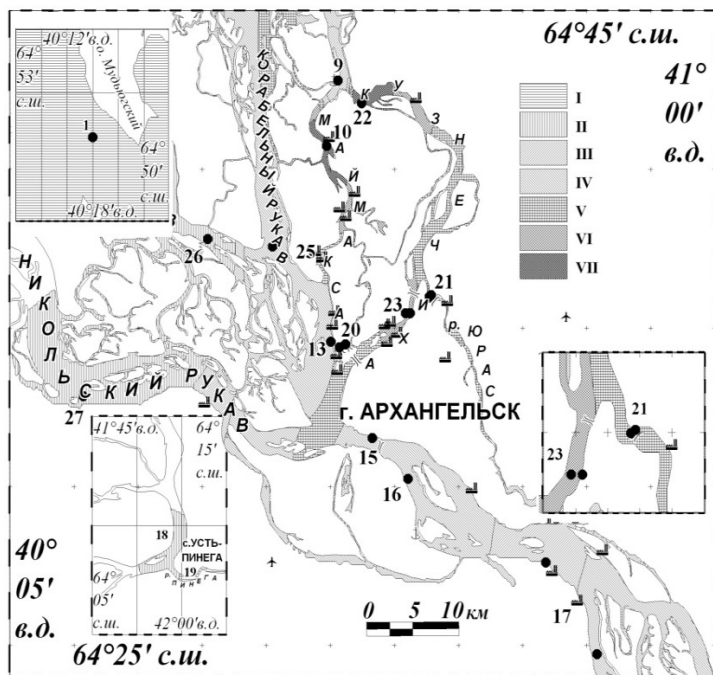


Рисунок. Картограмма геохимических типов элементарных аквальных ландшафтов устьевой области р. Северная Двина

(I. Природный кислородный на песках; II. Природный кислородно-глеевый на илистых песках; III. Природно-антропогенный кислородный на песках; IV. Природно-антропогенный глеевый на илистых песках; V. Природно-антропогенный глеево-сероводородный на глинистых илах; VI. Техногенный кислородно-глеевый на илистых песках; VII. Техногенный сероводородный и глеево-сероводородный на глинистых илах)

Для этих условий характерны низкие концентрации большинства тяжелых металлов. Кислородная обстановка в аквальной экосистеме формируется на участках реки, где отсутствует систематическое загрязнение

аквальной экосистемы (приустьевой участок Северной Двины), в основном в осенний период, когда наблюдается небольшое повышение содержания кислорода в воде (9.8–10.6 мг/л), что связано с понижением температуры воды и повышением растворимости кислорода. В донных отложениях, содержащих высокие концентрации пелитового материала, органического вещества, сероводорода и метана преобладают восстановительные условия. Подобная глеево–сероводородная обстановка характерна как для природно–антропогенных, так и техногенных ландшафтов. Как правило, такие аквальные экосистемы содержат повышенное количество тяжелых металлов, поведение которых будет существенно отличаться от условий, характерных для песчаных донных осадков. Деструкция органического вещества микроорганизмами здесь может привести к иммобилизации значительного количества связанных с ним тяжелых металлов. Особенно отчетливо влияние на процесс массопереноса тяжелых металлов в системе вода – донные отложения физико–химических условий проявляется на участках аквально–техноседиментогенеза. В зонах техногенеза в отдельных местах (на станциях «протока Кузнечиха, лесозавод № 29» и «протока Маймакса, лесозавод № 24»), где в обогащенных органикой донных отложениях сложилась глеево–сероводородная обстановка, обнаружены максимальные концентрации сульфидов, метана, органического углерода, а также ряда тяжелых металлов (Cu, Ni, Zn и Cd).

На основе теоретических и экспериментальных исследований авторов доказано, что сероводородная обстановка, способствует замедлению темпов массопереноса тяжелых металлов, в частности Hg, из донных отложений в воду, что связано с образованием ее гидросульфидов и сульфидов, а также изоморфным захватом гидротроилитом ($\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$). При низких значениях ОВП и соответственно содержания кислорода свободный сероводород может играть экранирующую роль, переводя Hg в её сульфид. В глеевой и глеево–сульфидной обстановке возможно усиление эмиссии Hg в виде элементной и метилртути, поскольку бактерии метаногены, и в некоторой степени сульфатредукторы, способствуют их образованию. При смене обстановки с сероводородной на кислородно–сероводородную и даже кислородную в результате окисления свободного сероводорода до элементной серы возможна сорбция последней эмитирующей Hg и накопление в верхнем слое донных осадков [3]. Однако депонирование Hg может не произойти, если скорость осаждения будет не велика и элементная сера успеет окислиться до сульфатных ионов. Ртуть вместе с метаном способна диффундировать к поверхности донных отложений. Не исключен также и другой путь, а именно, конвективный перенос, когда образующийся метан способен их прорывать и выделяться в виде пузырьков газа. В дельте реки Северная Двина этому благоприятствуют сгонно–нагонные явления и приливно–отливные явления, создающие при взмучивании осадков предпосылки для высвобождения элементной Hg и её подвижных

органических газообразных форм. На процесс массопереноса тяжелых металлов в системе вода – донные отложения определенное влияние оказывает химический фактор. Особенно отчетливо он проявляется на участках аквального антропогенного седиментогенеза. В зонах импактного антропогенного воздействия в отдельных местах вследствие подкисления вод возможно растворение ZnS, CdS, PbS, равнокакигидроксидов Zn, Cdi Cu на участках подщелачивания вод. Однако большую роль в процессах массопереноса может играть наличие фульвокислот [4, 5]. Наши исследования, выполненные для реки Северная Двина, подтверждают это [6]. Содержание растворенной Hg проявляло тесную корреляцию с концентрацией фульвокислот, что дало основание предположить нахождение её главным образом в растворенной форме миграции в составе фульватных комплексов. Добавим, что присутствие Fe, Cu, Mn и Al ускоряет метилирование Hg^{2+} фульвокислотой, причем этот процесс активно идет и в темноте при значениях pH=4.0–4.5 [7]. Таким образом, в устьевой области р. Северная Двина на участках подверженных постоянному органическому загрязнению и эвтрофированию, вероятность образования в присутствии высоких содержаний тяжелых металлов, например, Cu, наиболее токсичной формы нахождения Hg – метилртути существенно возрастает.

Исходя из всего вышесказанного, следует, что наибольшего развития процессы метилирования достигают в тех элементарных аквальных ландшафтах, где донные отложения в основном представлены пелитовой фракцией и господствует анаэробная глеевая обстановка (II, IV и VI типы ландшафтов) (рис.). В ландшафтах с преобладающей сероводородной и глеево–сероводородной обстановками (V и VII типы ландшафтов) (рис. 1), где активно протекают процессы сульфатредукции, идущие параллельно с процессами метилирования и подавляющие их, часть образующейся ртути связывается и затем депонируется в более глубоких слоях донных отложений в форме её сульфидов, а также в сорбированном виде на сульфидах железа, пелитовых частицах и гуминовых кислотах. Наибольшие темпы образования метилртути, при близких её валовых содержаниях в донных осадках, следует ожидать в аэробных и аэробно–анаэробных условиях (ландшафты с кислородной, кислородно–глеевой) и анаэробной (глеевой) обстановками. В то же время более высокими концентрациями валовой ртути будут характеризоваться, как правило, природные и антропогенные ландшафты, где господствует сероводородная и глеево–сероводородная обстановки (V и VII типы ландшафтов) (рис.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зимовец А.А. Геохимические условия распределения тяжелых металлов в наземных и аквальных ландшафтах (на примере устьевой области реки Северная Двина): автореф. дис. канд. геогр. наук. Воронеж, 2013. 24 с.

2. Доценко И.В., Федоров Ю.А., Минкина Т.М. и др. Характеристика аквальных элементарных ландшафтов и поведение тяжелых металлов на границе раздела сред в устьевых областях рек // Сборник научных трудов Всероссийской научной конференции «Вода и водные ресурсы: системообразующие функции в природе и экономике». Новочеркасск: ЮРГТУ, 2012. С. 202–206.
3. Fedorov Yu.A., Dotsenko I.V., Mikhailenko A.V. The role of the hydrological factors in the formation of field concentrations and fluxes of reduced gases and mercury in the sea of Azov / 11-th International Multidisciplinary Scientific GeoConference&EXPO Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection, SGEM 2011. Albena Complex, Bulgaria, 2011. V. III. P. 718–723.
4. Федоров Ю.А., Михайленко А.В., Доценко И.В. Биогеохимические условия и их роль в массопереносе тяжелых металлов в аквальных ландшафтах / Геохимия ландшафтов и география почв (к 100-летию М.А. Глазовской). Доклады Всероссийской научной конференции. Москва 4–6 апреля 2012 г. М.: МГУ, 2012. С. 332–334.
5. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 272 с.
6. Федоров Ю.А., Овсепян А.Э., Доценко И.В., Зимовец А.А. Зонирование акватории водных объектов по потенциальной способности донных отложений к эмиссии ртути и формам ее нахождения (на примере р. Северная Двина) // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. Материалы Международного симпозиума (Москва, 7–9 сентября 2010 г.). М.: ГЕОХИРАН, 2010. С. 241–246.
7. Lee Y.H., Hultberg H., Anderson I. Catalytic effect of various metal ions on the methylation of mercury in the presence of humic substances // Water, Air and Solid Pollut. 1985. № 4. P. 391–400.

In the Northern Dvina River estuary were identified 7 types of elementary aquatic landscapes. The highest concentrations of heavy metals were found in the natural and in the anthropogenic landscapes, where are dominated hydrosulphuric conditions and gley and hydrosulphuric conditions. In these types of landscapes were observed the greatest development processes of methylation.

Филатова Т.Б.

(Институт аридных зон Южного научного центра РАН, г. Ростов–на–Дону, e-mail: filatova@ssc-ra.ru)

Условия и сроки хранения проб воды при определении содержания биогенных веществ

Filatova T.B.

(Institute of Arid Zones of the Southern Scientific Centre RAS, Rostov–on–Don)

Conditions and periods of storage of water samples in determining the content of nutrients

В воде протекают процессы, вызванные жизнедеятельностью микроорганизмов, поэтому возникает необходимость в консервации гидрохимических проб. Универсального консервирующего средства не существует, консервант действует по-разному на различные микроорганизмы и различные вещества в пробе, поэтому при этом нельзя полностью предотвратить биологические процессы, изменяющие концентрации биогенных веществ.

Для получения достоверных результатов анализ проб воды при определении содержания биогенных веществ следует выполнять сразу после отбора, что в экспедиционных условиях не всегда возможно. Хранение проб должно гарантировать неизменность химического состава в интервале между отбором и их анализом.

Для изучения условий и сроков хранения проб воды, отбираемых для дальнейшего анализа, были проведены экспериментальные исследования. Часть отобранных проб сразу анализировалась, другая замораживалась в холодильнике при температуре -20°C . Для сравнения замораживались фильтрованные и нефильтрованные пробы воды. Анализ этих проб производился через определённые промежутки времени (1, 5, 7, 10, 20, 30 суток) и определяемые концентрации биогенных веществ сравнивались с их содержанием в пробе в день отбора.

В нефильтрованных замороженных пробах концентрации нитритов, нитратов и фосфатов сначала увеличивались, достигая своего максимума на 7 сутки, затем снижались. В фильтрованных пробах содержание нитритов и нитратов практически не изменялось.

Что касается содержания фосфатов в фильтрованных замороженных пробах, то оно оставалось неизменным в течение 5 суток, но увеличивалось на 7 сутки, как и в нефильтрованных замороженных пробах, затем на 10 сутки резко падало.

Полученные данные указывают на то, что процессы биотрансформации веществ продолжают в замороженных пробах, хотя, если пробы профильтрованы, эти процессы значительно замедлены.

Следует обратить внимание на то, что определение содержания

фосфатов в замороженных фильтрованных пробах целесообразно проводить не позднее, чем через 5 суток, определение содержания нитритов и нитратов в этом случае возможно не позднее, чем через месяц (30 дней).

Результаты проведённых исследований подтверждают то, что процессы биотрансформации веществ в замороженных пробах продолжаются, хотя, если пробы профильтрованы, интенсивность этих процессов значительно замедлена. Это позволяет рекомендовать заморозку как способ хранения проб воды при невозможности проведения анализа непосредственно после пробоотбора.

The researches on the influence of terms and conditions of storage of water samples on concentration change of biogenic matter were carried out. On the basis of obtained results the recommendations on the use of freeze samples method when it is impossible to analyze samples in sampling place are given.

**Шульга Н.А.¹, Пересыпкин В.И.¹, Лобус Н.В.¹, Смуров А.В.²,
Дроздова А.Н.¹, Банг Ч.В.³**

(¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, ²Музей землеведения МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, ³Российско–Вьетнамский тропический научно–исследовательский и технологический центр, Приморское отделение, Вьетнам, e-mail: peresypkin@ocean.ru)

Распределение органического вещества в поверхностном слое донных осадков залива Нячанг, Вьетнам по результатам исследований за период 2010–2012 гг.

**Shulga N.A.¹, Peresypkin V.I.¹, Lobus N.V.¹, Smurov A.V.²,
Drozdova A.N.¹, Bang Ch.V.³**

(¹P.P. Shirshov Institute of Oceanology of RAS, Russia, ²Physical Geography Museum of MSU, Russia, ³Vietnamese Tropical Research and Technology Center, Viet Nam)

Distribution of the organic matter in upper layer of sediments of Nha Trang Bay, Vietnam on the results of studies over the 2010–2012 period

Результаты многочисленных исследований свидетельствуют о том, что современное состояние тропических морей и заливов характеризуется изменением практически всех параметров экосистемы. Южно–Китайское море и его акватории, прилегающие к Вьетнамскому побережью, является примером одной из таких экосистем.

Изучение переноса и трансформации органического вещества в воде, взвеси и донных осадках в системе водосборный бассейн – река – эстуарий – море может быть использовано для определения путей распространения и возникновения аномальных зон с предельными концентрациями антропогенных загрязнений на дне акваторий [1].

Исследования в заливе Нячанг ведутся непосредственно группой авторов с 2009 года. В данной работе представлены результаты исследований на протяжении трехлетнего периода 2010–2012 гг. Получены данные по содержанию органического углерода и молекулярному и групповому составу n-алканов в образцах верхнего слоя донных осадков, отобранных на изучаемом разрезе (рис. 1).

Установлено, что содержание органического углерода (%) варьирует в интервале 0.50–1.95 для образцов 2010 г., 0.02–1.84 для образцов 2011 г. и 0.27–1.94 для образцов 2012 г. (рис. 2). Разброс значений связан с различиями в гранулометрическом составе осадков и интенсивностью антропогенной нагрузки [2, 3]. Максимальные значения приурочены к акватории устьев р. Кай (речной порт, ст. 50, рис. 1) и р. Бе (аквакультура), а также морскому порту (ст. 33, рис. 1).

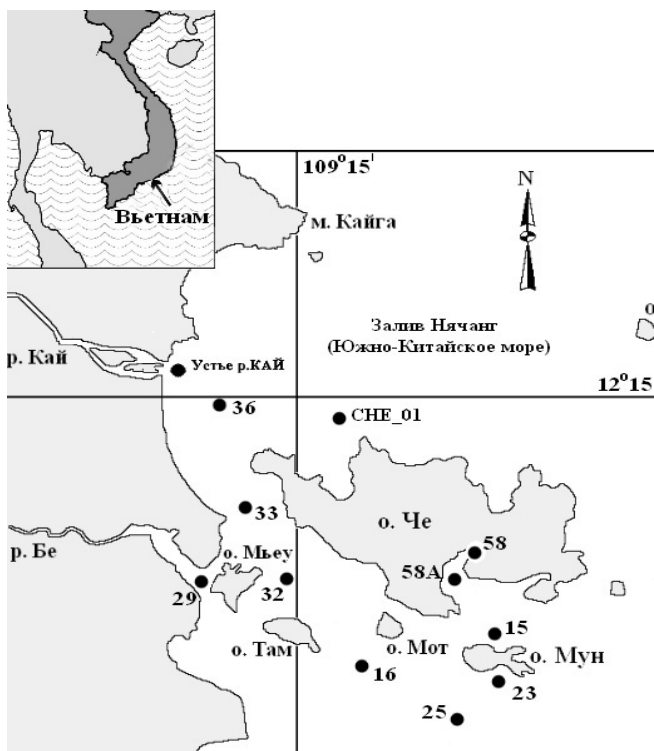


Рисунок 1. Карта–схема района исследований с точками отбора проб донных осадков

Представление о генетическом разнообразии состава органического вещества (ОВ) грунтов дает типизация молекулярных маркеров класса алкановых углеводородов (УВ) [4]. Во всех изученных образцах обнаружены *n*-алканы в интервале C_{11} – C_{36} с различными вариациями относительного содержания гомологов (рис. 3).

Концентрации УВ, выделенных из экстрактов образцов, составляют от 1.91 до 4.82 мкг/г, от 0.13 до 3.94 мкг/г и от 0.54 до 8.70 мкг/г для 2010–2012 гг. соответственно.

Для образцов донных отложений 2010 г. выявлена более окислительная обстановка осадконакопления по сравнению с 2011 и 2012 гг., о чем свидетельствует значение индекса отношения изопреноидов пристан/фитан Pr/Ph – 1.70, 1.18 и 1.11 соответственно.

Начальные и последующие этапы биodeградации характеризуются высокими отношениями Pr/C_{17} и Ph/C_{18} по сравнению с небиodeградированным ОВ [4, 5]. В 2010 г. биodeградация ОВ в образцах

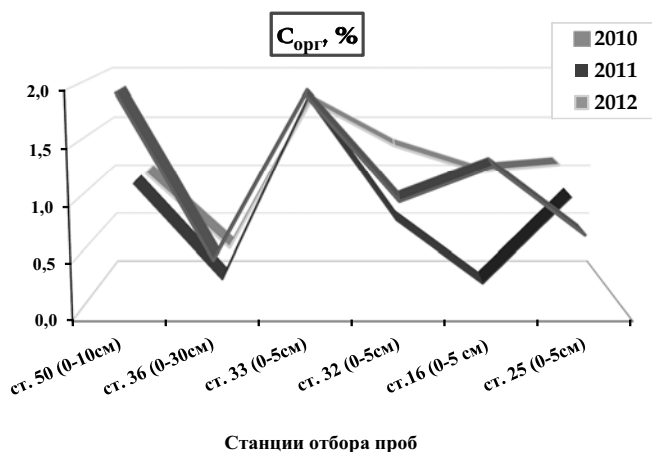


Рисунок 2. Относительное содержание органического углерода в пробах поверхностного слоя донных осадков, %

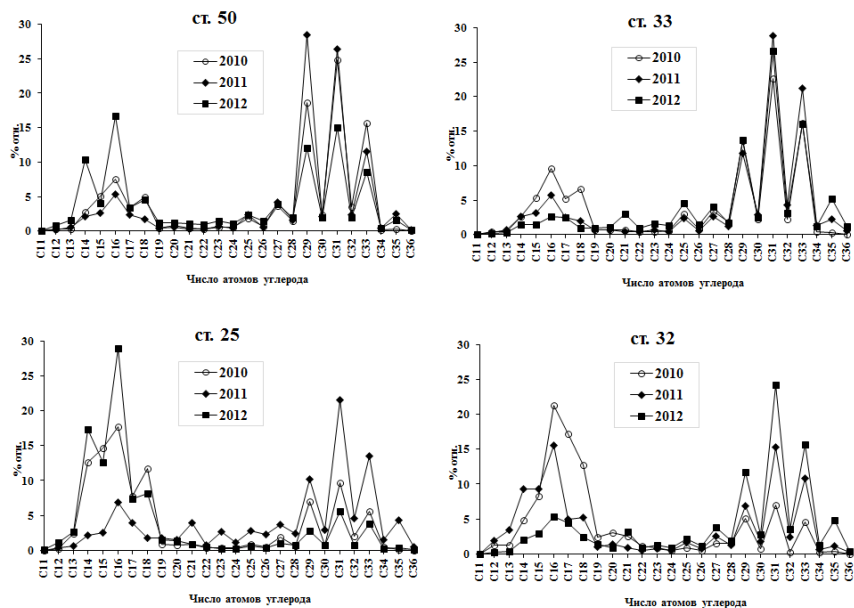


Рисунок 3. Распределение относительного содержания н-алканов в образцах поверхностного слоя донных осадков в период 2010–2012 гг.

отсутствовала ($\text{Pr/C}_{17} = 0.66$, $\text{Ph/C}_{18} = 0.45$ в среднем), в то время как в 2011 г. зафиксировано ее наличие, о чем свидетельствуют значения показателей $\text{Pr/C}_{17} = 1.18$, $\text{Ph/C}_{18} = 1.21$ в среднем. Биodeградация прослеживается и в 2012 г., судя по значениям $\text{Pr/C}_{17} = 0.94$, $\text{Ph/C}_{18} = 1.23$ в среднем.

В геохимическом плане особый интерес представляет отношение нечетных гомологов к четным, которое выражается для низко- и высокомолекулярной зоны индексами $\text{OER}_{\text{C}_{17-19}}$ и CPI соответственно [5]. Анализ хроматограмм УВ выявил бимодальный характер распределения гомологов. На всех участках разреза в области низкомолекулярных углеводородов прослеживается преобладание четных n -алканов с явно выраженным максимумом $n\text{-C}_{16}$ ($\text{OER}_{\text{C}_{17-19}} = 0.60, 0.70, 0.81$ в среднем соответственно для 2010–2012 гг.).

Доминирование $n\text{-C}_{16}$ не типично для современных осадков. При этом в ряде работ отмечается появление значимых концентраций гексадекана в верхнем слое грунтов, где развиты фитобентосные сообщества и цианобактериальные пленки, а также это может свидетельствовать о нефтяном загрязнении [3, 4]. В высокомолекулярной области максимумы концентрации приходятся на $n\text{-C}_{29}$, $n\text{-C}_{31}$, $n\text{-C}_{33}$ и наблюдается наличие преимущественно нечетных n -алканов ($\text{CPI} = 4.97, 5.84$ и 4.50 в среднем соответственно для 2010 – 2012 гг.), что характерно для остатков восков сосудистых растений (рис. 2). Отчетливое доминирование гентриаконтана ($n\text{-C}_{31}$) в ряду соседних с ним гомологов также может свидетельствовать об эоловом источнике ОВ, например, пыльцы высших растений [3]. Полученные значения органо-геохимических индикаторов свидетельствуют о минимальных диагенетических преобразованиях ОВ в верхнем слое донных осадков изучаемого разреза.

Оценка генезиса ОВ в осадках по соотношению массы длинноцепочечных алканов к короткоцепочечным позволяет определить долю терригенных алканов. Наземные растения синтезируют длинноцепочечные алканы с преобладанием $n\text{-C}_{23}\text{--C}_{40}$ в отличие от морского фитопланктона и фитобентоса, которые производят короткоцепочечные гомологи $n\text{-C}_{15}\text{--C}_{18}$. Бактерии аэробных осадков разлагают как алканы морского генезиса, так и терригенного и синтезируют, в основном $n\text{-C}_{20}\text{--C}_{24}$.

По групповому составу n -алканов установлен смешанный автохтонно–аллохтонный генезис ОВ с различным сочетанием доминирующего источника, что отражается в значении параметра $\Sigma\text{C}_{10-22}/\Sigma\text{C}_{23-40}$ (2.01, 0.65 и 1.00 для 2010–2012 гг. соответственно).

В 2010 г. вклад гидробионтной компоненты составляет 53%, а терригенной – 41%. В 2011 году наблюдается инверсия, доля автохтонного ОВ уменьшается до 32%, а аллохтонного увеличивается до 62%. В 2012 г. данная тенденция сохраняется, на долю гидробионтов приходится 32%, а вклад терригенной компоненты составляет 61%.

Представление о разнообразии типов органического вещества в верхнем слое донных осадков р. Кай, ее эстуария и в мористой части залива Нячанг позволило выявить локальное антропогенное загрязнение в местах речного и морского портов, а также связанного с влиянием промышленных стоков города.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-05-31259 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артемьев В.Е. Геохимия органического вещества в системе река–море. М.: Наука, 1993. 204 с.
2. Романкевич Е.А. Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 1977. 256 с.
3. Пересыпкин В.И., Смуров А.В., Шульга Н.А. и др. Состав органического вещества воды, взвеси и донных отложений осадков залива Нячанг (Вьетнам, Южно–Китайское море) // Океанология. 2011. Т. 51. № 6. С. 1020–1029.
4. Беляева А.Н. Молекулярный состав органического вещества в океане / В кн.: Новые идеи в океанологии. Физика. Химия. Биология. М.: Изд-во ИО РАН, 2004. С. 325–350.
5. Peters K., Walters C.C., Moldowan J. The biomarker guide. Sec. ed. Cambridge Univ. press, 2005. 1155 p.

The results of studies of the upper layer of sediments were presented. Samples collected from Nha Trang Bay (Southern Vietnam, South China Sea) over the three year period 2010–2012. Different types of organic matter in the samples of Kai river sediments, its estuary and in the marine part of Nha Trang Bay revealed a local anthropogenic pollution in areas of river and sea ports, as well as associated with the effect of industrial effluents.

Шулькин В.М.¹, Орлова Т.Ю.², Шевченко О.Г.²

(¹Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, г. Владивосток, e-mail: shulkin@tig.dvo.ru; ²Институт биологии моря ДВО РАН, г. Владивосток)

Роль речного стока и продукции фитопланктона в формировании химического состава прибрежно-морских вод

Shulkin V.M.¹, Orlova T.Yu.², Shevchenko O.G.²

(¹ Pacific Geographical Institute FEB RAS, Vladivostok; ²Institute of Marine Biology FEB RAS, Vladivostok)

Contribution of river runoff and phytoplankton production to the variability of chemical composition of coastal waters

Прибрежная зона обеспечивает значительную часть биологической продукции и поддерживает хозяйственную деятельность и существование более 1/3 населения Земли. Вследствие граничных эффектов именно здесь изменение климата и растущая антропогенная нагрузка обуславливают наиболее значительную, в том числе негативную трансформацию условий среды. По сравнению с океаническими водами химический состав прибрежно-морских вод характеризуется повышенной пространственно-временной изменчивостью. Это расширяет возможности использования вариаций химического состава вод для выделения и оценки факторов, контролирующих биогеохимические процессы в прибрежно-морских экосистемах.

Особенно изменчив состав вод находящихся под влиянием речного стока. При этом кроме непосредственно эстуариев с водами промежуточной солёности, обширные прибрежные акватории занимают воды с солёностью, отличающейся от вод прилегающего моря на 2–3‰. Для открытых морей это акватории с солёностью 27–30‰, для полузамкнутых морей Черного или Балтийского – солёность поверхностного слоя прибрежных вод составляет 13–15‰ и 3–5‰, соответственно. То есть, к прибрежным водам, находящимся под существенным влиянием речного стока, могут быть отнесены вся северо-западная часть Черного моря, Рижский и Ботнический заливы Балтийского моря и другие акватории размером сотни и тысячи км². Очевидной особенностью таких прибрежных акваторий является значительная временная изменчивость химических параметров, обусловленная, прежде всего сезонными и межгодовыми вариациями стока с суши [1]. С другой стороны прибрежные воды характеризуются высокой продукцией фитопланктона, которая в условиях избыточного поступления биогенных веществ с суши может вести к эвтрофикации и сезонной гипоксии с очевидными негативными последствиями для экосистем [2].

В условиях высокой временной изменчивости процессов и параметров в прибрежных водах находящихся под влиянием речного стока существует

вероятность потери информации при использовании только традиционных площадных съемок по сети станций, которые реально проводятся в лучшем случае раз в сезон. Регулярные наблюдения даже на одной типичной станции могут существенно помочь в характеристике сложного комплекса физических, химических и биологических процессов, контролирующих химический состав прибрежных вод. Ещё более очевидна роль регулярных наблюдений при изучении сезонной и межгодовой изменчивости. Целью представляемой работы является характеристика относительного влияния речного стока, и деятельности фитопланктона на химический состав вод по данным регулярных наблюдений на примере прибрежной акватории северо-западной части Японского моря.

На станции в восточной части Амурского залива, расположенного в северо-западной части Японского моря, в течение 2009–2012 гг. дважды в месяц проводили отбор и анализ воды, взвеси и фитопланктона. Анализируемые параметры включали солёность, содержание взвеси, растворенные формы азота, фосфора, кремния, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cd, видовой состав и биомассу фитопланктона. В кутовую часть Амурского залива впадает р. Раздольная – одна из крупных рек северо-западной части Японского моря с годовым стоком 2.27 км^3 . Устье реки удалено от станции наблюдения на 15 км.

Сразу после отбора воду фильтровали через капсульный фильтр Pall AquaPrep™ с размером пор 0.45 мкм для определения концентрации растворенных форм металлов и биогенных элементов (N, P, Si). Аликвоту пробы фильтровали через мембранный фильтр Millipore с размером пор 0.45 мкм для гравиметрического определения содержания взвеси. Нефильтрованные аликвоты использовали для определения солёности и ХПК. Концентрацию растворенных форм металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии после предварительного концентрирования жидкостной экстракцией. Содержание биогенных веществ (нитратов, нитритов, фосфатов и силикатов) и величину ХПК определяли стандартными спектрофотометрическими методами.

Совпадение минимумов солёности в восточной части Амурского залива с максимумами расхода р. Раздольная весной и летом 2010–2011 гг. указывает на контролирующую роль именно речного стока (рис. 1). Очевидно, что для всей акватория между точкой сезонного наблюдения и устьем реки главным фактором определяющим пространственно-временную изменчивость солёности также является сток р.Раздольная. Аномальные условия 2012 г., когда в весенне-летний период было реализовано лишь 24% речного стока, а 50% – в октябре–ноябре, в период интенсификации штормовой деятельности и перемешивания вод, сопровождалась менее выраженным влиянием речного стока на прибрежную акваторию.

Сезонная изменчивость содержания растворенного Si и показателя ХПК

демонстрирует значимую отрицательную связь с солёностью, отражая доминирующую роль речного стока в контроле вариабельности этих показателей. Солёность обуславливает 61% изменчивости Si и 83% ХПК. Для Si вариации не связанные с солёностью обусловлены снижением его концентрации почти до нуля за счет потребления фитопланктоном в конце зимы. Для величины ХПК возможно увеличение весной и в начале лета в случае интенсификации продукции фитопланктона.

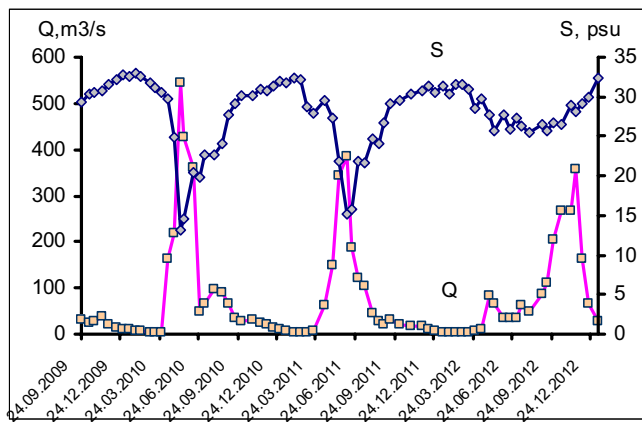


Рисунок 1. Сезонное изменение солёности прибрежных вод Амурского залива и расхода воды р. Раздольная за период, предшествующий дате отбора

Сезонное изменение нитратов характеризуется более сложной зависимостью от колебаний солёности и речного стока. Наряду с максимумами в конце весны (2010 и 2011 гг.) или в середине осени (2012 г.), обусловленными поступлением с суши, имеют место близкие по величине максимумы нитратов (до 9–12 μM) в конце марта – начале апреля, т.е. в период окончания ледостава и ещё минимального речного стока (рис. 2а). Наблюдающееся в это же время цветение фитопланктона с биомассой до 1.6–6.8 мг/л сырой массы, разложение которого способно обеспечить наблюдаемый уровень концентрации нитратов, позволяет предположить внутрисистемные процессы деструкции фитопланктона главной причиной ранневесенних пиков концентрации нитратов.

Для фосфатов не наблюдается значимой связи с величиной солёности. Повышенная концентрация растворенных форм фосфора наблюдается во второй половине осени–начале зимы (рис. 2б), в период разрушения сезонного пикноклина и интенсификации штормового перемешивания. При этом концентрация фосфатов достигала 1.2–1.7 μM , что близко к уровню в глубинных водах северо–западной части Японского моря [3]. Это позволяет

предположить доминирование сезонной адвекции морских вод как источника поступления фосфатов в прибрежные акватории. Во второй половине зимы концентрация фосфатов снижается за счет потребления фитопланктоном и продолжает оставаться пониженной весной, и незначительно увеличивается летом в результате ограниченного влияния речного стока.

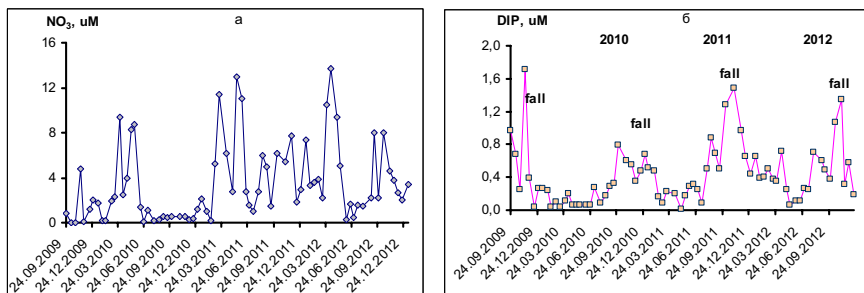


Рисунок 2. Сезонное изменение концентрации нитратов (а) и фосфатов (б) в прибрежных водах Амурского залива

Кроме сезонных, наблюдались значительные межгодовые вариации: летом 2011 и 2012 гг. средняя концентрация нитратов и фосфатов была значимо выше, чем в 2010 г., хотя речной сток был, напротив ниже. Наиболее логичным объяснением этого противоречия является различный уровень продукции фитопланктона. Суммарная биомасса фитопланктона, синтезированная в теплый период в 2010 г. была в 3.3 раза выше, чем в 2011 г., и в 4.4 раза больше, чем в 2012 г., т.е. масштаб поглощения N и P фитопланктоном за последние 3 года снижался. Вместе с тем, уровень концентрации растворенного кремния, который также активно потребляется диатомовым фитопланктоном, доминирующим в Японском море, снижался в теплый период от 2010 к 2011 и далее к 2012 гг. в соответствии с тенденцией изменения стока р. Раздольная. Это указывает на лимитирование первичной продукции в прибрежных водах и азотом, и фосфором.

Таким образом, сезонная изменчивость концентрации биогенных элементов (N, P, Si) и ХПК в прибрежных водах северо-западной части Японского моря определяется совместным влиянием стока р. Раздольная, адвекции морских вод и жизнедеятельности фитопланктона. Однако межгодовая изменчивость уровня концентрации фосфатов и нитратов в прибрежных водах контролируется межгодовыми различиями продукции фитопланктона. Для растворенного кремния и межгодовая изменчивость уровня концентрации напрямую определяется речным стоком. Роль речного

стока в контроле биомассы фитопланктона, синтезируемого в прибрежно-морских акваториях, требует дальнейшего анализа.

Характер сезонной изменчивости растворенных форм Cu и Ni в прибрежных водах северо-западной части Японского моря указывает на определяющую роль речного стока: их концентрации обратно пропорциональны солёности и прямо коррелируют друг с другом. Соответственно в весенне-летний период концентрация растворенных форм Cu и Ni значимо выше, чем зимой, при малом речном стоке. Межгодовая изменчивость средней концентрации растворенных форм Cu и Ni также подтверждает доминирование речного стока.

Концентрация растворенных форм Zn и Cd, напротив, демонстрирует положительную связь с солёностью и повышенный уровень в осенне-зимний период. Это указывает на доминирование поступления растворенных Zn и Cd в прибрежные воды при адвекции морских вод. В отличие от фосфатов, также поступающих с морскими водами, уловить влияние жизнедеятельности фитопланктона на сезонное изменение концентрации растворенных форм Zn и Cd не удастся.

Сезонное изменение концентрация растворенного Mn характеризуется максимумами летом и пониженным уровнем в холодное время года, однако значимой корреляции с солёностью и речным стоком не наблюдается. Наиболее вероятная причина сезонного увеличения концентрации растворенных форм Mn – внутрисистемные процессы мобилизации из донных отложений за счет активизации диагенетических процессов в летний период [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Statham P.J. Nutrients in estuaries // An overview and the potential impacts of climate change. *Science of the Total Environment*. 2011. doi:10.1016/j.scitotenv. 2011.09.088.
2. Rabalais N.N., Turner R.E., Diaz R.J., Justic D. Global change and eutrophication of coastal waters // *ICES J Mar Sci*. 2009. V. 66. P. 1528–1537.
3. Лучин В.А., Тихомирова Е.А., Круц А.А. Океанографический режим вод зал. Петра Великого (Японское море) // *Известия ТИНРО*. 2005. Т. 140. С. 130–169.
4. Yeats P.A., Sundby B. Bewers J.M. Manganese recycling in coastal waters // *Mar.Chem*. 1979. V. 8. P. 43–55.

Chemical composition of the coastal waters existing under river influence is very variable in space and time. Therefore the loss of information is possible at the traditional surveys on a network of stations only. The time series at the even single typical station can help to assess the master variables. The aim of this work is to study the influence of river runoff and phytoplankton production on the chemical composition of the coastal waters of Peter the Great Bay, northwestern part Sea of Japan, basing on the bi-monthly seasonal data for 2009–2012. The coincidence of river discharge maxima with salinity minima during springs and

summer shows the controlling influence of river runoff. The seasonal variability of COD, dissolved Si, Fe, Cu, and Ni was negatively linked with salinity reflecting the river runoff as a key factor. The seasonal variation of nitrates reflects the influence of river runoff and spring destruction of the phytoplankton biomass produced previously. For the phosphate, dissolved Zn and Cd the advection of marine waters is a major factor. Accordingly elevated levels of these components are observed during fall and winter. Dissolved Mn shows the maxima during the warm season but without link with salinity. The flux of dissolved Mn from the sediments is most probable reason of dissolved Mn seasonality. The seasonal variability of phytoplankton biomass in the Peter the Great Bay is much higher than water chemical composition. Elevated biomass of phytoplankton followed by a reduced concentration of N and P at the seasonal level, and inter-annual variation of phytoplankton production determines the inter-annual trend in concentration of N and P, but not Si which is controlled by river.

Emelyanov E.M.

(Atlantic Branch of P.P. Shirshov Institute of Oceanology RAS, Kaliningrad)

The biogenic components in the sediments of the Baltic Sea

Емельянов Е.М.

(Атлантическое отделение Института океанологии им. П. П. Ширшова РАН, г.

Калининград, e-mail: abio@atlas.baltnet.ru)

Биогенные компоненты в осадках Балтийского моря

According to very high interest to the shales gas in the World, it is interesting to investigate the recent analogs of old shales – recent carboniferous mud. The Baltic Sea Deeps and Black Sea are the most suitable for this reason. Author has investigated the concentration, distribution and origin in carboniferous mud of the Baltic Sea the organic carbon (C_{org}), nitrogen (N), biogenic opal (SiO_{2am}), carbonates ($CaCO_3$) and phosphorus (P). The maps of their distribution in the sea were compiled.

Organic carbon (C_{org}) and other biogenic components were investigated in the 1511 surficial bottom samples of the Baltic Sea. The carboniferous mud contain up to 13% of C_{org} , up to 1.33% N, up to 8.92% SiO_{2am} , up to 4–5% $CaCO_3$, up to 1.45% P, up to 4.91% Mn (in the mud strata – up to 29 of $MnCO_3$), up to 10% Fe. The real distribution of the C_{org} and other biogenic components in the sea depends on the depth and trough it on the content of the fraction <0.01 mm grain size. The content of C_{org} , N, SiO_{2am} (and other components and elements) are distributed in the bottom sediments – in the same way as a mud: the more pelitic fraction (<0.01 mm) in the sediments the more high content of the component. The carboniferous mud in the central parts of the deeps contain more than 3% of C_{org} , more than 0.50% of N, more than 2–3% of SiO_{2am} , more than 0.05% of P, less than 3% of $CaCO_3$. The carboniferous mud of the Curonian Lagoon (the depth 1–6 m) contain more than 3% of C_{org} , more than 20% $CaCO_3$, more than 3% of SiO_{2am} , 0.05–0.1% of P, 0.5–1.0 % N, less than 0.08% of Mn, less than 3% of Fe.

Very high concentrations of P (0.50–1.45%) (Fig.) in the sediments are originated due to anthropogenic activity on the shores.

Because the Baltic Sea is connected to the ocean, its waters have the layered structure with almost no vertical mixing between the layers. As a result the waters in the deep layers of the sea from time to time become anoxic, which means the appearance of hydrogen sulfide in deep waters. Occasional aeration and stagnation of near-bottom waters in the deeps result in the deposition of sapropelic and sapropel-like (carboniferous) mud.

There are four facies in the Baltic Sea with different composition of the carboniferous mud: 1) organic-rich mud of the Curonian Lagoon; 2) organic-rich mud of the Gulf of Finland; 3) organic-rich mud with low (common) contents of manganese (0.03–0.1% Mn); 4) organic and manganese-rich (1–5% Mn) mud. The mud of the first face – coarse shallow carbonate mud with heightened contents of arsenic (As) and cadmium (Cd) and low contents of ore elements and very low

content of Mn (0.03–0.07 %). The mud of the Gulf of Finland (second face) with normal (clark) contents of ore and minor elements and with very high content of P. The third sediment face is forming at the middle depths (90–190 m) of the Baltic Proper. This organic-rich mud contains the lowest concentration of the Mn and low contents of minor elements. This mud has the similar composition as the Jurassic–Cretaceous oil bearing argillites of the Bazhenov Formation (Western Siberia) [1] and as an oil bearing black shales [2]. The mud of the fourth (deepest) organic-rich mud (Central–Gotland Deep) is enriched by ore and minor elements. The fourth face mud is forming at the deepest part of the Central–Gotland Deep (190–248 m).

Occasionally increasing inflows of saline waters are responsible for the micro-laminated structure of the deep-sea mud. Thickness of micro-layers, or laminae varies between less than millimeter to 3–5 mm, changing from layer to layer. Micro-layers consist either of authigenic manganese carbonate (rhodochrosite) with the admixture of clay minerals, or of organic particles or diatom skeletons. The curdy-like mud in the deepest part of the Central–Gotland Deep is also differing from the shallower mud (100–180 m) in the way that it has elevated content of Fe, P, $\text{SiO}_{2\text{am}}$ and ore microelements and is similar to the oil-bearing Bazhenov Formation argillites of the Western Siberia, and also to the black the shales.

In addition to elevated biogenic components concentrations, the deepwater microlaminated mud of the Central–Gotland Deep is also characterized by its considerable enrichment with several minor elements such as Se, Mo, Cd, Cu, Zn, Pb, V, U, and Bi [3]. These elements are indicating the anoxic depositional environment. The sapropel mud from the Black Sea, another intracontinental basin, represents the closest analog of the deepwater carbonaceous mud of the Baltic Sea. Baltic Sea mud is identical or similar to the Black Sea carbonaceous mud by their concentrations of Co, Ag, As, Ba, Bi, Cd, Cr, Cs, Ga, Li, Sb, Sc, Tl and W. But Black Sea carbonaceous mud is enriched by five times in Mo and by two to three times in some other ore elements [3].

The chemical composition of these two seas is similar to the average composition of carbonaceous metalliferous shales. Such similarity between Baltic and Black seas indicates that these sediments of seas are recent analogs of metalliferous carbonaceous shales widespread in different age sedimentary sequences through all the continents and representing the main reserve of organic matter (and shale gas) in the sedimentary cover of the Earth.

Argillites in the Bazhenov Formation have just a slightly higher content of organic matter [1, 4], whereas in the Central–Gotland Deep (depths 180–249 m) the mud is noticeably richer in manganese. Like the mud of the Gotland Basin, the ancient Bazhenov Basin might have been also composed of two parts: shallower with some slight aeration in the near-bottom waters, and a deep water area with stronger stagnation. This second part, if this was the case, has not yet been discovered by geoscientists.

The study of the Baltic Sea mud composition and the processes of its deposition is an important challenge in geological oceanography.

The research was done according to RFBR grant 12-05-00617.

REFERENCES

1. Domanikites of the Siberia and their role in oil bearing. Novosibirsk: SNIGGIMS, 1982. 138 p.
2. Ketris M.P., Yudovich Y.E. Estimation of clarks for carbonaceous biolithes: word averages for trace element contents in black shales and coals // Intern. J. coal geol. 2009. V. 78. P. 135–148.
3. Baturin G.N., Emelyanov E.M. Minor elements in carbonaceous sediments of the Baltic Sea // Oceanology. 2012. V. 52. № 4. P. 505–512.
4. Gavshin V.M.; Zakharov V.A. Geochemistry of the Upper Jurassic–Cretaceous Bazhenov Formation, West Siberia // Economic geology. 1996. V. 91. P. 122–133.

В 1511 пробах верхнего слоя осадков Балтийского моря были изучены концентрации биогенных компонентов ($C_{орг}$, N, $SiO_{2ам}$, $CaCO_3$ и P), составлены карты их распределения. Состав углеродистых илов сопоставлен с составом доманикитов баженовской свиты юрских отложений Западной Сибири и средним составом черных сланцев. Углеродистые илы Балтики являются современными аналогами древних горючих сланцев.

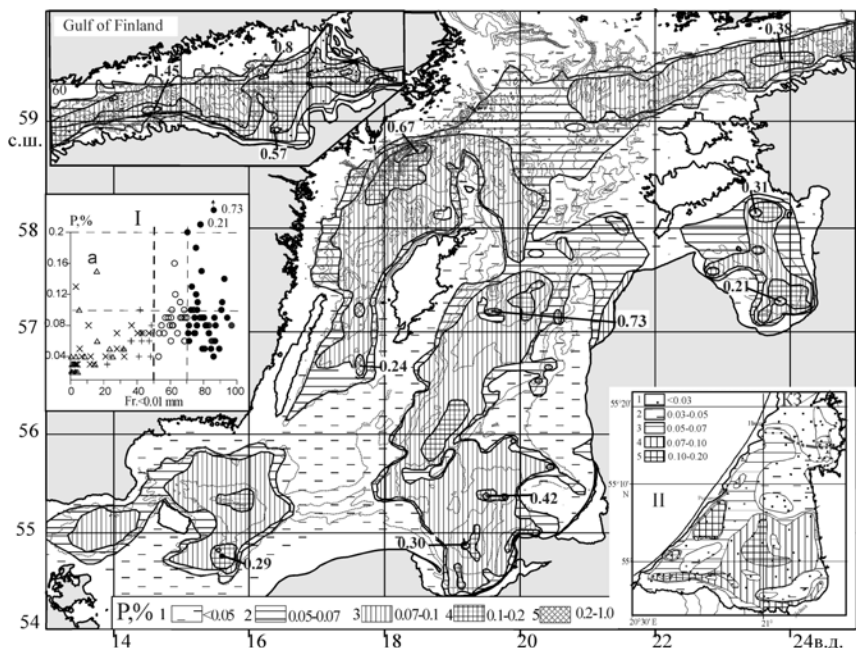


Fig. 1 Distribution of phosphorus (P%) in the surficial (0-5 cm) sediments of the Baltic Sea. Cut- in I: the content of P in the various granulometrical sediment types: ▲ - gravel; △ sand; X- coarse aleurite; + -fine-aleuritic mud; ○ - aleuro-pelitic mud; ● - pelitic mud. Cut in II: - distribution of P (in %) in the surficial sediments of the Curonian Lagoon. Compiled by Emelyanov E. M.

Sun X.X., Yang Z.S., Fan D.J.

(Key Laboratory of Submarine Geosciences and Prospecting Technology, College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao, China,
e-mail: xiaoxias@ouc.edu.cn)

The marine barite crystals with distinct dissolution features in the water column in the eastern equatorial Pacific and their possible formation mechanism

Marine barite particles are one of the most abundant and widely distributed biogenic particles in the world oceans. Formation, sinking, dissolution and preservation of the marine barites and related change of Ba concentration in the oceans are essential for understanding the biogeochemical process in the oceans [1–4]. The barite particles preserved in marine sediments are widely used as a proxy of paleo-productivity [5–7]. The morphology of barite (BaSO_4) crystals in the oceanic water column is related to their origin and the formation environment and formation processes, which depend largely on the saturation and composition of the solid solution–aqueous solution system in the water from which barite precipitates [3, 8, 9]. Studies of the morphology of suspended barite crystals in the oceanic water column could shed light on the biogeochemical processes of barite formation in seawater and the preservation of barite particle in seawater and marine sediments.

Suspended particulate matter samples were collected from the surface to near the ocean floor in the water column at five stations in the eastern equatorial Pacific in 2005 (Fig. 1). Barite crystals in the samples were identified, and their morphology and Sr content were studied by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry.

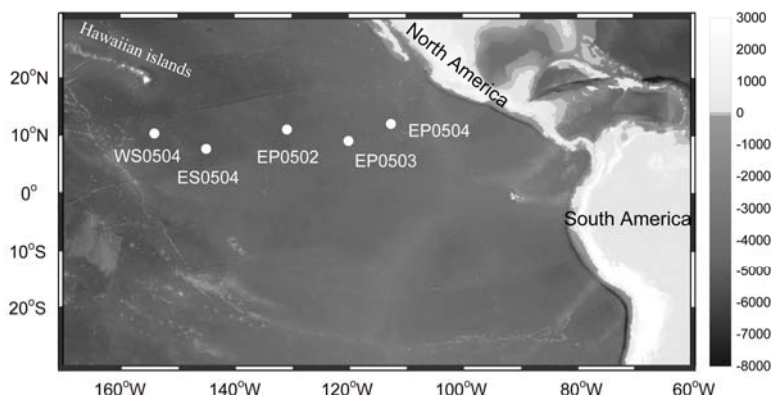


Figure 1. Location of the sampling stations (Regional bathymetry data are from <http://www.ngdc.noaa.gov/mgg/fliers/01mgg04.html>)

The morphology and particle sizes of 868 individual barite crystals were analyzed by SEM/EDS. Four morphological types of barite crystals were evident: 1) rhombic crystals (Fig. 2); 2) ovoid or round crystals (Fig. 3); 3) arrow-like crystals (Fig. 4); and 4) irregular crystals (Fig. 5). Barite morphological features exhibiting dissolution were found among all the different barite morphological types (Figs. 2, 3, 4, 5). The most notable characteristic of these dissolution features is that etching did not occur homogeneously but was distributed unevenly or only in certain parts of the crystals. The obvious examples are the inner etch pits and cavities in the middle part or in the center part pierced through the crystals. These features are likely related to heterogeneous strontium incorporation in the barite crystals.

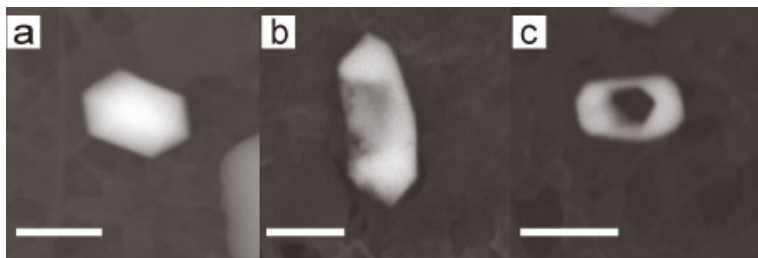


Figure 2. Rhombic barite crystals. Well-formed rhombic crystals (a), rhombic crystals with dissolution features on one side of the surface (b) and in the middle part of the crystal (c). Scale bar: 1 μm .

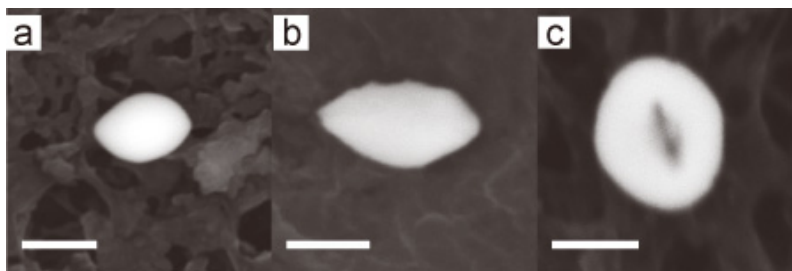


Figure 3. Ovoid or round barite crystals. Well-formed ovoid crystal (a), ovoid crystals with dissolution etch pits along the edges (b) and dissolution etch pits or cavity pierced through the middle of the crystal (c). Scale bar: 1 μm .

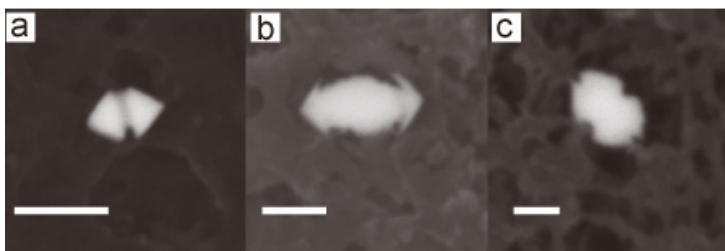


Figure 4. Arrow-like barite crystals. Short arrow-like crystal (a), long arrow-like crystal (b) and arrow-like crystals with etch pits on the arrow head (c). Scale bar: 1 μm .

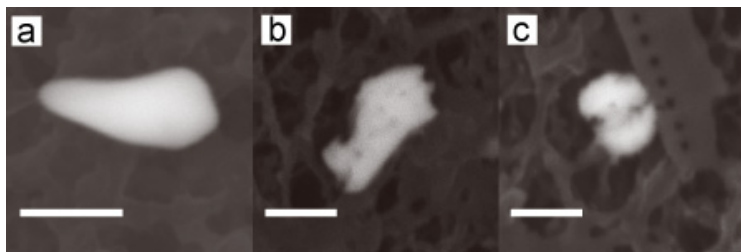


Figure 5. Irregular barite crystals. Well-formed irregular crystals (a), irregular crystals with dissolution features (b and c). Scale bar: 1 μm .

61% of the barite crystals studied contained detectable Sr. Heterogeneous distribution of Sr with Sr-rich parts in barite crystal was reported previously for laboratory studies [9, 10]. The Sr-rich core and Sr/Ba compositional change from the core to the rim in the barite crystals which were found by previous laboratory experiments are consistent well with the formation of the intensive dissolution inner cavities in the observed marine crystals. The preferential dissolution of the Sr-rich parts of the marine barite crystals can explain the formation of the various unique dissolution features that were observed in the marine barite crystals.

Acknowledgements. We thank the captain and the crew of the R/V Dayangyihao for the field sampling assistance.

Support for this research was provided by grants of China Ocean Mineral Resources R & D Association No. DYXM-115-02-1-13 and DYXM-115-01-3-04.

REFERENCES

1. Chow T.J., Goldberg E.D. On the marine geochemistry of barium // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1960. V. 20. P. 192–198.
2. Dehairs F., Chesselet R., Jedwab J. Discrete suspended particles of barite and the barium cycle in the open ocean // *Earth and Planetary Science Letters*. 1980. V. 49. P. 528–550.

3. Bertram M.A., Cowen J.P. Morphological and compositional evidence for biotic precipitation of marine barite // *Journal of Marine Research*. 1997. V. 55. P. 577–593.
4. Singh S.P., Singh S.K., Bhushan R. Internal cycling of dissolved barium in water column of the Bay of Bengal // *Marine Chemistry*. 2013. V. 154. P. 12–23.
5. Francois R., Honjo S., Manganini S.J. et al. Biogenic barium fluxes to the deep sea: Implications for paleoproductivity reconstruction // *Global Biogeochemical Cycles*. 1995. V. 9. P. 289–303.
6. Paytan A., Kastner M., Chavez F. Glacial to interglacial fluctuations in productivity in the equatorial Pacific as indicated by marine barite // *Science*. 1996. V. 274. P. 1355–1357.
7. Griffith E.M. and Paytan A. Barite in the ocean – occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications // *Sedimentology*. 2012. V. 59. P. 1817–1835.
8. Bishop J.K. The barite–opal–organic carbon association in oceanic particulate matter // *Nature*. 1988. V. 332. P. 341–343.
9. Sánchez–Pastor N., Pina C.M., Fernández–Díaz L. Relationships between crystal morphology and composition in the (Ba,Sr)SO₄–H₂O solid solution–aqueous solution system // *Chemical Geology*. 2006. V. 225. P. 266–277.
10. Prieto M., Putnis A., Fernandez–Díaz L. Crystallization of solid solution from aqueous solutions in a porous medium: zoning in (Ba,Sr)SO₄ // *Geological Magazine*. 1993. V. 130. P. 289–299.

Yakushev E.^{1,2}, Staalstrøm A.², Isachsen P.E.³

(¹Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow, Russia, ²Norwegian Institute for Water Research, Oslo, Norway, ³Norwegian Meteorological Institute, Oslo Norway)

Modeling of seasonal variability of mercury distribution in the Barents Sea

A 3-dimensional numerical model has been used to study processes influencing the fate of total mercury (Hg) in the Barents Sea. Processes include the transport and dispersion by ocean currents, boundary fluxes (i.e. atmospheric precipitation, rivers, oil platforms, ice connected processes) and partitioning with organic matter. A new biogeochemistry/pollutant module, “OxyDep/PolPar”, was developed and implemented into the Regional Ocean Modeling System (ROMS), a well-known primitive equation ocean model with free surface and a terrain-following vertical coordinate system. OxyDep was used for parameterization of processes of seasonal formation and decay of organic matter, and PolPar described partitioning of Hg with dissolved and particulate organic matter.

Calculations revealed the “biological pump”, the transport of Hg from the surface to the deep waters caused by the seasonal produced sinking organic matter. It leads to the Hg seasonal changes with maximum in the surface water in winter and minimum in summer. We also included processes connected with sea ice formation and melting. In winter, large regions of the Barents Sea are covered with ice and thus effectively isolated from the atmospheric precipitation. This should decrease the input of Hg, while in summer the melting ice should add this contaminant. Parameterization of the ice-related processes thus demonstrated that the seasonal cycle of the sea ice cover plays a major role. It was found that in regions covered with ice there can be higher concentrations of pollutants in summer than in winter which mask or enhance the influence of the “biological pump”. One effect of climate change is changes in the Arctic ice regime and hence, according to our findings, changes the fate of contaminants in this region. This issue should be considered in the future studies.

**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”***

Аксентов К.И.¹, Астахов А.С.¹, Шумилин Е.Н.²

(¹Тихоокеанский океанологический институт им. В.И.Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток, e-mail: aksentov@poi.dvo.ru; ²Междисциплинарный центр морских наук Национального Политехнического института Мексики, Ла-Пас, Южная Баха Калифорния, Мексика)

Потоки антропогенной ртути в донные осадки залива Петра Великого Японского моря

Aksentov K.I.¹, Astakhov A.S.¹, Shumilin E.N.²

(¹V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute FEB RAS, Vladivostok; ²Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas-Instituto Politécnico Nacional, La Paz, Baja California Sur, Mexico)

Fluxes of anthropogenic mercury in the bottom sediments of the Peter the Great Gulf of the Sea of Japan

Ртуть является одним из наиболее токсичных веществ, поступление которых в морские экосистемы резко увеличилось в связи с хозяйственной деятельностью человека. Основными источниками дополнительного поступления ртути являются сжигание ископаемого топлива и эмиссия из почв при вырубке лесов и сельскохозяйственном использовании земель. Специфической особенностью её геохимии является преобладающая миграция в газообразном состоянии как в земной коре, так и в атмосфере. Считается, что в водные бассейны и, соответственно, в их донные осадки ртуть поступает преимущественно из атмосферы. В донных осадках пресных водоемов доля атмосферной ртути может достигать 75% [1, 2], а в осадках океанов и морей до 90% [3]. Выявлена зависимость содержания ртути во льдах ледников и в донных осадках водоемов от содержания ртути в атмосфере [1, 4, 5].

Залив Петра Великого Японского моря является уникальным объектом с точки зрения возможности изучения накопления донными осадками водоема конечного стока поллютантов, поступающих с суши. Амурский и Уссурийский заливы в их северной части отличаются очень высокими скоростями осадконакопления, которые по данным свинцовоизотопного датирования достигают нескольких миллиметров в год [6, 7]. Подобные скорости осадконакопления следуют и из карты средних для голоцена скоростей осадконакопления, построенной по результатам радиоуглеродного датирования материала скважин и кернов и сейсмоакустического профилирования [8]. Установлены высокие содержания ртути в воздухе, морской воде, биологических объектах и донных осадках [6, 9–11], связанные с поступлением антропогенной ртути с прилегающих побережий, главным образом из города Владивостока. Имеются также и другие источники загрязнения, в том числе трансграничный атмосферный перенос ртути из густозаселенных районов Китая и Кореи [11, 12].

Целью данной работы является количественная оценка объемов избыточной (антропогенной) ртути, накопленной донными осадками залива Петра Великого за период промышленного освоения региона, и выявление причин временных вариаций потоков её в донные осадки.

Было изучено содержание ртути в серии колонок донных осадков длиной до 1.5 м, отобранных в 2005–2008 гг. [11]. По этим данным ранее была построена детальная карта распределения ртути в поверхностном слое донных осадков и выявлено наличие поверхностного слоя сильно загрязненного слоя, сформировавшегося за последние десятилетия [11]. Для нижележащих незагрязненных осадков было определено среднее фоновое содержание ртути 20 нг/г [11], хотя и имеются вариации в зависимости от типа осадков.

Для количественной оценки поступления ртути в донные осадки были рассчитаны скорости её аккумуляции в донных осадках. На основе карты скоростей седиментации для голоцена [8] скорости современного осадконакопления, определенные по ^{210}Pb , были экстраполированы на всю акваторию Амурского и Уссурийского заливов. В дальнейшем скорости осадконакопления умножались на содержание ртути и на плотность сухого осадка. Потоки ртути рассчитывались для двух временных интервалов: доиндустриальный период (до 1900 г.) и период интенсивного промышленного развития (1960–2010 гг.). В доиндустриальную эпоху скорости аккумуляции ртути составили 0–100 мкг/м² год, которые соответствуют общемировым значениям [13–17] и характеризуются природными процессами поступления ртути в акваторию. В период интенсивного промышленного освоения края скорости аккумуляции ртути возросли до 575 мкг/м² год (прибрежная акватория г. Владивосток). Начиная с 1960 г., средние скорости аккумуляции ртути в донных осадках увеличились в Амурском заливе в 3 раза, в Уссурийском заливе – в 2 раза. На основе скоростей аккумуляции ртути было рассчитано количество избыточной ртути, накопленной в донных осадках за период промышленного освоения. Практически на всей акватории Амурского и Уссурийского заливов в донных осадках присутствует "антропогенная" ртуть, вследствие этого увеличение общего содержания ртути в поверхностном слое донных осадков залива Петра Великого является результатом негативного воздействия на акваторию хозяйственной деятельности в современный период. Максимальное количество ртути накоплено в Амурском заливе в восточной его части. На большей части акватории Амурского и Уссурийского заливов количество ртути находится на уровне 0–5 мг/м². Основными источниками являются сточные воды г. Владивосток. Ко второму по значимости относится речной сток. К значимым источникам стоит отнести атмосферные выпадения, как от локальных, так и глобальных источников. Однако долю атмосферной ртути трудно оценить в связи с тем, что осаждение из атмосферы идет как

непосредственно на акваторию, так и на прилегающую территорию, с которой ртуть смывается в акваторию во время тайфунов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-05-31150 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гелетий В.Ф., Гапон А.Е., Калмычков Г.В. и др. Ртуть в поверхностных донных осадках озера Байкал // Геохимия. 2005. № 2. С. 220–226.
2. Cohen C., Artz R., Draxler R. et al. Modeling the atmospheric transport and deposition of mercury to the Great Lakes // Environmental Research. 2004. V. 95. № 3. P. 247–265.
3. Fitzgerald W.P., Mason R.P. The global mercury cycles: oceanic and anthropogenic aspects // Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances / Eds. W. Baeyens, O. Vasiliev, R. Ebinghaus. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. P. 85–108.
4. Schuster P.F., Krabbenhoft D.P., Naftz D.L. et al. Atmospheric mercury deposition during the last 270 years: a glacial ice core record of natural and anthropogenic sources // Environmental Science & Technology. 2002. V. 36. № 11. P. 2303–2310.
5. Фурсов В.З. Оценочные содержания ртути в атмосфере от кембрия до современной эпохи // Эколого-геохимические проблемы ртути / Отв. Ред. Э.К. Буренков, Е.П. Янин. М.: ИМГРЭ, 2000. С. 4–11.
6. Поляков Д.М., Вирцавс М., Козлова С.И. и др. Содержание ртути в компонентах экосистемы залива Петра Великого // Водные ресурсы. 1991. № 5. С. 101–108.
7. Hong G.H., Park S.K., Chung C.S. et al. Biogenic particulate matter accumulation in Peter the Great Bay, East Sea (Japan Sea) // The Journal of Korean Society of Oceanography. 1996. V. 31. № 3. P. 134–143.
8. Структура осадков и фации Японского моря // Ред. Ф.Р. Лихт, А.С. Астахов, А.И. Боцул и др. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1983. 286 с.
9. Tkalin A.V., Presley B.J., Boothe P.N. Spatial and temporal variations of trace metals in bottom sediments of Peter The Great Bay, The Sea of Japan // Environmental Pollution. 1996. V. 92. № 1. P. 73–78.
10. Иванов М.В., Аксентов К.И., Астахов А.С. Распределение ртути в донных осадках Дальневосточный морей // Дальневосточные моря России. М.: Наука, 2007. Кн. 3. С. 461–481.
11. Аксентов К.И., Астахов А.С. Антропогенное загрязнение ртутью донных осадков залива Петра Великого // Вестник ДВО РАН. 2009. № 4. С. 115–121.
12. Dastoor A.P., Larocque Y. Global circulation of atmospheric mercury: a modeling study // Atmospheric Environment. 2004. V. 38. № 1. P. 147–161.
13. Удачин В.Н., Дерягин В.В., Китагава Р., Аминов П.Г. Изотопная геохимия донных отложений озер Южного Урала для оценки масштабов горнопромышленного техногенеза // Вестник Тюменского государственного университета. 2009. № 3. С. 144–149.
14. Covelli S., Fontolan G., Faganeli J., Ogrinc N. Anthropogenic markers in the Holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea) // Marine Geology. 2006. V. 230. № 1–2. P. 29–51.
15. Outridge P.M., Rausch N., Percival J.B. et al. Comparison of mercury and zinc profiles in peat and lake sediment archives with historical changes in emissions from the

Flin Flon metal smelter, Manitoba, Canada // *Science of the Total Environment*. 2011. № 409. P. 548–563.

16. Ridley W.I., Stetson S.I. A review of isotopic composition as an indicator of the natural and anthropogenic behavior of mercury // *Applied Geochemistry*. 2006. № 21. P. 1889–1890.

17. Sanders C.J., Santos I.R., Silva-Filho E.V., Patchineelam S.R. Mercury flux to estuarine sediments, derived from Pb-210 and Cs-137 geochronologies (Guaratuba Bay, Brazil) // *Marine Pollution Bulletin*. V. 52. № 9. P. 1085–1089.

A quantitative estimation of the accumulated mercury in the bottom sediments of the Peter the Great Gulf in the last hundred years and retrospectively was studied the dynamics of its flow. The sharp increase in its fluxes is observed during the period of intensive industrial development of southern Primorye. Maximum quantities of mercury accumulated in sediments near the city of Vladivostok.

Бадюков Д.Д.

(Географический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, danilab49@mail.ru)

Берега Белого моря и Новой Земли глазами русских поморов

Badyukov D.D.

(M.V. Lomonosov Moscow State University, faculty of geography, Moscow)

Coasts of the White Sea and Novaya Zemlya as them Russian pomors saw

Заселение побережий Европейского Севера имеет длительную историю. Еще 6–7 тыс. лет назад здесь появились первые люди, что было связано с началом климатического оптимума голоцена и окончательным освобождением этих территорий от покровного ледника. Первыми мореплавателями, ходившими вдоль берегов Кольского полуострова и заходившими в Белое море, по-видимому, были скандинавы. Однако регулярное мореплавание на Русском Севере началось позже, с приходом на берега Белого моря и Кольского полуострова новгородцев, то есть не ранее IX века н.э. Основным занятием русского поморского населения стали промысел морского зверя и рыболовство. Именно это дало толчок развитию мореходного искусства и судостроения. Имея большой опыт плавания по крупным озерам, новгородцы быстро освоились в Белом море. Плавая в прибрежных водах, поморы ориентировались главным образом по местным приметам, что обеспечивало относительную безопасность мореплавания. Знаниями, полученными в плаваниях, моряки делились друг с другом, и к XIII веку появилось что-то вроде устных лоций. В результате обобщения всех имеющихся сведений о Белом море возникла его рукописная лоция, получившая название «Расписание мореходства». Надо сказать, что эта книга не была чем-то законченным и любой мореход мог и даже должен был вносить в нее необходимые записи и изменения, сообразуясь с заповедью «Пишем, что видим, чего не видим – того не пишем». Поэтому существует много списков этой лоции под разными названиями. Некоторые из них были опубликованы в XIX–XX вв. Значительное место в этой лоции составляли описания берегов Белого моря. Понятно, что эти описания мало чем напоминали современные научные описания морских берегов. Надо сказать, что и в современных лоциях мы не найдем научной типологии берегов, анализа их морфологии и динамики. Это вполне объяснимо, так как моряка в первую очередь интересуют внешние признаки берега, по которым он может сориентироваться. В связи с этим представляет интерес вопрос о том, что увидели первые поморы, подошедшие к берегам Новой Земли, только ли лежбища морского зверя вели их к этим берегам или что-то еще, почему у берегов архипелага они ходили столь уверенно, редко терпя крушения.

Начало русских плаваний к Новой Земле, по-видимому, относится к XIII веку [1]. Появление поморов на архипелаге связано с их постепенным расселением к востоку от Белого моря и поиском новых промысловых районов, богатых, в первую очередь, морским зверем. Надо сказать, что и в настоящее время береговые экосистемы Новой Земли достаточно разнообразны, хотя почти исчезнувшая популяция моржей стала восстанавливаться только после запрета на его добычу в 1956 г.

Несомненно, в прошлом разнообразие экосистем архипелага было более высоким. Значительную роль в функционировании береговых экосистем играют морские колониальные птицы. Заселение колониальными птицами скал и поступление в прибрежные воды экскрементов резко обогащает их биогенными веществами и приводит к повышению плодородия прибрежных вод. Принципиальная схема структуры прибрежно-морской экосистемы вблизи птичьего базара показана на рис. [2]. Известно, что существенную роль в рационе промышленников играли и яйца птиц, а гагачий пух собирался как ценное сырье, хотя это и был попутный промысел.

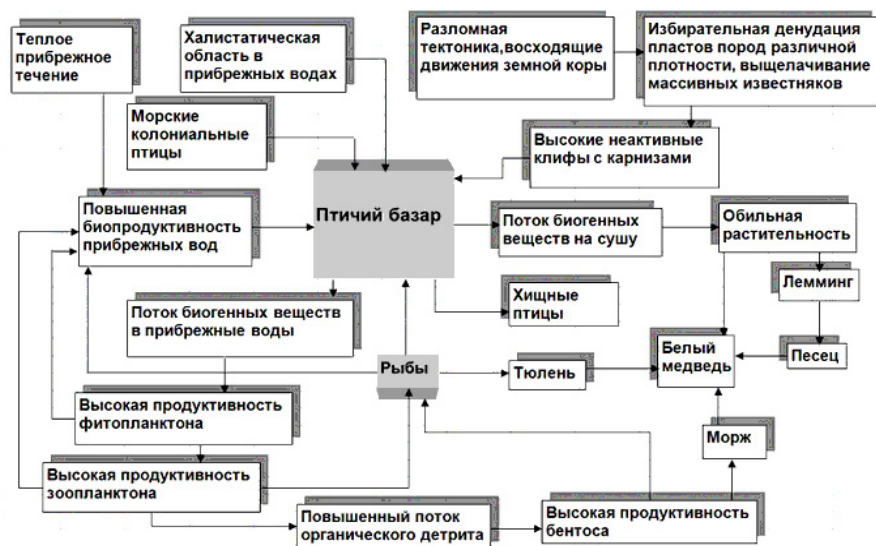


Рисунок. Структура береговой геосистемы вблизи птичьего базара на Новой Земле

Можно достаточно уверенно утверждать, что свое открытие Новой Земли поморы начали с юга архипелага. Опытные мореплаватели, хорошо знавшие берега Белого моря, подойдя к южной оконечности Южного острова, увидели берега, облик которых не мог не напомнить им Кандалакшские, Кемские или Поморские шхеры. Масса островов,

разбросанных вдоль сильно изрезанного матерого берега с узкими заливами, далеко вдающимися в него, все это, несомненно, было знакомо мореплавателям. Южное побережье Новой Земли является наиболее сложно расчлененным побережьем архипелага. Многочисленные узкие и длинные губы, большое количество островов всевозможных размеров создают причудливую картину очертаний береговой линии. Стрендфлет, широко развитый на островах и полуостровах, распространяется также и вглубь Южного острова на несколько десятков километров, где он плавно переходит в холмистую равнину с господствующими высотами 100–150 м (отдельные возвышенности до 200–250 м), занимающую всю южную часть острова. Береговая линия здесь под острым углом сечет геологические структуры, имеющие северо-западное простирание. Склоны прибрежных гряд-полуостровов, обращенные к морю, террасированы.

Большая часть берегов носит абразионный характер. Высота клифов меняется от 1–2 м на пониженных участках берега до 10–15 м на мысах, являющихся продолжением в море гряд суши. Часть клифов, особенно низких, являются отмершими, перекрытыми осыпями и делювиально-солифлюкционными шлейфами. Южное побережье относительно богато аккумулятивными формами. Правда, их разнообразие невелико и, в основном, сводится к примкнувшим и замыкающим формам. К первым относятся аккумулятивные террасы (пляжи), формы заполнения входящего угла, аккумулятивные выступы, а ко вторым – пересыпи и томболо. Все аккумулятивные формы весьма миниатюрны (несколько сотен метров длиной и первые десятки метров шириной), сложены грубообломочным материалом местных пород. Преобладает материал средней окатанности, сортированность его невысокая – в строении аккумулятивных форм участвует материал от крупнозернистого песка и гравия до крупных валунов. В прикорневых частях замыкающих форм и кое-где на примкнувших отмечаются уступы размыва, свидетельствующие о некотором дефиците наносов в береговой зоне. По-видимому, на начальных этапах развития аккумулятивных форм их питание, в основном, осуществлялось за счет поперечного перемещения наносов. Продольное перемещение обломочного материала от абрадируемых мысов носит подчиненный характер [3].

Однако, при некоторой внешней похожести, шхеры Белого моря и сильно расчлененные берега юга архипелага обязаны своим происхождением совершенно различным берегоформирующим факторам и относятся к различным типам берегов. В западной части Белого моря, в районе развития кристаллических пород, появление сильно расчлененного берега связано с наличием большого количества разломов и деятельности ледника. Ослабленные разломами зоны подвергались ледниковой эскарпации и интенсивно расчленялись. После подъема уровня моря понижения рельефа были затоплены, а выступы фундамента и останцы остались над

уровнем моря. Сформировался фиардово-шхерный тип берега. Южная же часть Новой Земли была свободна от ледника, и расчленение суши происходило, в основном, за счет дифференцированных тектонических движений и эрозионно-денудационных процессов. Более того, это расчленение происходило в строгом согласии с простиранием геологических структур, имеющим здесь субмеридиональную ориентировку. В результате, после подъема уровня моря на крайнем юге архипелага сформировался риасовый тип берега, а на юго-западе – берег, по характеру близкий к далматинскому типу, связанный с денудационно-тектоническим расчленением и простиранием геологических структур параллельно береговой линии, от м. Кусов Нос до м. Южный Гусиный Нос.

Несмотря на такую разницу, условия плавания в шхерах Белого моря и риасах Новой Земли похожи – между островами существуют достаточно глубокие для прохождения судов с небольшой осадкой проливы. В то же время, близко расположенные острова могут соединяться низкими аккумулятивными переями, представляющими опасность для мореплавания и в этом случае лишь опытные мореходы могут избежать беды.

Освоение поморами Новой Земли происходило с юга на север, причем вначале осваивалось западное побережье. Несомненно, поморам был знаком облик террасированного побережья, так как серии морских террас хорошо развиты в пределах Терского и Кандакшского берегов, где побережье и в настоящее время испытывает подъем. Кроме того, западный берег Южного острова имеет явное сходство с Канинским берегом Белого моря, где также развиты цокольные морские террасы на высотах до 60-80 м. Здесь почти на всем протяжении берег абразионный выровненный и выработан в метаморфических сланцах палеозоя. Похожий тип берега отмечается на отдельных участках побережья Южного острова.

В тех местах побережья Новой Земли, где к морю выходят толщи рыхлых отложений, развит оползневой (солифлюкционный) тип берега. Аналогичные берега отмечаются и на Белом море, на Канинском берегу. Совершенно отсутствуют на Новой Земле низменные аккумулятивные берега, хорошо развитые на Белом море в вершинах Онежского и Двинского заливов.

Широко развиты на Новой Земле фиорды, отличающиеся от фиардов тем, что располагаются в пределах горных стран. На побережье Белого моря фиорды отсутствуют, так как в тектоническом и геологическом отношении суша, окружающая Белое море, коренным образом отличается от Новой Земли.

Большое значение для развития берегов Белого моря имеют приливные колебания его уровня. Не меньшее значение они имеют и для прибрежной навигации. Амплитуда приливов изменяется от 1 м в Бассейне до 10 м в Мезенской губе. При этом возникают достаточно мощные течения.

Приливные колебания уровня в сочетании с волновым воздействием приводят к формированию в подводной части береговой зоны бенчей – современных абразионных террас. У побережий Новой Земли амплитуда приливных колебаний не превышает 1 м, в большинстве случаев составляя 0.6 м. Однако и здесь достаточно широко развиты бенчи, включая и поднятые. В этом случае развитие бенчей связано с общим, достаточно интенсивным подъемом архипелага.

В целом, можно считать, что, несмотря на различие берегоформирующих факторов на, в общем-то, различные типы берегов, чисто внешне можно говорить и о некотором сходстве между берегами Белого моря и Новой Земли. И это наверняка было подмечено поморами, впервые пришедшими к Новой Земле, что, вне всякого сомнения, облегчало им прибрежные плаванья в водах архипелага.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Визе В.Ю. Моря Советской Арктики. М., 1948.
2. Бадюков Д.Д. Птичьи базары как компонент прибрежно-морской экосистемы Новой Земли // Территориальные системы природопользования. Анализ и синтез. М.: МГУ, геогр. ф-т, 2001.
3. Бадюков Д.Д. Берега Новой Земли // Новая земля. М.: Изд-во «Европейские издания», 2009.

The White Sea since ancient times was mastered by Russian pomors. Knowledge about the coastlines contributed to the safety of navigation. The southern coast of Novaya Zemlya has similar features, despite the difference in the geological structure and origin. Therefore pomors confidently sailed along these coasts.

Бурнашов Е.М.

(Государственное казенное учреждение Калининградской области
«Балтберегозащита», г. Светлогорск, e-mail: burnashov_neo@mail.ru)

Оценка геоэкологического состояния морского побережья Калининградской области

Burnashov E.M.

(State Governmental institutions of Kaliningrad Region "Baltcoastprotection",
Svetlogorsk)

Assessment of geoecological conditions of the Kaliningrad region seacoast

В 90-х годах XX века в связи с увеличением антропогенной нагрузки, гидротехнического строительства, добычи полезных ископаемых в прибрежной зоне, рыболовства, а также развития рекреации и туризма появилась необходимость более пристального изучения всех составляющих экосистемы береговой зоны под влиянием, природных и антропогенных факторов с точки зрения геоэкологии.

На формирование береговой зоны влияет множество природных и антропогенных факторов, которые зачастую действуют в комплексе [1]. Для определения геоэкологического состояния берега – как геосистемы, необходимо рассматривать не только комплекс берегоформирующих процессов, но взаимодействие их между собой [2].

Для каждого участка берега имеются свои основные берегоформирующие факторы, определяющие его геоэкологическое состояние. В результате взаимодействия берегоформирующих процессов происходят потери ценных береговых территорий, сохранение целостности берега или его накопление в виде широких пляжей и авандюнов.

Берегоформирующие факторы характеризуются индикаторными показателями, которые можно измерить и привести к количественным и качественным значениям. Системный анализ основан на совокупности ряда индикаторных показателей и показывает степень воздействия факторов на геоэкологическое состояние морского берега. Современная динамика берега является результирующим показателем воздействия всех пространственно временных берегоформирующих факторов.

С понятием устойчивости берегов тесно связано понятие их экологической безопасности. Экологическая безопасность – это устойчивое состояние окружающей среды, обеспечивающее возможность улучшения качества жизни людей, защищенность от природных и техногенных катастроф, возможность стабильного прогресса общества и государства [3].

Устойчивость берегов напрямую выражается в их среднегодовой динамике. Если динамика берега положительная или нулевая, то берег считается устойчивым. Если динамика берега отрицательная, то в

зависимости от темпов отступления берег считается: среднеустойчивым, слабоустойчивым, не устойчивым и крайне не устойчивым (табл.).

Таблица. Классификация морских берегов по геоэкологическому состоянию [4]

Среднегодовое значение динамики берега, м.	Геоэкологическое состояние берега
от 0 м и более	Устойчивое
от -0,5 м до 0 м	Среднеустойчивое
от -1 м до -0,5 м	Слабоустойчивое
от -2 м до -1 м	Неустойчивое
менее -2 м	Крайне неустойчивое

Даная классификация разработана на примере морского побережья Калининградской области, но также может быть применима на берегах юго-восточной Балтики. Применение единой классификации в дальнейшем позволит точнее, проще и быстрее расставлять приоритеты к различным участкам берега и применять меры по улучшению их геоэкологического состояния. Чем менее устойчив участок, тем больше внимания ему должно быть оказано для повышения его устойчивости.

Калининградское побережье Балтики на протяжении последних 10 лет подвергалось значительным изменениям, как со стороны природного, так и антропогенного влияния. Самым интенсивным и разрушающим современным природным фактором является штормовая активность [5]. Чем чаще наблюдается повторяемость штормов, тем быстрее берег разрушается и отступает из-за абразии или размыва. Особое внимание нужно уделить роли берегозащитных сооружений, которые способствуют сохранению коренного берега, замедлению темпов его отступления и тем самым – улучшению его геоэкологического состояния. Однако расположенные вдоль основания абразионных уступов берегозащитные сооружения вызывают дефицит наносов, что приводит к размыву пляжей и прибрежной части подводного берегового склона.

По отношению ко всей протяженности морской береговой линии Калининградской области современная степень благоприятного воздействия совокупных антропогенных факторов составляет около 15%, а негативного воздействия – всего 5%. Совокупность природных факторов оказывающих благоприятное воздействие на геоэкологическое состояние оценивается в 20%, а негативное воздействие около 60%. Данное соотношение подтверждается отрицательной динамикой морского берега Калининградской области.

В результате комплексного действия факторов разные морфодинамические участки морского берега имеют соответствующее им геоэкологическое состояние (рис. 1).



Условные обозначения :

Современное геоэкологическое состояние :	
	- Устойчивое
	- Среднеустойчивое
	- Слабоустойчивое
	- Неустойчивое
	- Крайне неустойчивое
	- населенные пункты
	- границы геоморфологических объектов
	- водотоки
	- государственная граница

Рисунок 1 – Укрупненное деление морфодинамических участков берега по геоэкологическому состоянию

Большую часть (по протяженности) представляют берега со среднеустойчивым состоянием (40%) (рис. 2. А). При этом наибольшие потери приморских территорий за последние 10 лет наблюдаются на

участках с крайне неустойчивым состоянием. На 14% крайне неустойчивого берега за 10 лет пришлось больше половины (53,7%) всех общих потерь береговых территорий (рис. 2. Б).

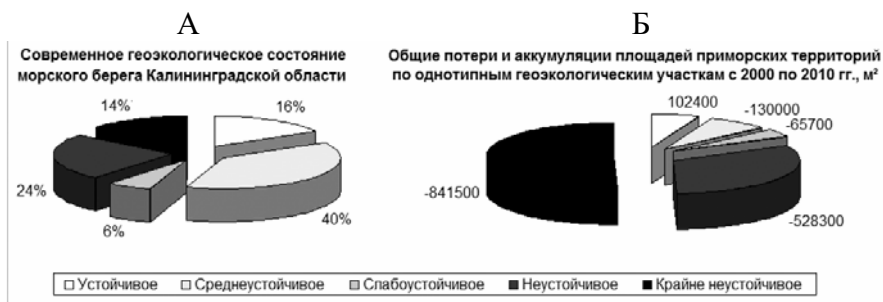


Рисунок 2. Диаграммы современного распределения морского побережья Калининградской области по геоэкологическому состоянию (А) и распределения общих потерь и аккумуляции площадей береговых территорий по однотипным геоэкологическим участкам (Б)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябкова О.И. О влиянии природных и техногенных факторов на устойчивость берегов Балтийского моря // Вестник Российского государственного университета им. И. Канта. Вып. 1: Сер. Естественные науки. Калининград: Изд-во РГУ им. И. Канта, 2007. С. 44–50.
2. Айбулатов Н.А. Концептуальные основы геоэкологии прибрежной зоны морей и океанов // Прибрежная зона моря: морфолитодинамика и геоэкология: Материалы конф. / Отв. Ред. Проф. В.В. Орленок. Калининград: Изд-во КГУ, 2004. С. 196–199.
3. Федоров М.П., Шилин М.Б. Прибрежные природно-технические системы: принципы формирования, устойчивость, экологическая безопасность // Основные концепции современного берегопользования. СПб.: изд. РГМУ, 2009. Т. II. С. 8–44.
4. Бурнашов Е.М. Современная динамика и геоэкологическое состояние морского берега калининградской области. Дисс. канд. геогр. наук. КГТУ, Барнаул, 2011, 205 с.
5. Зенкович В. П. Основы учения о развитии морских берегов. М.: Изд-во АН СССР, 1962.

Geoeological conditions of the Kaliningrad region seacoast were estimated. According to the classification of coastal areas by geoeological conditions the Kaliningrad region seacoast demonstrates a weak stability under the influence of joint natural and anthropogenic factors.

**Верхозина Е.В.¹, Верхозина В.А.², Гончар Д.А.³,
Дедков В.С.³, Дегтярев С.Х.³, Чернухин В.А.³**

⁽¹⁾Институт земной коры СО РАН, Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет, e-mail: verhel@crust.irk.ru; ⁽²⁾Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск; Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет, e-mail: verhval@igc.irk.ru; ⁽³⁾ООО «СибЭнзим», г. Новосибирск)

Оценка качества воды озера Байкал на ранних стадиях антропогенного влияния

**Verkhosina E.V.¹, Verkhosina V.A.², Gonchar D.A.³,
Dedkov V.S.³, Degtyarev S.H.³, Chernukhin V.A.³**

⁽¹⁾Institute of the Earth's Crust of Siberian Branch of RAS, Irkutsk, National Research Irkutsk State Technical University; ⁽²⁾Institution of the Geochemistry Science A.P. Vinogradov of Siberian Branch of RAS, Irkutsk; National Research Irkutsk State Technical University; ⁽³⁾ООО "SibEnzym", Novosibirsk)

Assessment of water quality of Lake Baikal in the early stages of anthropogenic influence

Многие исследователи всего мира давно пытаются решить эту проблему – найти способ выявления влияния человека на экосистемы, в частности, на водные объекты. Поиск новых подходов и методов влияния антропогенного фактора на водные экосистемы является одной из важных задач. Научные исследования, проводимые ранее на Байкале и относящиеся к поиску антропогенных влияний на экосистему озера, касались количественных и качественных характеристик различных гидробионтов, в том числе и микроорганизмов. Рассматривалось, в основном, количественное распределение микроорганизмов в водной толще и грунтах озера. До сих пор, не обсуждалось изменение ферментной системы бактерий. Изучение условий биосинтеза ферментов в природных условиях и влияние антропогенного фактора является актуальным в экологических задачах.

В данной работе, мы исследовали изменение ферментов эндонуклеаз рестрикции (рестриктаз) у штаммов микроорганизмов, выделенных из чистых фоновых районов озера Байкал (пелагиаль, керны донных отложений) и из районов антропогенного влияния (район п. Листвянка, г. Байкальск).

Встречаемость тех или иных ферментов эндонуклеаз рестрикции (ЭР) в природных источниках является одним из важнейших параметров, характеризующих экологические особенности популяций бактерий, но сам по себе вопрос распределения тех или иных ЭР, в том числе и в зависимости от выявляемых групп таксонов бактерий является очень слабо изученным.

Изучение спектра ферментов рестрикции в бактериальных штаммах, выявленных из проб воды прибрежной зоны озера Байкал, позволило

выявить наличие уникальных (*Fan I* и *Aca I*, *Sse91*), а также весьма редких, нетипичных для водных экосистем ферментов (*Bsi I*, *Cci NI*). В зонах антропогенного влияния обнаружены штаммы-продуценты абсолютно нового и ряда уникальных ферментов рестрикции. Так, например, штамм бактерий *Flavobacterium aquatil*- продуцент рестриктазы *Fan I* был выделен из воды оз. Байкал в районе п. Листвянка. В районе истока Ангары выявлен штамм бактерии *Curtobacterium citrium*, продуцент *Cci NI*, который является изошизомером *Not I*. Штамм бактерии *Acinetobacter calcoaceticus*-продуцент рестриктазы *Aca I* был выявлен в районе г. Байкальска. Продуцент *Bacillus sphaericus* эндонуклеазы рестрикции *Bsi I*, который является новым ферментом среди рестриктаз, был выделен из этого же района [1–3]. В штаммах бактерий, выделенных из пелагиали озера и кернов донных осадков, ЭР в бактериях не обнаруживаются.

Более поздние исследования (2005–2011 гг.) подтвердили, что ферменты ЭР обнаруживаются в микроорганизмах, выделенных из проб воды в прибрежных районах (п. Листвянка и г. Байкальска), испытывающих антропогенное влияние: туризм, хозяйственно-бытовые стоки от гостиниц и дачных поселков, а также промышленные сбросы. Полученные результаты встречаемости ферментов эндонуклеаз рестрикции, обнаруженные в штаммах бактерий, выделенных из проб воды оз. Байкал в районах, испытывающих антропогенное влияние за этот период составляют: *HaeIII* и *XhoI*, *Clal* от 9 до 14%, частота встречаемости остальных обнаруженных рестриктаз составляет от 4 до 7%.

Полученные результаты дают основания полагать, что в прибрежной части оз. Байкал, находящейся под антропогенным влиянием, могут появляться мутантные штаммы бактерий с неизвестными ранее рестриктазами. Часть штаммов- продуцентов, выделенные из экосистемы оз. Байкал, технологичны и используются для получения ферментов в генно-инженерных работах. Рестриктазы *Aca I*, *Bsi I*, *Fan I*- производятся в НПО "Вектор" и ООО «СибЭнзим».

Таким образом, проведение этих исследований позволяют комплексно подойти к решению проблемы. Сравнение состава бактерий по наличию или отсутствию ферментов ЭР (рестриктаз) позволяет оценить изменение структуры бактериального компонента экосистемы и дает качественную индикацию на влияние антропогенного загрязнения. Возможно, что эта работа поможет решить проблему надежности индикации качества воды на ранней стадии влияния, что даст возможность прогноза дальнейшего развития опасных антропогенных воздействий на водные экосистемы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дедков В.С., Репин В.Е., Речкунова Н.И. и др. Выявление штаммов-продуцентов эндонуклеаз рестрикции среди водных микроорганизмов озера Байкал

// Изв. Сиб. Отд. АН СССР. Сер. "Биологич. науки". 1990. № 1. С. 35–37.

2. Гончар Д.А., Дедков В.С., Верховина В.А. Эндонуклеаза рестрикции Sse91 из штамма *Sporosarcina* sp. 9D узнает последовательность 5'-AATT-3' // Молекулярная генетика. 1998. № 1. С. 32–34.

3. Верховина В.А., Верховина Е.В., Гончар Д.А., Дедков В.С., Дегтярев С.Х., Куснер Ю. С. Микроорганизмы озер Байкал и Ньяса как индикаторы антропогенного влияния и перспектива их использования в биотехнологии // Прикладная биохимия и микробиология. 2004. Т. 40. № 4. С. 455–459.

The attention to the area of water samples in the lake Baikal ecosystem. The results indicate to presence of ER enzymes in strains of bacteria isolated from water samples in anthropogenic areas. It is possible that this work will help to solve the problem of reliability indication of human influence in the early stages.

Гиппиус Ф.Н., Архипкин В.С., Суркова Г.В.

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва,
e-mail: fedor.gippius@gmail.com)

Оценка экстремальных характеристик волнения на Черном море

Gippius F.N., Arkhipkin V.S., Surkova G.V.

(Lomonosov Moscow State University, Moscow)

Assessment of extreme wave parameters on the Black Sea

В последнее время опубликовано большое количество работ, посвященных исследованию ветрового волнения в Черном море. Некоторые из этих публикаций (например [1–2]) являются атласно-справочными изданиями и посвящены исследованию ветро-волнового климата Черного моря и его экстремальным проявлениям. Режимным характеристикам волнения на Черном и Азовском морях посвящены работы [3–4]. Другие материалы в большинстве своём имеют более узкую направленность. Так, можно привести примеры публикаций, посвященных моделированию волнения во время редких штормов [5], на отдельных участках акватории моря [6], а также совместному моделированию волнения и поверхностных течений [7]. Актуальным направлением исследований является верификация и калибровка моделей с использованием натурных измерений (например, [8]).

Основной целью данной работы является предварительное определение режима штормового волнения на акватории Черного моря, типичного для второй половины XX и начала XXI веков, а также выявление трендов в его многолетней изменчивости.

Расчет волнения выполнялся с помощью спектральной волновой модели SWAN [9, 10]. Вынуждающей силой волновых колебаний является ветровое напряжение, определяемое на основе данных о компонентах скорости ветра на высоте 10 м над уровнем моря. Эти сведения с дискретностью 6 часов за период с 1948 по 2010 гг. получены из данных реанализа NCEP/NCAR [11]. Данный реанализ использовался из-за того, что он покрывает более длительный временной интервал по сравнению с большинством других аналогов. Для создания цифровой модели рельефа дна и контуров берегов моря была использована навигационная карта масштаба 1:2500000. В результате создана прямоугольная расчетная сетка с пространственным разрешением 5 км.

Вычисления велись непрерывно для каждого из годов. При этом для каждого года создавался файл «горячего старта», представляющий собой расчет картины волнения, основанный на полях ветра за три последних дня предыдущего года. Дискретность вычислений составляет 30 минут. В каждый из расчетных сроков в узлах сетки производится определение

значительной высоты волны, направления её распространения, её периода и средней длины, высоты зыби; также определяется количество и перенос волновой энергии. Для краткости далее будет рассматриваться лишь значительная высота волны как наиболее часто используемая характеристика волнения.

Черное море относится к относительно спокойным районам Мирового океана; средняя величина значительной высоты волны по расчетным данным здесь не превышает 0.7 м. Тем не менее, в пространственном распределении волнения есть свои закономерности. Область с наиболее выраженным волнением находится в центральной части моря западнее Крыма. Средние значительные высоты волн закономерно уменьшаются по мере приближения к берегу, при этом градиент волнения ярче выражен у западного берега, чем при движении в сторону противоположного восточного берега.

Карта распределения максимальных значений высот волн за период вычислений представлена на рисунке. На ней определяются два района моря с наиболее развитым штормовым волнением – юго-западная и северо-восточная части моря. Максимальные высоты волн здесь превышают 6.5 м. Наличие этих двух районов максимального волнения можно объяснить так. При сопоставлении полей атмосферного давления и ветра во время штормов и вызываемого при этом волнения было установлено, что для акватории Черного моря характерными являются два типа штормовых синоптических ситуаций. В первом ложбины средиземноморских циклонов с центрами на востоке Средиземного моря и над Малой Азией выходят на Черное море, где формируется локальный центр пониженного давления. Дальнейшее смещение циклонов на север блокируется зоной высокого давления над Европейской территорией России и Восточной Европой. В этом случае над Черным морем преобладают северо-восточные, восточные, юго-восточные ветры. В отдельных случаях формирование локального минимума давления и его перемещение над Черным морем усложняет картину направления ветра. Второй, более редкий тип барической обстановки характеризуется смещением подвижного циклона с севера Европы в юго-восточном направлении («ныряющий» циклон) или быстрым распространением ложбины на юг от Скандинавии и Балтики на Восточную Европу и ЕТР с возможным формированием локального глубокого циклона в северной части моря. При этом над Балканами господствует область повышенного давления. Такая ситуация также может приводить к развитию сильных штормовых ветров с преобладанием северо-западного, западного, юго-западного направлений.

Основываясь на результатах вычислений значительных высот волн, с использованием логнормального распределения была проведена оценка максимальных возможных высот волн повторяемостью 1 раз в 100 лет. Значение этой величины превышает 14 м в акваториях южнее и юго-

западнее Крыма. Такой результат хорошо согласуется с данными, приведенными в [2].

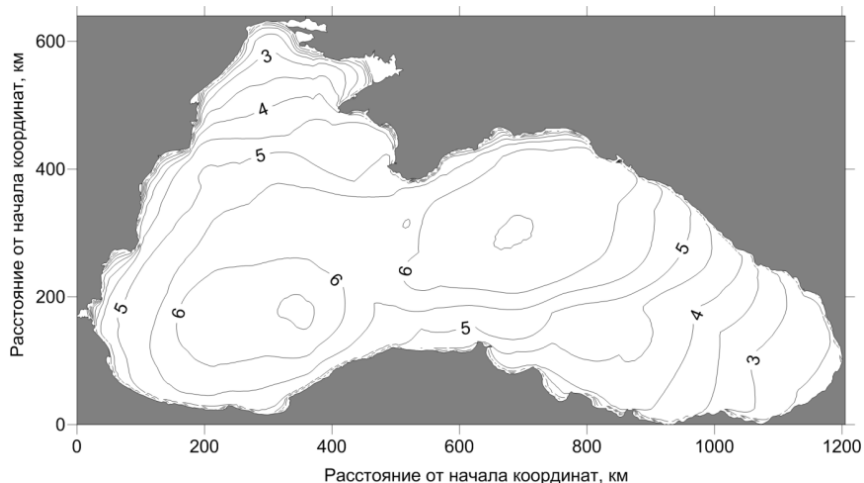


Рисунок. Максимальная вычисленная высота волны, м

Помимо изучения пространственного распределения режимных и экстремальных волновых характеристик в работе уделено внимание статистическому исследованию штормовых ситуаций над акваторией Черного моря. Под штормом здесь принимается такая ситуация, при которой значительная высота волны по результатам моделирования в один или несколько последовательных расчетных сроков превышает 4 м. Такая высота волны является пороговой величиной при определении сильного волнения в прибрежных районах [12]. Несмотря на то, что в [12] приведена трехступенчатая градация пороговых значений высот волн (для прибрежных вод, открытого моря и открытого океана), в настоящей работе не применяется разделение акватории на прибрежную и мористую части. Это обусловлено особенностями рельефа дна Черного моря и выбранным шагом расчетной сетки – при пространственном разрешении в 5 км в пределах одной ячейки могут оказаться как мелководный шельф, так и крутой абиссальный склон. Поэтому для всего моря применялся единый критерий выявления штормовых волн. Для каждой штормовой ситуации определялась продолжительность шторма, его площадь и длина траектории. Помимо этого, все штормы были ранжированы в зависимости от значимой высоты волны. Средние характеристики штормов приведены в таблице.

В межгодовой изменчивости штормовой активности замечен период повышения количества и продолжительности штормов в середине 1960-х годов. В целом следует отметить тенденцию к незначительному уменьше-

Таблица 1. Количество и средние продолжительность, площадь и длина траектории штормов

Значительная высота волны, м	Количество штормов	Средняя продолжительность, час	Средняя площадь, км ²	Средняя длина траектории, км
$4 < h < 5$	76	50.17	239343	597
$5 < h < 6$	17	67.24	257810	661
$h \geq 6$	2	81	269540	764
Всего	95	53.87	243280	612

нию суммарной продолжительности штормов, о чем говорит линейный тренд этой величины за всё время наблюдений. В то же время в годовом количестве штормов такая наклонность практически не наблюдается.

Полученные результаты в дальнейшем могут быть уточнены с использованием других материалов и методов, к которым можно отнести реанализы с меньшим пространственным и временным разрешением и более детальные расчетные сетки, в том числе и неструктурные. В то же время длительный период, для которого проводился расчет волнения в данной работе, позволяет использовать результаты для исследований эволюции ветро-волнового климата черноморского региона во второй половине XX – начале XXI века.

Настоящая работа выполнена в Лаборатории оценки природных рисков МГУ в рамках договора G.34.31.0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ефимов В.В., Комаровская О.И. Атлас экстремального ветрового волнения Черного моря. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2009. 59 с.
2. Справочные данные по режиму ветра и волнения Балтийского, Северного, Черного, Азовского и Средиземного морей. Санкт-Петербург: Российский морской регистр судоходства, 2006. 451 с.
3. Полонский А.Б., Фомин В.В., Гармашов А.В. Характеристики ветрового волнения Черного моря // Доповіді Національної Академії наук України. 2011. № 8. С. 108–112.
4. Дьяков Н.Н., Фомин В.В., Мартынов Е.С., Гармашов А.В. Ветро-волновой режим Азовского моря // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. 2010. Вып. 22. С. 228–239.
5. Бухановский А. В. и др. Шторм на Черном море 11 ноября 2007 г. и статистики экстремальных штормов моря // Известия Русского географического общества. 2009. Т. 141. № 2. С. 71–80.
6. Valchev N.N., Trifonova E.V., Andreeva N.K. Past and recent trends in the western Black Sea storminess // Nat. Hazards Earth Syst. Sci. 2012. Т. 12. С. 961–977.
7. Фомин В.В., Иванов В.А. Совместное моделирование течений и ветрового волнения в Керченском проливе // Морской гидрофизический журнал. 2007. №. 5. С. 3–26.

8. Akpınar A. et al. Evaluation of the numerical wave model (SWAN) for wave simulation in the Black Sea // *Continental Shelf Research*. 2012. V. 50–51. P. 80–99.
9. Holthuijsen L.H. *Waves in oceanic and coastal waters*. Cambridge University Press, 2007. 387 pp.
10. The SWAN Team: *SWAN User Manual*, Delft University of Technology, 2006.
11. Kalnay E. et al. The NCEP/NCAR 40-year reanalysis project // *Bulletin of the American meteorological Society*. 1996. V. 77. №. 3. P. 437–471.
12. РД 52.88.699-2008. Руководящий документ. Положение о порядке действий учреждений и организаций при угрозе возникновения и возникновении опасных природных явлений. Москва, 2008. 33 с.

Wave parameters in the Black Sea for the period between 1948 and 2010 are calculated using the SWAN model and the NCEP/NCAR reanalysis. Spatial distributions of climatic and extreme wave parameters are discussed. The quantity, duration, areas and track lengths of storms are assessed. Interannual trends of storms quantity and duration are defined.

**Глазырин Е.А., Марфин А.А., Шестопалов В.Л.,
Овчаров А.С., Фоменко В.А.**

(ГНЦ ФГУГП «Южморгеология», г. Геленджик, e-mail: eaglazyrin@mail.ru)

Инновационные технологии мониторинга

**геодинамического состояния прибрежно-шельфовой зоны
морей**

**Glazyrin A.A., Marfin A.A., Shestopalov V.L., Ovcharov A.S.,
Fomenko V.A.**

(SSC FSUGE «Yuzhmorgeologiya», Gelendzhik)

Monitoring of coastal zone geodynamic activity with use of innovative technologies

Выполнение государственного мониторинга состояния геологической среды прибрежно-шельфовой зоны Азово-Черноморского и Каспийского бассейна в условиях высокой геодинамической активности региона, развития опасных геологических процессов и высокой антропогенной нагрузки требует совершенствования и внедрения новых методов.

В настоящее время ГНЦ ФГУГП «Южморгеология» для мониторинга опасных геологических процессов и геодинамического состояния прибрежно-шельфовой зоны апробирован и внедрен ряд современных высокотехнологичных методов: фотометрия берегового клифа, GPS топометрия в режиме RTK (Real Time Kinematic), дифференциальная интерферометрия, сеть спутниковых геодинамических пунктов GPS/ГЛОНАСС.

Метод фотометрии берегового клифа предназначен для качественной характеристики и определения относительной скорости преимущественно экзогенной геодинамики. Он заключается в периодической панорамной фотосъемке берегового клифа с одной точки и последующем сравнении фотопланов путем их точного совмещения в проекции Trans Mercator с автоматическим вычислением разницы. Фотосъемка производится на типовых участках берегов с постоянной точки, фиксируемой GPS приемником, с повторением горизонтального, фронтального и бокового угла каждого фотокадра снимаемого плана.

Основные изменения морфометрических параметров (вынос обломочного и оползневого материала, абразионный размыв берегового клифа, обрушение и трансформация берегового уступа и пр.) определяются по интерпретации совмещенных фотопланов за многолетний период. В результате выделяются динамические зоны воздействия экзогеодинамических процессов на береговой клиф - средняя высота воздействия абразионных и эрозионно-гравитационных процессов на береговой клиф, средняя скорость обновления и отступления клифа и др.

Метод GPS топометрии в режиме RTK (Real Time Kinematic) основан

на современных технологиях спутниковой геодезии. Применяется для количественной оценки экзо- и эндогеодинамической трансформации береговой зоны. Производится путем планово-высотной съёмки береговых участков (GPS-промер в RTK-режиме). Данная технология позволяет получать высокую точность местоопределения (2-5 см) в режиме реального времени (RTK), где используются дифференциальные GPS измерения по фазе несущей. В состав RTK системы входит базовая и передвижная станции, состоящие из GPS приёмника, антенны, радиомодема и радиоантенны.

Базовый комплект приёмника GPS устанавливается на опорном репере с известным планово-высотным положением и передаёт по радиоканалу поправки второму приёмнику GPS на маршруте. По результатам последующих измерений определяются точные количественные величины трансформации береговой зоны - абсолютная величина и скорость отступления, вертикальные деформации земной поверхности (рис. 1).

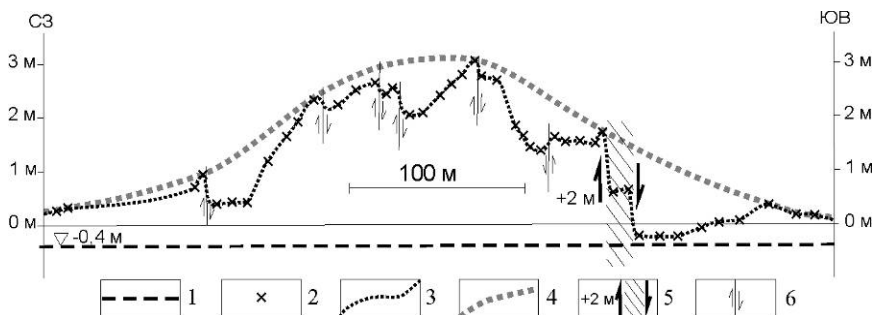


Рисунок 1. Топометрический профиль по участку современного тектонического поднятия морского дна у мыса Каменный (Азовское море) на 05.08.2011 г.:

1 – положение береговой линии до поднятия (уровень моря); 2 – современная абсолютная отметка ранее существовавшей береговой линии; 3 – топометрический профиль поднятия береговой линии; 4 – обобщенная кривая поднятия береговой линии; 5 – современное тектоническое нарушение, его кинематика и амплитуда; 6 – мало амплитудные современные тектонические нарушения и их кинематика.

Метод дифференциальной интерферометрии (DInSAR – Differential InSAR) применяется для высокоточной оценки величины и скорости смещений земной поверхности. Для этого используются данные радиолокационных спутников InSAR (Interferometer Synthetic Aperture Radar – интерферометрический радар с синтезированной апертурой). Высокая точность (до 3–5 мм) достигается определением фазового сдвига между радиосигналами спутника в различные моменты времени и определяется используемой длиной волны. Используются модули 2-х проходной интерферометрии, 4-х проходной (по двум парам) и стековой обработки. С

учетом большой площади покрытия спутниковым снимком и высокой точности данный метод позволяет оперативно выделять участки современной деформации рельефа и поверхности земли на большой территории (рис. 2).

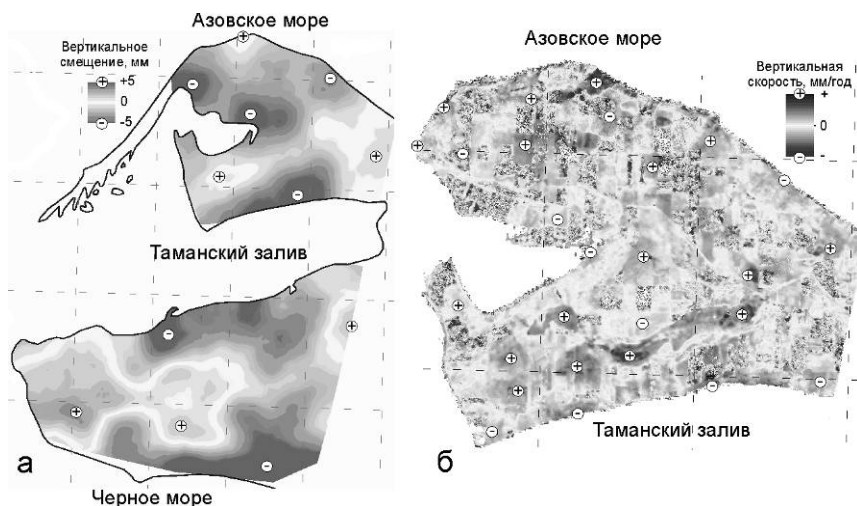


Рисунок 2. Деформация поверхности Таманского полуострова по данным дифференциальной интерферометрии: а – сглаженные величины вертикальных смещений за период с 21 сентября по 13 октября 2012 г.; б – распределение скорости вертикальных смещений за период с 08 августа по 13 октября 2012 г.

Сеть спутниковых геодинимических пунктов GPS/ГЛОНАСС применяется для наблюдения за деформацией земной коры. Данный метод развивается в рамках научного сотрудничества с ЮНЦ РАН и Кубанским государственным университетом. Основан на постоянном измерении движений пунктов в пространстве, которые установлены на устойчивом основании и показывают абсолютное смещение определенного участка земной коры. Точность местоопределения составляет 3–4 мм в плане и 5–8 мм по высоте в общеземной прямоугольной системе координат ITRF2008.

Проводимые наблюдения на спутниковых геодинимических пунктах GPS/ГЛОНАСС показывают наличие флуктуационных отклонений от регионального вектора движений блока земной коры, которые приводят к возникновению геодинимических напряжений. Возобновлением движений в соответствии с региональным вектором чаще всего происходит после разрядки накопившихся напряжений в виде сейсмических событий (рис. 3).

Наблюдения по сети пунктов дает возможность определять значения, распределение и направление геодинимических напряжений по площади.

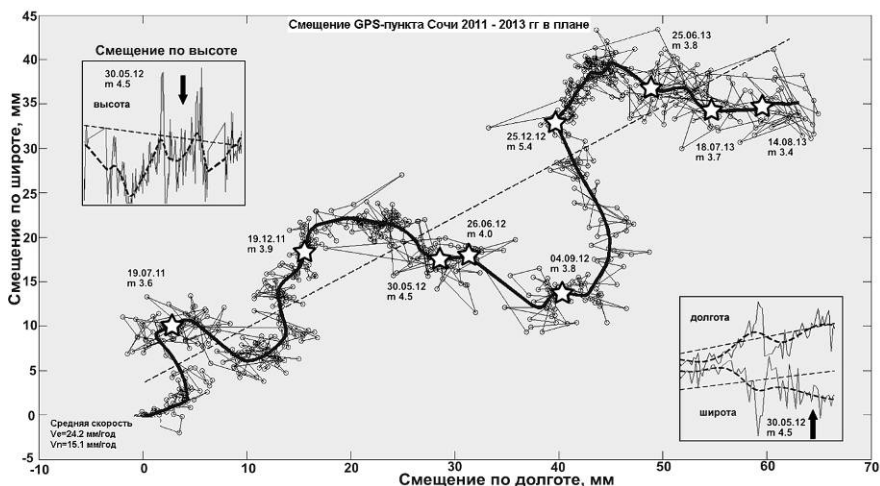


Рисунок 3. Смещение GPS-пункта Сочи в плане в 2011–2013 гг. Звёздочками отмечены землетрясения в радиусе 50 км от пункта с магнитудой (M) более 3.5. На врезках даны вариации высоты, широты и долготы накануне сейсмического события 30.05.2012 M=4.5. Пунктирной линией показан вектор регионального общекавказского движения.

Комплексация перечисленных методов позволяет получить пространственно-временную картину (4-D исследования) абсолютных значений деформации земной поверхности и геодинамических напряжений. Они дополняются традиционными методами мониторинга эндогеодинамической обстановки в береговой зоне – сетью береговых сейсмостанций, наблюдениями за естественным электромагнитным полем Земли и дегазацией недр (гелий, радон). В морской части они дополняются традиционными методами мониторинга состояния недр и геологической среды: сейсмоакустическим профилированием (изучение строения геологического разреза), гидролокацией бокового обзора и эхолотированием (геоморфологическое картирование), подводным фототелепрофилированием (изучение геоморфологии, литодинамических процессов), донным пробоотбором и др.

Работы выполнены по государственному контракту № 42/01/60-9.

Implementation of innovative technologies for coastal zone geodynamic activity monitoring enable to get earth crust stress and strain values at investigated areas.

Заграничный К.А., Кузнецов А.Н., Денисов В.И.

(Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, fizgeo@sfned.ru)

Нефтяные компоненты в колонках донных отложений шельфа Черного моря в районе г. Новороссийска

Zagranichny K.A., Kuznetsov A.N., Denisov V.I.

(Southern Federal University, Rostov-on-Don)

Petroleum Components in the Sediment Cores of the Black Sea Shelf in the Area of the City of Novorossiysk

Российское побережье Черного моря выделяется ключевым географическим положением на пути важнейших экспортных потоков нефти и продуктов ее переработки, что создает мощное техногенное давление на природные комплексы региона и ставит под угрозу развитие курортной инфраструктуры. В наибольшей степени этому давлению подвержена береговая зона в районе г. Новороссийска – крупнейшего нефтяного порта России. Ежегодно через его терминалы отгружается около 90 млн. т нефти и нефтепродуктов [1]. В ряде работ [2–4] отмечался высокий уровень и хронический характер нефтяного загрязнения прибрежных морских вод данного района.

Авторами настоящей статьи в летние месяцы 2007–2012 гг., а в 2011 г. также зимой, весной и осенью на участке побережья от Керченского пролива до г. Туапсе были проведены мониторинговые исследования, направленные на выявление современного уровня нефтяного загрязнения прибрежных вод, побережья и донных отложений Черного моря. Особое внимание уделялось району нефтеналивных портовых терминалов в Новороссийской (Цемесской) бухте и пос. Южная Озереевка. В общей сложности, за шестилетний период исследований в данном районе были отобраны и проанализированы на предмет содержания нефтяных компонентов 50 проб морской воды, 67 образцов нефтяных агрегатов и покрытых сликами береговых отложений, четыре колонки донных отложений, разделенных на 22 пробы. Анализ проб выполнялся в соответствии с комплексом методик, включающих колоночную и тонкослойную хроматографию, оптические и гравиметрические методы, которые позволяют определять содержание основных компонентов нефти: алифатических, алициклических, моно- и диароматических углеводородов (УВ), полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), смолистых компонентов (СК) – смол и асфальтенов [5, 6].

Согласно полученным результатам, в течение периода наблюдений средние концентрации суммы нефтяных компонентов в прибрежных водах Черного моря в районе г. Новороссийска изменялись от 0.61 мг/дм³ в августе 2007 г. до 0.01 мг/дм³ в июне 2012 г. Причем отчетливо прослеживалась тенденция снижения уровня загрязнения, хотя в каждом

конкретном случае он в значительной степени определялся гидрометеорологической обстановкой [7–9]. Наиболее высокие концентрации отмечены в северо-восточной части Цемесской бухты, вблизи портовых терминалов г. Новороссийска, а также в непосредственной близости от морского терминала Каспийского трубопроводного консорциума (КТК): в районе пос. Широкая Балка и на восточной окраине пос. Южная Озереевка. Наряду с высоким уровнем загрязнения воды, вдоль всего обследованного участка побережья на галечных пляжах, скалистых террасах и утесах регулярно фиксировались многочисленные нефтяные агрегаты и слики различного происхождения. Повышенной их встречаемостью обычно характеризовались выдающиеся в море мысы и примыкающие к ним участки пляжей. Особенно в этом плане выделяется Суджукская коса, расположенная у входа в Цемесскую бухту, напротив нефтеналивного терминала компании «Транснефть» в пос. Шесхарис [7, 9].

Значительный интерес представляет изучение распределения содержания нефтяных компонентов в толще донных отложений, как депонирующей среде, способной аккумулировать загрязняющие вещества и снижать скорость их естественной деструкции, сохраняя память об уровне загрязнения экосистемы за многолетний период. В работе [2] авторы обращают внимание на то, что содержание нефтяных компонентов в донных отложениях Черного моря хорошо коррелируется со смесой их гранулометрического состава: по мере удаления от берега осадок становится более тонким, что улучшает его сорбционные свойства. Также отмечается повышенная скорость самоочищения донных отложений в прибрежной зоне, сложенной более грубым материалом, который постоянно перемешивается во время штормов, что приводит к интенсивному окислению органических веществ.

В ходе выполненных работ на траверзе пос. Южная Озереевка с помощью ударной грунтовой трубки ГОИН длиной 1 м с глубины 45–50 м были извлечены и послойно проанализированы четыре колонки донных отложений мощностью 15–20 см. Одновременно с определением содержания основных нефтяных компонентов в выделенных слоях мощностью 3 см измерялась активность радиоизотопов ^{137}Cs , ^{210}Pb и ^{226}Ra для их последующей датировки. Для данного района такое исследование представляет немалый интерес, т.к. в большинстве работ рассматривается лишь поверхностный слой донных отложений.

Полученные результаты свидетельствуют о сравнительно низком уровне загрязнения донного субстрата в районе г. Новороссийска: во всех пробах, за исключением двух, концентрации суммы нефтяных компонентов не превышали 0.13 мг/г сухой массы (рис.). Это может быть обусловлено значительными глубинами в районе отбора проб и невысокой сорбционной способностью слагающих дно песчано-ракушечных и песчано-илистых отложений.

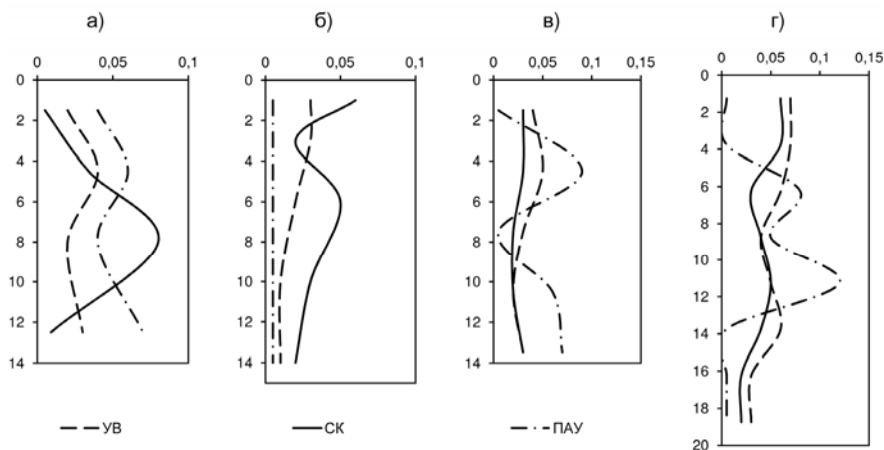


Рисунок. Вертикальное распределение содержания углеводов (УВ, мг/г сухой массы), смолистых компонентов (СК, мг/г сухой массы, в колонке (а) – $n \cdot 10$ мг/г сухой массы) и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ, мкг/г сухой массы) в колонках донных отложений Чёрного моря, отобранных в районе пос. Широкая Балка. Глубина отбора – 45–50 м. По оси абсцисс отложены концентрации, по оси ординат – глубины залегания опробованных слоев донных отложений (см).

Лишь в одной колонке, отобранной в начале сентября 2009 г. на станции между пос. Широкая Балка и выносными причалами морского терминала КТК, в слоях 3–6 см и 6–10 см, залегающих под поверхностным слоем ракушки и представленных илистыми отложениями, было отмечено очень высокое содержание смолистых компонентов (0.34 и 0.80 мг/г сухой массы соответственно) (рис. а). Возможность изменения содержания нефтяных компонентов в донных отложениях российского шельфа Черного моря в столь широких пределах подтверждают результаты мониторинга АзНИИРХ 2004–2008 гг. [10]. Впрочем, нет оснований однозначно связывать полученные нами данные с деятельностью КТК или каких-либо других современных источников. Датировка проб по данным об удельной активности радиоизотопов ^{137}Cs и ^{210}Pb , а также скоростям осадконакопления, установленным с помощью седиментационных ловушек [11], свидетельствует о том, что речь идет о слоях донных отложений, сформировавшихся примерно в период 1930–1985 гг.

Во всех обследованных пробах донных отложений в составе углеводов отмечено преобладание продуктов современного биосинтеза. На это указывает молочно-голубая люминесценция тонкослойных хроматографических пластинок с нанесенным на них экстрактом в ультрафиолетовом свете.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Госконтракт № 14.740.11.1045, Соглашение № 14.А18.21.0641, грант Президента РФ НШ-5658.2012.5) и РФФИ (проект 13-05-93105-НЦНИЛ_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годовой отчет 2011. Акватория успешного бизнеса. Группа НМТП. 124 с. www.nmtp.info (дата обращения: 20.08.2012).
2. Глумов И.Ф., Кочетков М.В. Техногенное загрязнение и процессы естественного самоочищения Прикавказской зоны Черного моря. М.: «Недра», 1996. 502 с.
3. Лебедев С.А. Модельные расчеты фоновых значений антропогенного загрязнения нефтепродуктами и ассимиляционной емкости Черного моря (с использованием данных дистанционного зондирования) // Инженерная экология. 2008. № 5. С. 43–51.
4. 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.
5. Страдомская А.Г., Дейниченко Н.В., Коваленко Л.Н., Ковалева Г.В. Методика выполнения измерений массовой концентрации 4–7-ядерных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в донных отложениях с использованием тонкослойной хроматографии и люминесценции. РД 52.24.513-2002. Ростов-н/Д.: Росгидромет, 2002. 11 с.
6. Страдомская А.Г., Рязанцева И.А. Массовая доля нефтяных компонентов в донных отложениях. Методика выполнения измерений с идентификацией их состава и происхождения ИК-фотометрическим, люминесцентным и газохроматографическим методами. РД 52.24.505-2010. Ростов-н/Д.: Росгидромет, 2010. 50 с.
7. Кузнецов А.Н., Денисов В.И., Ткаченко Ю.Ю., Заграничный К.А. Нефтяное загрязнение береговой зоны Черного моря в районе морского терминала Каспийского трубопроводного консорциума в пос. Южного Озереевка // Экологические проблемы. Взгляд в будущее. Сборник трудов 6-й Международной научно-практической конференции. Ростов-на-Дону: ЗАО «Ростиздат», 2008. С. 255–258.
8. Ткаченко Ю.Ю., Денисов В.И. Влияние микро- и мезомасштабных циркуляций на уровень загрязнения морских вод в прибрежной зоне Черного моря // Экологические проблемы. Взгляд в будущее. Сборник трудов 6-й Международной научно-практической конференции. Ростов-на-Дону: ЗАО «Ростиздат», 2010. С. 376–378.
9. Кузнецов А.Н., Федоров Ю.А., Заграничный К.А. Нефтяное загрязнение побережья Черного моря в районе г. Новороссийска (по результатам многолетних исследований) // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2013. № 1. С. 71–77.
10. Кленкин А.А., Агапов С.А. Динамика распределения нефтепродуктов в воде и донных отложениях Азовского и Черного морей после аварии судов в Керченском проливе // Водные ресурсы. 2011. № 2. С. 214–222.
11. Денисов В.И., Ткаченко Ю.Ю., Кузнецов А.Н. и др. Потоки взвеси на черноморском шельфе в районе Анапа – Архипо-Осиповка по данным

седиментационных ловушек (результаты натурных экспедиционных работ) // Геология морей и океанов. Материалы XIX Международной научной конференции (школы) по морской геологии. Т. 3. М.: ГЕОС, 2011. С. 28–32.

The paper is devoted to the analysis of petroleum components distribution in the sediment cores up to 20 cm thick extracted in the period from 2007 till 2012 on the Black Sea shelf near the city of Novorossiysk being the busiest oil seaport of Russia.

Калинчук В.В., Аксентов К.И., Лопатников Е.А.

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

Трансграничный атмосферный перенос ртути в Японское море (по результатам исследований за 2010–2012 гг.)

Kalinchuk V.V., Aksentov K.I., Lopatnikov E.A.

(V.I.Ilichev Pacific Oceanological Institute of FEB RUS, Vladivostok)

Transboundary atmospheric transport of mercury in the Sea of Japan region (according to the results of research for 2010–2012)

Высокая токсичность почти всех форм и соединений ртути, особенно органических, и усугубляющая это свойство ее способность к биоаккумуляции в организмах и биомагнификации в пищевых цепях обуславливает необходимость контроля над содержанием ртути во всех компонентах окружающей среды, изучения особенностей ее распределения в них и процессов в которых она участвует.

Известно, что в окружающую среду ртуть в различных формах и соединениях попадает от большого числа природных, антропогенных и вторичных комбинированных источников. Дальнейшая судьба ртути зависит от ее формы, химических и физических условий среды, и соответственно химических и физических процессов, происходящих с данной формой ртути. От этого в свою очередь зависит, в каком масштабе – локальном, региональном или глобальном будет играть роль, поступившая в окружающую среду ртуть. Так, например, попадая в атмосферу окисленные формы ртути (преимущественно со степенью окисления 2+), в силу своей повышенной реакционной способности, растворимости, слабой летучести относительно быстро выводятся из нее, выпадая на поверхность моря и суши с жидкими и твердыми аэрозольными частицами, растворяясь и/или сорбируясь ими, а также в ходе сухого осаждения [1]. Таким образом, время существования окисленных форм ртути в атмосфере изменяется от нескольких минут до нескольких дней. Нахождение в атмосфере ртути сорбированной на аэрозольные частицы зависит от размера частиц и составляет от нескольких дней до нескольких недель (обычно менее 10 дней). Поэтому окисленные и сорбированные формы ртути вносят значительный вклад главным образом в осаждение в локальном и региональном масштабе вблизи от источников поступления. Атомарная форма ртути (Hg^0), напротив, обладая малой химической активностью, высокой летучестью, обусловленной относительно высоким давлением насыщенных паров, а также низкой растворимостью в воде, способна от источника поступления перемещаться в атмосфере с воздушными массами на дальние расстояния. По разным данным время ее нахождения в

атмосфере с момента поступления до момента выпадения на поверхность Земли составляет от 3 месяцев до 2 лет [2–4].

РтутOMETрические исследования атмосферного воздуха были проведены в ряде комплексных океанологических экспедиций ТОИ ДВО РАН в Японском море.

Определение концентраций ртути в атмосферном воздухе проводилось с помощью современного, отечественного атомно-абсорбционного спектрометра РА-915+ (ООО «Люмэкс», г. Санкт-Петербург). Прямые определения концентрации атомарной ртути в воздухе были проведены в режиме «мониторинг» с измерением ртути каждую секунду. Предел обнаружения ртути при 30 секундном осреднении сигнала составляет 0,3 нг/м³ [5]. В данном исследовании мы проводили осреднение за 5-минутный интервал.

Параллельно раз в 3 часа с помощью метеокomплекса Davis Weather Wizard III (Davis Instruments Corp., США) были проведены измерения метеорологических параметров: температура и влажность воздуха, атмосферное давление, скорость и направление ветра.

Для выявления районов/регионов Земли, которые ответственны за увеличение содержания ртути в атмосфере над Японским морем была использована модель расчета обратных траекторий движения воздушных масс из точек измерения (модель HYSPLIT разработана Лабораторией воздушных ресурсов Национального управления океанических и атмосферных исследований (NOAA), США) [6].

Первый случай увеличения концентрации Hg⁰ в воздухе из-за прихода теплых воздушных масс из района Желтого моря нами был выявлен осенью 2010 г. в 53 рейсе НИС «Академик М.А. Лаврентьев» в центральной части Японского моря (район возвышенности Ямато), при этом концентрация Hg⁰ в приводном слое атмосферы возросла до 3.8 нг/м³ [7], это значение в 2 раза больше средних значений содержания Hg⁰ в атмосфере северного полушария – 1.7±0.3 нг/м³ [8].

Осенью 2011 г. в 58 рейсе НИС «Академик М.А. Лаврентьев» нами было зафиксировано увеличение содержания Hg⁰ в атмосфере (до 4.2 нг/м³) в северо-западной части Японского моря, при этом расчет обратных траекторий воздушных масс, показал, что они также приходили из района Желтого моря [9].

В конце лета 2012 г. в 59 рейсе НИС «Академик М.А. Лаврентьев» увеличение содержания Hg⁰ в приводном слое атмосферы до 3.3 нг/м³ было выявлено в приводной атмосфере Уссурийского залива (залив Петра Великого, Японское море) при прохождении тайфуна Болавен, воздушные массы которого, пройдя над регионом Желтого моря, также обогатились ртутью [10].

Осенью 2012 в 44 рейсе НИС «Академик Опарин» было выявлено 4 случая атмосферного переноса ртути из района Желтого моря в район

Японского моря. Концентрация Hg^0 в воздушных массах приходящих из Желтоморского региона находилась в диапазоне от 0.9 до 3.8 и в среднем составляла $2.1 \pm 0.4 \text{ нг/м}^3$.

Концентрации Hg^0 на уровне фона и ниже ($0.6\text{--}1.8 \text{ нг/м}^3$) в приводном слое атмосферы над Японским морем наблюдались, когда воздушные массы приходили из относительно слабо индустриализованных районов: Сибири, Монголии, северо-востока Китая и Дальнего Востока России.

Таким образом, по результатам исследований было установлено, что содержание Hg^0 в атмосферном воздухе над Японским морем может возрастать, с приходом в данный регион воздушных масс из района Желтого моря, с окружающими его высоко индустриализованными территориями (восточный Китай и Ю. Корея), характеризующимися интенсивной антропогенной эмиссией ртути [11]. На основании установленной связи между увеличением содержания ртути в атмосфере и прохождением тайфуна Болавен в 2012 г. был выявлен механизм быстрого трансграничного переноса ртути из антропогенно-загрязненных районов Восточной Азии в менее загрязненные районы. Атмосферный перенос ртути в атмосферу Японского моря может иметь существенные экологические последствия по ряду причин. Во-первых, данный регион обладает важным рыболовным значением, именно здесь ведется один из самых результативных промыслов в мире. Во-вторых, учитывая сухое и мокрое осаждение ртути, ее токсичность, способность к биологическому накоплению, биогенной миграции и биомагнификации в пищевых цепях водных и наземных экосистем, существует опасность негативного воздействия ртути на все звенья пищевой цепи, особенно на консументов высоких порядков, и главным образом на человека. Следует отметить, что существует предположение, что именно трансграничный атмосферный перенос ртути с последующим ее осаждением ответственен за повышенные концентрации ртути в тканях и органах рыб, животных и крови коренных жителей Арктики [12–14], несмотря на то, что она расположена вдали от мощных антропогенных источников и атмосферный воздух там характеризуется низким содержанием ртути.

Авторы признательны д.г.-м.н. А.С. Астахову, к.х.н. В.Ф. Мишукову за ценные советы и консультации, д.г.-м.н. С.А. Горбаренко, д.г.-м.н. А.И. Обжирову, к.г.н. В.Б. Лобанову за организацию и проведение экспедиций

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 12-05-31000 и 12-05-31150).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin C., Singhasuk P., Pehkonen S. Atmospheric chemistry of mercury // *Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury*. 2012. P. 113–153.
2. Sprovieri F., Hedgcock I., Pirrone N. An investigation of the origins of reactive gaseous mercury in the Mediterranean marine boundary layer // *Atmos. Chem. Phys.* 2010.

№10. P. 3985–3997.

3. Selin N.E. Global Biogeochemical cycling of mercury: a review // *Annual review of environment and resources*. 2009. V. 31. № 1. P. 43–63.
4. Hall B. The phase oxidation of elemental mercury by ozone // *Water, Air, and Soil Pollution*. 1995. № 80. P. 301–315.
5. Sholupov S., Pogarev S., Ryzhov V. et al. Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for detection of mercury in air and complex matrix samples // *Fuel Process. Techn.* 2004. V. 85. P. 473–485.
6. Draxler R.R., Rolph G.D. HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory). Model access via NOAA ARL READY Website. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD. 2011. <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>.
7. Аксентов К.И., Калинин В.В. Особенности распределения атомарной ртути в приводном слое атмосферного воздуха Японского моря осенью 2010 г. // *Метеорология и гидрология*. 2012. № 10. С. 44–52.
8. Valente R.J., Shea C., Humes K.L., Tanner R.L. Atmospheric mercury in the Great Smoky Mountains compared to regional and global levels // *Atmos. Environ.* 2007. № 41. P. 1861–1873.
9. Калинин В.В., Аксентов К.И., Иванов М.В., Лопатников Е.А. Атомарная ртуть в приводном слое воздуха северо-западной части Японского моря осенью 2011 г. // *Вестник ДВО РАН*. 2012. № 3. С. 58–66.
10. Калинин 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. // *Гидрология и метеорология*. 2013. № 5. С. 26–35.
11. Пасуна Е.Г., Пасуна J.M., Steenhuisenc F., Wilson S. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000 // *Atmos. Envir.* 2006. V. 40. P. 4048–4063.
12. AMAP, 2011. AMAP Assessment 2011: Mercury in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway. xiv + 193 pp.
13. Моршина Т.Н., Баранова Е.Л., Вирченко Е.П. и др. Ртуть, свинец и кадмий в крови жителей северных регионов России // *Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты*. Мат-лы Междунар. симп. М.: ГЕОХИ РАН. 2010.
14. Kirk J. L., Lehnher I., Andersson M. Mercury in Arctic marine ecosystems: Sources, pathways and exposure // *Envir. Res.* 2012. V. 119. P. 64–87.

The results of marine research conducted in 2010–2012 indicate that the mercury content in the Sea of Japan region is increased twofold relative to the background content with the arrival of air masses from the Yellow Sea region where arias (eastern China and South Korea) are characterized by intensive anthropogenic emissions.

Коробов В.Б., Середкин К.А., Ружникова Н.Н.

(Северо-западное отделение Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН,
г. Архангельск, e-mail: szoioran@mail.ru)

О применении метода аналитических сетей в задачах геоэкологии

Korobov V.B., Seredkin K.A., Ruzshnikova N.N.

(North-west branch of Shirshov Institute of Oceanology RAS, Arkhangelsk)

About using analytical network method for geoeological tasks

В настоящее время системно-аналитический подход, в том числе с использованием классификационных моделей и процедур, прочно вошел в инструментарий для решения самых разных задач в сфере геоэкологии. Условно все геоэкологические объекты образуются в результате сложения большого количества факторов. Для описания такого рода объектов используются различные математические методы. Чаще всего они нацелены на установление взаимосвязей между факторами и установление оценки влияния факторов при помощи соответствующих весовых коэффициентов и экспертных методов [1, 2].

Одними из самых распространенных методов являются инструменты системного анализа, разработанные Т. Саати [3, 4] для задач принятия решений: метод анализа иерархий (МАИ) и метод аналитических сетей (МАС). При этом МАС является обобщением МАИ. Суть обоих методов заключается в последовательном попарном сравнении факторов с последующим вычислением их приоритетов. Такие сравнения можно провести либо напрямую, либо при помощи фундаментальной шкалы, выражающих значимость факторов в численном виде, например, насколько один фактор значимее другого относительно объекта, будь то материальный фактор, или нет. Если в МАИ сравнение факторов происходит исключительно друг с другом, по их вкладу в конечный результат, и факторы считаются независимыми, то МАС позволяет сравнивать факторы друг с другом относительно других факторов.

Вообще, структурная модель объекта в МАИ представляется в виде иерархии, где факторы сравниваются друг с другом только по отношению к общей цели или факторам, стоящим уровнем выше, в МАС же оперирует сетями, которые могут принимать произвольную форму и содержать в себе всевозможные виды связей, включая обратные и циклические, когда фактор может влиять сам на себя непосредственно либо опосредованно.

Возможность применения МАС в задачах геоэкологии рассмотрим на примере географо-экологического районирования акваторий, полученного в рамках исследования Белого моря под задачу транспортировки нефтяных углеводородов танкерным флотом [5]. Для изучения возможностей метода произведем исследования на шести группах факторов: климатических,

океанографических, экологических, гидрохимических, геологических и социально-экономических, образующих соответствующие кластеры. Факторы и кластеры показаны на рис. 1, где каждая грань – отдельный кластер.

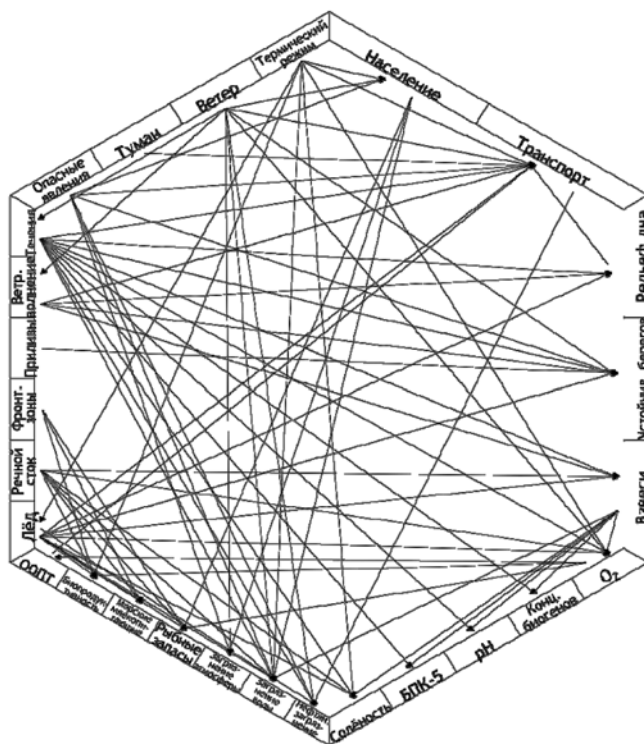


Рисунок 1. Схема взаимного влияния элементов

Взаимосвязи между элементами кластеров (рис. 1) устанавливалась путем логического анализа причинно-следственных связей, в основе которого лежит физика природных процессов, а также исходя из эмпирического опыта оценки влияния нефтяного загрязнения на растительный и животный мир, экономическую деятельность и социальные процессы. Так, ветер не только непосредственно, но и косвенно влияет на дрейф нефтяных пятен: ветровые течения также переносят нефтяное загрязнение, а ветровые волны способствуют проникновению нефти вглубь водной толщи.

Расчет весовых коэффициентов факторов с учетом связей между компонентами системы показал различия значений весов, полученных с помощью МАИ и МАС для зависимых факторов (рис. 2).

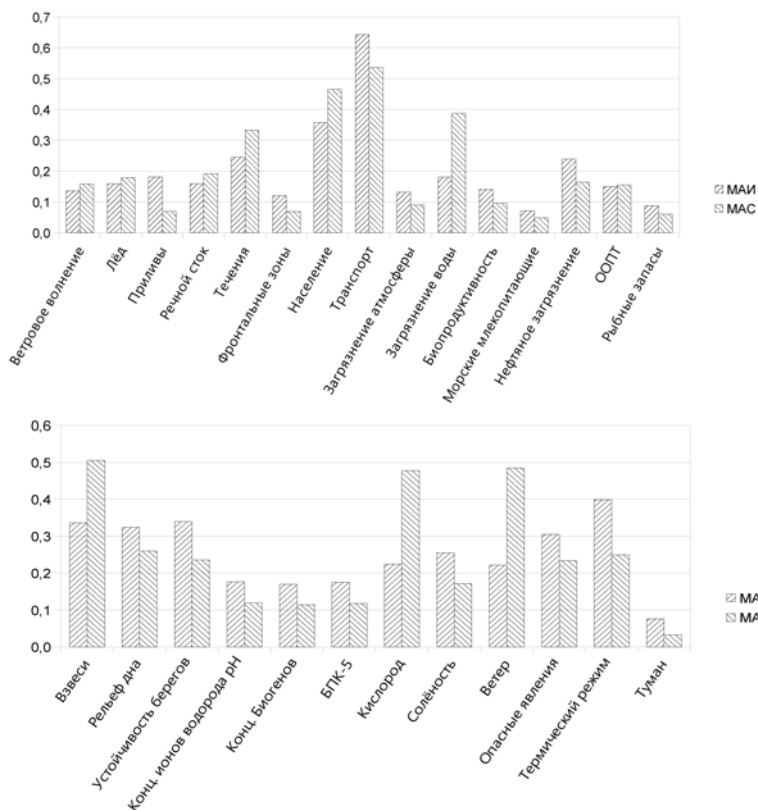


Рисунок 2. Графическое представление результатов расчётов весовых коэффициентов по каждому фактору при помощи МАИ и МАИ

Особенно заметны различия для факторов, оказывающих влияние более чем на два фактора в других кластерах, что отмечает и автор метода Т. Саати, заостряя на этом внимание в [4, с. 125]. Так, значимость ветра и кислорода как факторов при расчетах МАИ возросла по сравнению с МАИ примерно в два раза. С другой стороны, значимость факторов, которые соединены с другими наименьшим количеством связей, например, приливы и туман, упала более чем в два раза.

На рисунках 3а и 3б показано, как распределяется величина уровня экологической напряжённости в Белом море, рассчитанная с помощью МАИ и МАИ, соответственно. Как хорошо видно на рисунках, ситуация кардинальным образом не изменилась, но границы районов стали несколько другими, что важно, например, при планировании маршрутов танкерных перевозок и выбора мест расположения нефтеналивных терминалов.

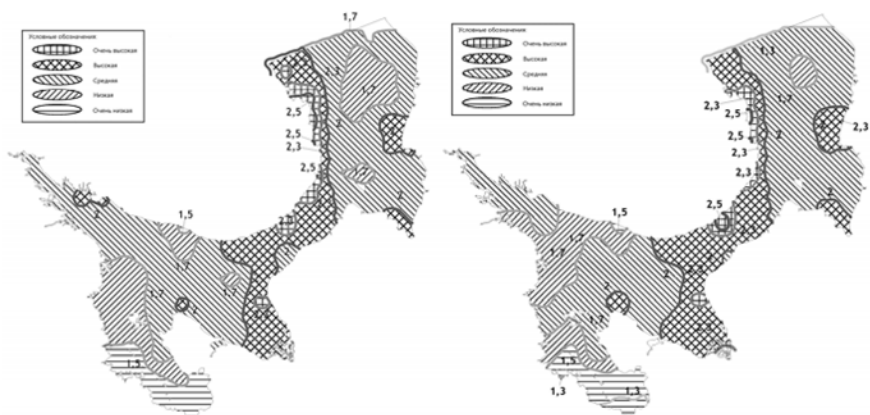


Рисунок 3. Схема экологической напряжённости Белого моря, полученная при помощи МАИ (а) и МАС (б)

Таким образом, учет зависимости одних факторов от других дает возможность находить релевантные значения их весовых коэффициентов, что позволяет строить более адекватные изучаемым объектам и процессам схемы и классификационные модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коробов В.Б. Экспертные методы в географии и геоэкологии. Архангельск: Издательство Поморского государственного университета, 2008. 244 с.
2. Коробов В.Б., Тутыгин А.Г. Классификационные методы решения эколого-экономических задач. Архангельск: Издательство Поморского государственного университета, 2010. 310 с.
3. Саати Т. Л. Принятие решений. Метод анализа иерархий. М.: Радио и связь, 1989. 316 с.
4. Саати Т. Л. Принятие решений при зависимостях и обратных связях: Аналитические сети. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. 360 с.
5. Завернина Н.Н., Коробов В.Б. Факторы, влияющие на экологическую ситуацию Белого моря // Вестник Архангельского государственного технического университета. Серия «Прикладная геоэкология». 2007. Вып. 70. С. 27–37.

Analytic Network Process (ANP) is wide used to rate quantitative characteristics in the systems with partial (or full) factor's influence. This article reviews the first experience of using ANP for geographical and ecological objects.

Кравцов В.А.

(Атлантическое отделение Института океанологии им. П.П. Ширшова,
г. Калининград, e-mail: kravtsov@atlas.baltnet.ru)

Особенности зимнего распределения концентраций взвеси и биогенных элементов (O_2 , P) в Куршском заливе Балтийского моря

Kravtsov V.A.

(Atlantic branch of P.P. Shirshov Institute of Oceanology RAS, Kaliningrad)

The features of the distribution of the concentrations of suspended particulate matter and biogenic elements (O_2 , P) in the Curonian Lagoon of the Baltic Sea in the winter seasons

Мелководный, пресноводный и отделенный от Балтийского моря узким проливом Куршский залив является эвтрофным бассейном с аномальным «цветением» водорослей в вегетационные периоды [1]. Значительное влияние на гидролого-гидрохимический режим водоема и процессы седиментации оказывает речной сток (в основном, р. Неман). Сезонная изменчивость является главной отличительной чертой для гидрохимического режима Куршского залива. Биологические циклы значительно влияют на сезонные колебания гидрохимических показателей. Основной особенностью Куршского залива является большое количество фитопланктонной биомассы [2].

Впервые изучено распределение концентраций взвеси, растворенного кислорода и форм фосфора (органического и минерального) в условиях ледового покрова Куршского залива в зимние низкотемпературные периоды (январь, февраль) 2010, 2011 и 2013 гг. Пробы воды для исследований отбирались непосредственно со льда из поверхностного (горизонт 0.5 м) и придонного (горизонт 0.5 м от дна) слоев водной толщи на 51 станции, расположенных по всей акватории Российского сектора залива.

Сравнение данных, полученных в августе 1998 г. [3] с изученными зимними периодами показало более высокие средние концентрации обеих форм фосфора, содержащиеся в водах залива летом. Диапазоны концентраций $P_{\text{мин.}}$ летом 1998 г. (придонный и поверхностный слой) составляли 0.47–4.23 мкг-ат./л (в среднем – 2.48 мкг-ат./л). Суммарно, во все зимние исследования (поверхностный и придонный слой) они составили следующие значения: 0.10–4.90 мкг-ат./л $P_{\text{мин.}}$; в среднем – 1.28 мкг-ат./л $P_{\text{мин.}}$. Концентрации $P_{\text{орг.}}$ летом 1998 г. находились в пределах 1.12–3.37 мкг-ат./л (придонный и поверхностный слой, среднее – 2.10 мкг-ат./л). Во все зимние периоды исследований (поверхностный и придонный слой) они составили следующие значения: 0.01–3.00 мкг-ат./л $P_{\text{орг.}}$; в среднем – 1.03 мкг-ат./л $P_{\text{орг.}}$.

В июле 1998 г. концентрации кислорода в поверхностном слое залива

составляли 7.7–8.9 мг/л [3]. Согласно зимним наблюдениям, в поверхностном слое концентрации кислорода составляли 7.8–18.1 мг/л, а на большинстве изученных станций они находились выше значения 9.0 мг/л. В июле 1998 г. концентрация кислорода в придонном слое залива составляла 7.5–8.9 мг/л [3], что, в среднем, близко к его зимним значениям (5.2–12.5 мг/л O_2). Во многих районах залива концентрации кислорода в поверхностных водах превышали ее летние показатели. Это связано с тем, что его потребление на окислительные процессы в этот период резко снижается и является наиболее важным фактором, определяющим кислородный режим залива зимой.

В августе 1996 г. в Куршском заливе концентрации взвеси составили следующие значения: поверхностный слой – 3.1–50.8 мг/л (среднее – 18.8 мг/л), придонный слой – 5.5–138.1 мг/л (среднее – 44.6 мг/л); а в июле 1998 г.: поверхностный слой – 3.2–71.6 мг/л (среднее – 23.5 мг/л), придонный слой – 1.0–59.7 мг/л (среднее – 14.8 мг/л) [4]. Если суммировать эти данные по двум годам летних наблюдений (46 проб, 23 станции), концентрации взвеси в заливе колебались в очень широких пределах от 1.0 до 138.1 мг/л, и в среднем составили величину 25.8 мг/л [4].

Сравнительный анализ указывает: на значительно более низкие концентрации взвеси в водах залива; более низкую изменчивость ее концентраций и средних значений, как в поверхностном (0.2–24.4 мг/л, среднее – 3.5 мг/л), так и в придонном (0.2–36.4 мг/л, среднее – 3.6 мг/л) слоях во все изученные зимние периоды по сравнению с вышеуказанными данными по ее летним концентрациям. Концентрации взвеси в заливе во все зимние наблюдения колебались от 0.2 до 36.6 мг/л, а среднее ее значение составило 3.5 мг/л, что примерно в 7 раз меньше, чем летом. Это обусловлено, очевидно, со снижением роли активных биологических и гидродинамических процессов в заливе в ледовых условиях.

Уровень эвтрофикации залива зимой снижается, т.к. средние концентрации минерального и органического фосфора в это время примерно в 2 раза ниже их концентраций летом. Несмотря на изолированность от атмосферы ледовым покровом и отсутствия волнового перемешивания в заливе наблюдается достаточно хорошая аэрация придонного слоя, а так же значительное снижение концентраций взвеси и улучшение прозрачности вод по сравнению с летними сезонами. Отсутствие волнового взмучивания донных осадков приводит также к снижению вторичного поступления взвеси в придонные воды. Все эти факторы способствуют улучшению геоэкологической обстановки в водоеме.

Исследования проведены при финансовой поддержке проекта «Комплексные исследования процессов, характеристик и ресурсов Балтийского моря» (2008–2010 гг.) и «Разработка методов и технологий океанологического и информационного обеспечения эффективности управления и экологической безопасности морской деятельности России в

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сенин Ю.М. Особенности антропогенного воздействия Калининградской области на Балтийское море и водную экосистему в экономической зоне Российской Федерации // Тезисы X Международной конференции по рыбной океанологии. М.: ВНИРО, 1997. С. 112–113.
2. Gasiūnaitė Z., Daunys D., Olenin S., Razinkovas A. The Curonian Lagoon // Transboundary waters and basins in the South-East Baltic. Kaliningrad: Terra Baltica, 2008. P. 58–67.
3. Kravtsov V.A., Kravchishina M.D., Pankratova N.A., Kuleshov A.F. The recent sedimentation processes in the Curonian and Vistula Lagoons // Geology of the Gdansk Basin. Baltic Sea. Kaliningrad: Yantarny Skaz, 2002. P. 352–366.
4. Кравчишина М.Д. Особенности современного осадконакопления в южной части Куршского залива // Геология морей и океанов. Тезисы XIII Международной конференции по морской геологии. Т. 1. М., ИО РАН. 1999. С. 180–181.

The distribution of concentrations of biogenic elements (O_2 , P) and suspended particulate matter (SPM) in the Curonian Lagoon of the Baltic Sea in the conditions of its ice coverage in winter's low temperature seasons of 2010, 2011 and 2013 years were studied. Because of absence of active biological processes, the level of eutrophication of lagoon in winter seasons decrease significantly. The good aeration of near-bottom layer of lagoon was observed. Considerable decreases of concentrations of suspended particulate matter (SPM) and improvement of transparency of waters are observed also in winter as compared to summer seasons.

Кузнецов А.Н.¹, Федоров Ю.А.¹, Фаттал П.², Эбнер Ф.²

(¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, e-mail: fizgeo@sfsedu.ru;

²Университет Нанта, г. Нант (Франция), e-mail: paul.fattal@univ-nantes.fr)

**Динамика естественной трансформации нефтяного
загрязнения на западных побережьях Франции и Испании**

Kuznetsov A.N.¹, Fedorov Yu.A.¹, Fattal P.¹, Ebner F.¹

(¹Southern Federal University, Rostov-on-Don; ²University of Nantes, Nantes, France)

**Dynamics of oil pollution natural transformation on the western
coasts of France and Spain**

Настоящая работа посвящена анализу результатов многолетних совместных исследований географов Южного федерального университета и Университета Нанта (Франция) на западных побережьях Франции и Испании, загрязненных в результате аварийных разливов мазута. Цель исследований заключалась в выявлении закономерностей изменения компонентного состава нефтепродуктов, выброшенных на побережья, в природных условиях под действием различных природных факторов.

Северо-западное побережье Франции было сильно загрязнено в декабре 1999 г. в результате аварии танкера «Эрика» в Бискайском заливе. Танкер перевозил 31 тыс. т топочного мазута (fuel oil № 6 по международной классификации), в море попало около 20 тыс. т. Загрязнению подверглось около 450 км побережья [1, 2]. В ноябре 2002 г. новая, более серьезная по масштабу авария произошла у берегов Галисии (Испания): танкер «Престиж» с 77 тыс. т мазута российской марки М-100 на борту во время шторма затонул в 220 км к юго-западу от мыса Финистерре, объем разлива составил более 60 тыс. т. Нефтяным загрязнением было охвачено около 1200 км побережий Испании, Португалии и Франции [2, 3]. В марте 2008 г. вследствие разгерметизации трубопровода на нефтеперерабатывающем комбинате г. Донж в эстуарий реки Луары попало около 500 т флотского мазута (IFO-380 по международной классификации). В зоне загрязнения оказались особо охраняемые природные комплексы водно-болотных угодий. Часть разлившегося мазута была вынесена течением из эстуария и распространилась вдоль атлантического побережья в южном направлении на расстояние до 170 км от места разлива [4].

Выполненные авторами исследования проводились в октябре – ноябре 2004–2012 гг. на побережьях Франции (полуостров Круазик, остров Нуармуте, левый берег эстуария реки Луары) и Испании (район мыса Финистерре) и включали визуальную оценку уровня нефтяного загрязнения береговой зоны, отбор, полевое описание и лабораторный анализ образцов сохранившихся мазутных агрегатов, колонок береговых отложений. В общей сложности было отобрано и проанализировано 75 образцов мазутных агрегатов и 20 колонок пляжевых отложений мощностью до 30 см.

Анализ проб выполнялся в соответствии с современными аттестованными методиками, включающими колоночную и тонкослойную хроматографию, гравиметрический, инфракрасный фотометрический, люминесцентный и комбинированный оптический методы, позволяющие определять в воде и береговых отложениях суммарное содержание нефтяных компонентов, 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); а также выявлять присутствие углеводородов современного биологического происхождения [5, 6].

Ранее на основе результатов многолетних натурных наблюдений и мезокосменных экспериментов авторами была высказана и теоретически обоснована идея о возможности использования соотношения между содержанием относительно лабильных нефтяных компонентов – углеводородов – и консервативных смолистых компонентов в качестве упрощенного показателя степени трансформации нефтяного загрязнения [7–9]. Выявленный в ходе многолетних наблюдений экспоненциальный характер изменения этого соотношения во времени (рис.) позволяет использовать для описания динамики процесса кинетическое уравнение реакции первого порядка:

$$\alpha_t = \alpha_0 \cdot e^{-kt}, \quad (1)$$

где α_0 и α_t – значения соотношения $\alpha = \text{УВ/СК}$ в начальный момент и через временной интервал t , а k – константа скорости реакции, равная доле поллютанта, претерпевшего трансформацию за единицу времени, и связанная с полупериодом трансформации (T) выражением $k = \ln 2 / T$. Таким образом, константа скорости (k) и полупериод (T) экспоненциального уменьшения соотношения $\alpha = \text{УВ/СК}$ могут служить показателями скорости самоочищения загрязненных побережий. Причем, на наш взгляд, они подходит для этого лучше, чем массовые концентрации поллютанта, поскольку позволяют исключить влияние процессов его ремобилизации, переноса и рассеивания, которые не сопровождаются такими изменениями компонентного состава, как при биохимическом распаде.

В рассмотренных нами случаях средние значения полупериода трансформации нефтяного загрязнения варьировали от 426 до 2433 суток, в зависимости от формы нахождения поллютанта и географических особенностей береговой зоны (табл.). Наибольшей скоростью трансформации мазута выделялись побережья эстуария Луары, характеризующегося пониженной соленостью вод, а также верхние участки гранитных клифов и абразионных террас, часто осыхающие, хорошо освещаемые солнечными лучами и не испытывающих недостатка в кислороде. Сравнение с результатами аналогичных исследований в районе разлива мазута в Керченском проливе [10, 11] свидетельствует о том, что в

последнем случае в условиях меньшей солености вод, большего количества солнечных дней, меньших глубин, лучшей прогремости водной толщи в теплое время года, более интенсивного круговорота веществ, отсутствия приливо-отливных явлений и, как следствие, большего времени воздействия на слики ультрафиолетового излучения и воздуха процесс самоочищения протекает примерно в 2.5 раза активнее, чем на атлантических побережьях Франции и Испании. В то же время, в однотипных ландшафтных условиях ключевым фактором, определяющим разброс значений скорости распада поллютанта, является его дисперсность, от которой зависит поверхность соприкосновения с воздухом, морской водой и субстратом. Наименее активно трансформируются крупные скопления мазута в трещинах скал регулярно затопляемой части приливо-отливной зоны, особенно на подветренных отмелях участка побережья, укрытых от прямого воздействия штормов.

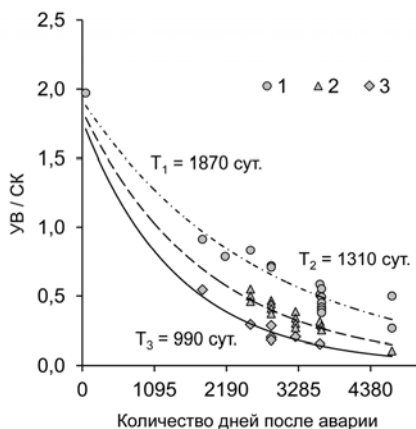


Рисунок. Изменение соотношения между содержанием углеводородов и смолистых компонентов (УВ/СК) в составе мазутных агрегатов в береговой зоне Бискайского залива с течением времени: 1 – крупные скопления мазута в трещинах скал и берегозащитных сооружений, укрытые от прямого воздействия морского прилива и солнечных лучей; 2 – подсохшие с поверхности корки мазута толщиной 2–8 мм, покрывающие скалы и скальные блоки берегозащитных сооружений; 3 – тонкие пленки мазута; Т – полупериод трансформации (индекс соответствует номеру в легенде).

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Госконтракт № 14.740.11.1045, Соглашение № 14.А18.21.0641, гранты Президента РФ НШ-5658.2012.5, МК-4216.2010.5), РФФИ (проекты 06-05-22001-НЦНИ_а, 13-05-93105-НЦНИЛ_а) и Национального центра научных исследований Франции (PICS 3451, LIA 1033).

Таблица. Полупериоды трансформации (в сутках) мазута с танкеров «Эрика» и «Престиж» на различных участках побережья

Участок побережья	Часть приливо-отливной зоны	Формы следов загрязнения		
		Тонкие пленки	Корки толщиной 2–8 мм	Крупные скопления
Полуостров Круазик , северный берег, широкая гранитная абразионная терраса, упирающаяся в невысокий гранитный клиф или дюну	верхняя	918 (1)	1311 (4)	2039 (1)
	средняя	1034 (3)	1359 (6)	1887 (4)
Остров Нуармутье , бухта восточной экспозиции, широкий песчаный пляж, упирающийся в гранитный клиф	верхняя	1025 (1)	1346 (2)	2433 (1)
Остров Нуармутье , берег западной экспозиции, чередование песчаного пляжа и гранитной абразионной террасы, переходящих в дюну и невысокий гранитный клиф	верхняя	984 (2)	1192 (2)	1887 (2)
	средняя	–	1422 (1)	2314 (2)
Эстуарий реки Луары , илистый берег северной экспозиции, поросший тростником, отсыпка из гранитных блоков	верхняя	426 (4)	759 (2)	891 (2)
	средняя	–	838 (2)	–
Мыс Финистерре , бухта западной экспозиции с широким песчаным пляжем и дюной, окаймленная высокими гранитными клифами	выше уровня прилива	–	–	2029 (1)
	средняя	–	1307 (2)	1618 (3)
Мыс Финистерре , берег бухты восточной экспозиции, высокий гранитный клиф	выше уровня прилива	–	–	1858 (1)
	средняя	–	–	1677 (2)

Примечание: в скобках указано количество обследованных образцов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tiercelin C., Marchand M., Rousseau C. Accident de l'Erika, Golfe de Gascogne (Sud-Bretagne), 12 décembre 1999 // Bulletin d'information du CEDRE. 1999–2000. № 13. P. 10–19.
2. Fattal P. Pollution des côtes par les hydrocarbures. Rennes, 2008. 395 p.
3. Rousseau C., Girin M. Accident du Prestige: le volet français // Bulletin d'information du CEDRE. 2004. № 19. P. 4–16.
4. Poncet F. Raffinerie de Donges: fuite sur une canalisation // Bulletin d'information du CEDRE. 2009. № 25. P. 4–11.
5. Страдомская А.Г., Дейниченко Н.В., Коваленко Л.Н., Ковалева Г.В. Методика выполнения измерений массовой концентрации 4–7-ядерных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в донных отложениях с использованием тонкослойной хроматографии и люминесценции. РД 52.24.513-2002. Ростов-н/Д.: Росгидромет, 2002. 11 с.
6. Страдомская А.Г., Рязанцева И.А. Массовая доля нефтяных компонентов в донных отложениях. Методика выполнения измерений с идентификацией их состава и происхождения ИК-фотометрическим, люминесцентным и газохроматографическим методами. РД 52.24.505-2010. Ростов-н/Д.: Росгидромет, 2010. 50 с.
7. Федоров Ю.А. Стабильные изотопы и эволюция гидросферы. М.: МО РФ Центр «Истина», 1999. 367 с.
8. 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.
9. Кузнецов А.Н., Федоров Ю.А. Нефтяное загрязнение в водных экосистемах. Закономерности естественной трансформации. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2011. 196 с.
10. Кузнецов А.Н., Федоров Ю.А. Закономерности распределения и трансформации нефтяного загрязнения в районе техногенной катастрофы в Керченском проливе // Известия Русского географического общества. 2010. Т. 142. Вып. 2. С. 53–59.
11. Kuznetsov A.N., Fedorov Yu.A., Fattal P. Les effets et le comportement du fioul déversé en 2007 dans le détroit de Kertch suite à un naufrage de pétrolier // Méditerranée. Revue géographique des pays méditerranéens. 2012. № 119. P. 91–99.

The present paper is devoted to the results of long-term field observations of oil pollution natural transformation on the Atlantic coasts of France and Spain polluted by spilled fuel oil from tankers “Erika” and “Prestige”. In the tidal zone the values of half-period of fuel oil traces’ transformation varied from 426 to 2433 days. The highest intensity of self-cleaning process was detected on the estuarial coasts and exposed rocky shores.

Мельник В.Ф., Лыгина Т.И.

(ГНЦ ФГУП «Южморгеология», г. Геленджик, e-mail: melnikvf@ymg.ru)

Фоновые экологические (гидробиологические)

характеристики одного из участков рудной провинции

Кларион-Клиппертон и связь их с конкрециеносностью

Mel'nik V.F., Lygina T.I.

(SSC "Yuzhmorgeologiya", Gelendzhik)

The background ecological (hydrobiological) characteristics of the one of sites in the Pacific ore province Clarion-Clipperton and their relation with ore-bearing

Государственный научный центр ФГУП «Южморгеология» с 1979 г. проводит геолого-разведочные работы на железомарганцевые конкреции (ЖМК) на абиссальных глубинах в центральной части рудной провинции Клирион-Клиппертон (Северо-Восточная котловина Тихого океана).

Разведочная деятельность сопровождается проведением фоновых экологических исследований. Определение фоновых экологических параметров исследуемых участков выполняется в соответствии с контрактными обязательствами перед Международным органом по Морскому Дну (МОМД) ООН. Фоновые экологические исследования призваны установить первоначальное состояние морской среды до осуществления контрактом деятельности, которая может привести к вредным последствиям для этой среды. Установление экологического фона необходимо для мониторинга возможного воздействия на морскую среду от добычной деятельности. Фоновые экологические исследования включают изучение гидрофизических, гидрохимических, геохимических и гидробиологических параметров морской среды в районе предполагаемой добычи.

В 2012 г. на прямоугольном участке площадью 4250 км² с координатами в центре 13°05' с.ш. и 133°10' з.д. были проведены морские геолого-разведочные работы, сопровождавшиеся изучением гидробиологических характеристик осадка в районе работ. Оценка фоновых параметров глубоководного бентоса проведена на основе исследования донных фотографий, полученных при непрерывном фототелевизионном профилировании морского дна, проб донных осадков и конкреций. В результате была проведена оценка фоновых характеристик глубоководного бентосного сообщества, включающего мегафауну, макрофауну, мейофауну, эпифауну и инфауну конкреций.

Наиболее представительными являются материалы для исследования животных мегафауны, в состав которой входят бентосные и бентопелагические организмы размером более 2 см, распознаваемые на донных фотографиях.

Для исследования фоновых характеристик мегафауны было изучено 44 280 цифровых фотографий морского дна, полученных на 32 профилях, пересекающих всю площадь района работ с ЮЗ на СВ с межпрофильным расстоянием 3 км. Профилирование выполнялось подводным буксируемым фототелевизионным комплексом «Нептун-Ц» производства ГНЦ ФГУП «Южморгеология». Буксировка подводного аппарата по профилям осуществлялась со скоростью 1.0–1.2 узла навстречу ветру и течению. Фотосъемка проводилась на расстоянии 3.5 ± 0.5 м от дна, с межкадровым расстоянием около 25 м. Средняя площадь фотокадра составила от 3.70 м² до 3.96 м². На основании полученных фотоматериалов изучены фоновые характеристики обитающей в районе работ мегафауны, включающие таксономический состав, численность и характер распространения по площади работ. Ниже приводится таксономическое дерево обнаруженных таксонов мегафауны по международной классификации ITIS (Integrated Taxonomic Information System).

Тип *Protozoa* (простейшие)

П/тип *Sarcodina* (саркодовые)

Н/класс *Rhizopoda* (корненожки)

Класс *Xenophyophorida* (ксенофиофориды)

Тип *Porifera* (губки)

Класс *Hexactinellida* (стеклянные губки)

Класс *Demospongia* (обыкновенные губки)

Тип *Cnidaria* (стрекательные)

П/тип *Medusozoa* (медузоидные)

Класс *Scyphozoa* (сцифоидные)

Класс *Hydrozoa* (гидроидные полипы)

Класс *Anthozoa* (коралловые полипы)

П/класс *Hexacorallia* (шестилучевые кораллы)

Отряд *Actiniaria* (актинии)

П/класс *Zoantharia* (зоантарии)

Отряд *Antipatharia* (антипатарии)

Отряд *Ceriantharia* (цериантарии)

П/класс *Octocorallia* (восьмилучевые кораллы)

Отряд *Pennatulacea* (морские перья)

Тип *Ctenophora* (гребневики)

Класс *Tentaculata* (щупальцевые)

Тип *Annelida* (кольчатые черви)

Класс *Polychaeta* (полихеты)

Тип *Arthropoda* (членистоногие)

П/тип *Chelicerata* (хелицероные)

Класс *Pycnogonida* (пикногониды)

Отряд *Pantopoda* (морские пауки)

П/тип *Crustacea* (ракообразные)
 Класс *Maxillopoda* (челюстеногие)
 Отряд *Pedunculata* (педункуляты)
 Семейство *Scalpellidae* (скальпеллиды)
 Класс *Malacostraca* (высшие ракообразные)
 П/класс *Eumalacostraca* (эумалакостраки)
 Отряд *Isopoda* (равноногие ракообразные)
 Отряд *Decapoda* (десятиногие ракообразные)

Тип Mollusca (моллюски)

Класс *Bivalvia* (двустворчатые)
 Класс *Gastropoda* (брюхоногие)
 Класс *Scaphopoda* (лопатоногие)
 Класс *Cephalopoda* (головоногие)

Тип Brachiopoda (брахиоподы)

Тип Echinodermata (иглокожие)

П/тип *Pelmatozoa* (пельматозои)
 Класс *Crinoidea* (морские лилии)
 П/тип *Eleutherozoa* (элеутерозои)
 Класс *Asteroidea* (морские звезды)
 Класс *Holothuroidea* (голотурии)
 Класс *Ophiuroidea* (офиуры)
 Класс *Echinoidea* (морские ежи)

Тип Hemichordata (полухордовые)

Класс *Enteropneusta* (энтеропнеусты)

Тип Chordata (хордовые)

П/тип *Tunicata* (оболочники)
 Класс *Ascidacea* (асцидии)
 П/тип *Vertebrata* (позвоночные)
 Н/класс *Osteichthyes* (костистые рыбы)
 Класс *Actinopterygii* (лучеперые рыбы)

В качестве наиболее распространенного таксона мегафауны установлен класс *Anthozoa* (коралловые полипы) типа *Cnidaria* (Стрекаательные), включающий такие отряды, как *Actiniaria* (актинии), *Antipatharia* (антипатарии), *Ceriantharia* (цериантарии) и *Pennatulacea* (морские перья). Общее количество животных этого класса, обнаруженных по материалам фотопрофилирования, составило 5 250 (23.8% от всех обнаруженных животных). На втором месте по распространенности находятся животные, относящиеся к классу *Xenophyophorida* (ксенофиофорида), тип *Protozoa* (Простейшие), обнаруженные в количестве 4 905 особей (22.2%). На третьем и четвертом – представители классов *Ophiuroidea* (офиуры) – 4 447 особей (20.2%), и *Echinoidea* (морские ежи) – 3 320 животных (15.1%) (тип *Echinodermata* – Иглокожие).

Плотность населения ксенофиофорид и офиур на некоторых участках района работ превышает 600 особей/га. Средняя численность других групп животных ниже и на отдельных участках достигает: для актиний – 450 особей/га, морских ежей – 400 особей/га, голотурий – 130 особей/га, губок – 120 особей/га, антипатарий – 70 особей/га.

Для наиболее распространенных групп бентосных животных изучен характер распределения по площади участка. Выявлено увеличение в южном направлении численности ксенофиофорид и офиур и уменьшение численности актиний и морских ежей. Отмечено более или менее однородное, с элементами мозаичности, распределение по площади района работ голотурий, губок и антипатарий. Места скоплений животных мегафауны в районе работ не обнаружены.

Для шести наиболее распространенных таксонов бентосной мегафауны, проведено сопоставление картин распределения животных и положения рудных скоплений. Полученные результаты позволили сделать следующие выводы:

- местообитания ксенофиофорид, офиур и губок не связаны со скоплениями ЖМК. Зоны наибольшей концентрации этих трех групп животных совпадают и располагаются, в основном, в безрудной центральной и малоперспективной южной частях района работ, большей частью за пределами рудных скоплений. Такие особенности распределения объясняются способностью ксенофиофорид и губок прикрепляться как к конкрециям, так и к поверхности осадка и других плотных осадочных или магматических пород (или укореняться в осадке), а также комплексным характером их питания (фильтрация, сбор частиц органики с поверхности осадка, частично хищный образ жизни). Повышенная концентрация органического вещества в осадке рядом с ксенофиофорами и губками обеспечивает благоприятные условия обитания рядом с ними способных передвигаться по поверхности дна офиур;

- области с более плотными популяциями морских ежей и, в особенности, актиний, тесно связаны с участками плотного залегания ЖМК: практически вся перспективная рудная площадь в северной части района работ совпадает с ареалами максимальной численности этих животных. В случае с актиниями это объясняется, по-видимому, тенденцией прикрепляться к поверхности конкреций, а в случае морских ежей – их способностью добывать себе пищу как с поверхности осадка, так и с поверхности конкреций, где они способны собирать не только свежавывающий осадок, но и прикрепленных животных.

- распределение голотурий более индифферентно по отношению к масштабам оруденения морского дна: в изученном районе выделяются рудные участки, как совпадающие с массовыми местообитаниями этих животных, так и характеризующиеся их минимальной численностью. Это связано с тем, что все голотурии питаются тонким слоем недавно осевших

взвешенных частиц, собирая их как с поверхности осадка, так и с поверхности конкреций; однако при этом нужно все же отметить, что участки наиболее массового обитания голотурий большей частью совпадают с участками плотного залегания конкреций – картина, напоминающая распределение морских ежей и актиний;

- распределение антипатарий, имеющее мозаичный характер, не обнаруживает тесной связи с ареалами распространения конкреций. Это связано с тем обстоятельством, что представители данного отряда, относящиеся к трем разным родам (*Bathypathes*, *Schizopathes* и *Abyssopathes*), ведут прикрепленный образ жизни, но при этом способны использовать в качестве субстрата как железомарганцевые конкреции, так и осадок, а в качестве источника пищи – объекты, находящиеся в придонной воде (как частицы взвешенного осадка, так и мелких животных). Это обуславливает их более или менее однородное расселение по площади изученного участка.

В результате проведенных исследований оценены фоновые экологические характеристики района работ в целом и рудной площади, в частности. Выявленные закономерности дают основание утверждать, что в случае промышленного освоения участка с целью добычи ЖМК наиболее уязвимыми группами бентосной мегафауны являются актинии, морские ежи и, в меньшей степени, – голотурии. Остальные группы наиболее часто встречающихся животных (ксенофиофориды, офиуры, губки и антипатарии), в основном, обитают за пределами участков, перспективных для разработки.

Выявленная связь численности различных групп животных с участками залегания ЖМК носит достаточно достоверный характер, поскольку выделение рудных скоплений и участков различной плотности населения бентосной мегафауны производилось на одной и той же основе – по одной и той же, достаточно густой, сети фотопрофилей.

ГНЦ «Южморгеология» и в будущем планирует проводить интенсивные исследования в области охраны окружающей среды, направленные на защиту природных экосистем и созданию плана по снижению вредного воздействия добычи ЖМК на морские экосистемы.

State Scientific Centre "Yuzhmorgeologia" carries out prospecting works on abyssal depths of a Clarion-Clipperton Fracture Zone (CCFZ) as a Mn- nodule exploration program contracted by the International Seabed Authority. The prospecting activity in area is accompanied by carrying out of background ecological researches including the study of the hydrophysical, hydrochemical, geochemical and hydrobiological parameters. Background characteristics of megafauna have been investigated on the studied site in 2012. Received results will allow warning effectively possible negative influences of industrial nodule mining on the environment.

Мельник Ф.В.

(Государственный Научный Центр «Южморгеология», г. Геленджик,
e-mail: melnikphv@mail.ru)

Способ построения карт пространственного распределения отдельных групп мегафауны на полях железомарганцевых конкреций, Тихий океан

Melnik Ph.V.

(State Scientific Center “Yuzhmorgeologia”, Gelendzhik)

Method of creating of spatial distribution maps of the particular megafauna groups on the manganese nodule fields, Pacific Ocean

В настоящее время месторождения железомарганцевых конкреций (ЖМК) в зоне между разломами Кларион и Клиппертон, в северо-восточной тропической зоне Тихого океана, являются предметом интенсивных исследований. Эти исследования проводят целый ряд государственных и частных компаний, которые получили лицензии на разработку месторождений ЖМК от Международного органа по морскому дну (МОМД). Одновременно с выдачей лицензий МОМД осуществляет строгий контроль за соблюдением всеми странами и компаниями правил поиска и разведки ЖМК на выделенных участках морского дна и обязывает проводить фоновые экологические исследования на этих участках.

Предварительные исследования и эксперименты, выполненные в период 70-х – 90-х годов двадцатого столетия, показали, что основное воздействие при масштабной добыче ЖМК будет оказано на сообщество глубоководного бентоса [1–5]. В этой связи одной из важных задач экологических исследований является построение схем пространственного распределения отдельных таксонов бентосной фауны с целью определения ареалов их распространения.

Все организмы глубоководного бентосного сообщества подразделяются на размерные группы – мегафауна, макрофауна, мейофауна и микрофауна. Если для исследования трех последних групп используются пробы осадков, то для изучения фоновых характеристик мегафауны (животные крупнее 2 см) используются донные фотографии, расположенные на профилях.

Характерной особенностью распределения животных мегафауны в глубоководной среде является их большая разреженность, по сравнению с другими размерными группами бентоса. В связи с этим для построения карт пространственного распределения животных этой размерной группы разработана специальная методика с применением ГИС программы MapInfo и дополнительным модулем Vertical Mapper. Использование этих программ позволяет тот факт, что каждый кадр морского дна имеет точную географическую привязку.

В качестве примера используем прямоугольный участок дна площадью 4250 км², расположенный на абиссальных глубинах в зоне между разломами Клариян и Клиппертон с координатами в центре 13°05' с.ш. и 133°10' з.д., и один из наиболее многочисленных таксонов мегафауны – актиний. Из 44280 донных снимков актинии были обнаружены на 3500 кадрах. Из этого количества кадров только на 238 отмечено более одной особи. Всего же на кадрах дна на этом участке обнаружено 3819 актиний.

Каждый профиль с фотокадрами делится на отрезки, длина которых примерно равна расстоянию между профилями. Для каждого такого отрезка рассчитывается плотность актиний (особей/гектар), и это значение присваивается точке, являющейся центром отрезка. Результат такого преобразования показан на рис. 1.

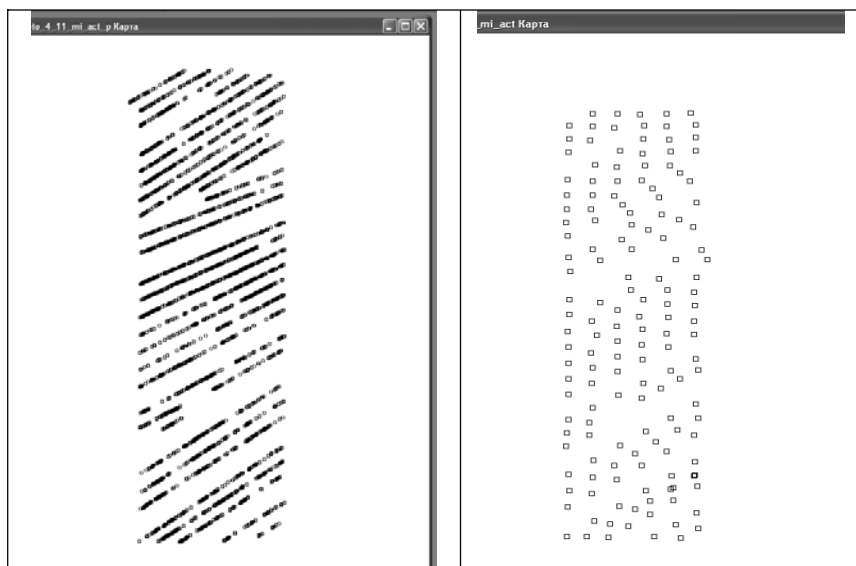


Рисунок 1. Преобразование данных по численности актиний на донных фотографиях

Теперь каждой точке соответствует определенное значение плотности распределения животных (в данном случае актиний), и с помощью модуля Vertical Mapper можно строить карту этого распределения.

В качестве интерполяции был использован метод расстояния до «ближайшего соседа» (Natural Neighbour). В результате использования этого интерполяционного метода мы получаем предварительную тоновую схему, на которой оттенками различной интенсивности выражены величины плотности актиний для всего участка (рис. 2).

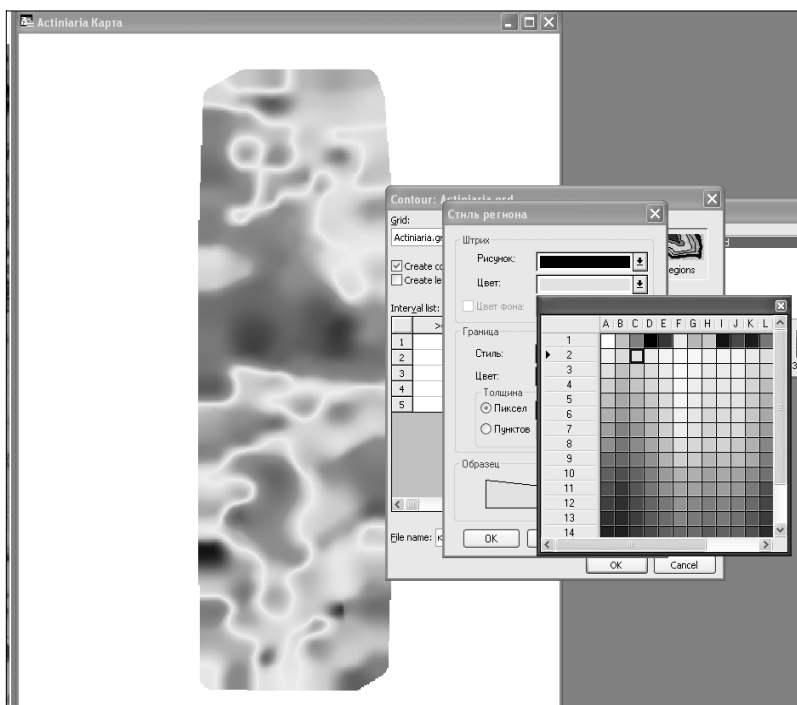


Рисунок 2. Предварительная тоновая схема распределения актиний

После получения такой схемы необходимо выбрать количество интервалов значений, в которые укладываются величины плотности, и цвет, градации которого будут выражать эти значения.

Из опыта построения карт распределения отдельных таксонов глубоководного бентоса, а также учитывая минимальные и максимальные значения плотности отдельных групп животных можно отметить, что количество интервалов значений колеблется от 3 до 5. При выборе большего количества интервалов карта становится трудно читаемой.

Градации оттенка выбранного цвета, используемого при построении карты, должны отличаться друг от друга на два интервала. Это позволит избежать слияния областей с различными плотностями распределения животных, особенно при мозаичном характере такого распределения.

Окончательный вариант карты распределения определенного таксона мегафауны получается путем накладывания дополнительных слоев, содержащих информацию о расположении кадров с животными, контуре исследуемого участка, координатной сетки и легенды (рис. 3).

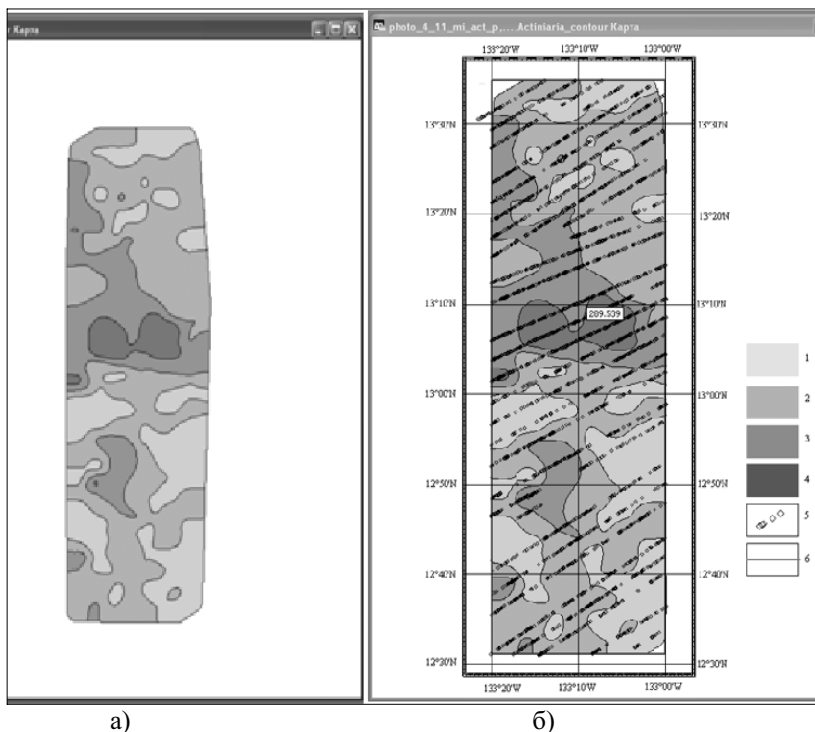


Рисунок 3. Последние этапы построения карты распределения актиний: а) области с различными плотностями актиний; б) окончательная карта

Необходимо отметить, что данный метод построения карт распределения глубоководной мегафауны подходит только для наиболее массовых таксонов этой размерной группы бентоса. В исследуемом районе к ним, в частности, относятся ксенофиофориды, актинии, офиуры, морские ежи, голотурии, губки и антипатарии. Животные, относящиеся к другим таксономическим группам, встречаются намного реже, и для определения характера их распространения достаточно отметить на карте координаты кадров их обнаружения.

Данный метод построения карт распределения наиболее массовых таксонов мегафауны удобен тем, что на основе полученного материала можно определять ареалы распространения глубоководной фауны и выявлять зависимости распределения основных групп бентоса от особенностей геоморфологического строения морского дна и плотности распределения полиметаллических конкреций [6]. Это, в свою очередь, поможет разработать эффективные методы защиты окружающей среды при промышленной эксплуатации глубоководных месторождений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bluhm H., Schriever G., Thiel H. Megabenthic recolonization in an experimentally disturbed abyssal manganese nodule area // *Marine Georesources And Geotechnology*. 1995. V. 13 (4). P. 393–416.
2. Jones A.T. Review of Benthic Impact Experiments Related to Seabed Mining // *Offshore Technology Conference*, 1–4 May 2000, Houston, Texas. 2000. V. 1. P. 263–266.
3. Morgan Ch., Odunton N., Jones A. Synthesis of environmental impacts of deep seabed mining // *Marine Georesources And Geotechnology*. 1999. V. 17 (4). P. 307–356.
4. Sharma R. Deep-sea impact experiments and their future requirements // *Marine Georesources And Geotechnology*. 2005. V. 23 (4). P. 331–338.
5. Thiel H., Schriever G., Foell E. Polymetallic nodule mining, waste disposal, and species extinction at the abyssal seafloor // *Marine Georesources And Geotechnology*. 2005. V. 23 (3). P. 209–220.
6. Мельник В.Ф., Лыгина Т.И. Фоновые экологические (гидробиологические) характеристики одного из участков рудной провинции Кларин-Клиппертон и связь их с конкреционностью // *Данный сборник*.

A new method has been created to develop the distribution maps of main groups of the abyssal megafauna inhabiting manganese nodule fields. Data on the number of megafauna (animals mostly exceeding in length 2 cm) are taken from the bottom photographs placed on the profiles over investigated site. This method is based on the processing of megafauna density data and creating maps, using the exact coordinates for each bottom photo. Distribution maps of main megafauna groups will help to create effective environment protection methods during the manganese nodule exploitation.

Мысливец В.И., Шипилова Л.М., Рязанцев Г.Б.

(Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва,
e-mail : myslivets@yandex.ru)

Некоторые опасные процессы в береговой зоне

Myslivets V.I., Shipilova L.M., Ryazantsev G.B.

(M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow)

Some hazardous processes in the coastal zone

Абразия, оползни. На побережьях Мирового океана один из наиболее неблагоприятных процессов — абразия, которой подвержено 41% берегов Мира [1]. Приливы оказывают меньшее воздействие, но расширяют зону прибоя. Защите от абразии подлежат только берега, сложенные размываемыми породами, поскольку скальные породы почти не размываются.

Оползневые процессы широко распространены по берегам наших южных морей. На Черном море, на участке от Анапы до Туапсе и в городской черте Сочи, оползневые процессы весьма активны. Примером успешной борьбы с оползнями служит одесское побережье. Здесь была срезана большая часть берегового обрыва, что уменьшило нагрузку; устроен дренаж; построены бунны и в межбунных промежутках насыпаны искусственные пляжи; для уменьшения высоты штормовой волны сделан подводный волнолом. На берегах Азовского моря обвальнo-осыпные и оползневые процессы развиваются в береговых обрывах, сложенных лессовидными суглинками.

Естественной защитой от разрушения обрывистых берегов служат широкие пляжи, для невысоких — дюнный пояс, образовавшийся из перевейанных песков пляжа и закрепленный растительностью. Разработаны и методы искусственной защиты берегов, в том числе увеличение ширины пляжа за счет строительства бун с последующим заполнением межбунных карманов песком, а также волноотбойные стенки, каменные наброски, подводные распластанные волноломы, другие волногасящие устройства, а в некоторых случаях — байпасинг.

"Черные пески". Существуют и другие не меньшие опасности. Одна из них — возможность радиоактивного заражения. Речь идет о "черных песках".

Черные пески на морских побережьях обнаружены в Индии, Бразилии, Шри-Ланке, а в России и на Украине они встречаются на Черном и Азовском морях [2]. Все эти районы приурочены к побережьям в пределах древних докембрийских щитов. Речные потоки, размывая в течение очень долгого времени кристаллические породы, формировали наносы, обогащенные тяжелыми минералами. Образовывались россыпи как полезных компонентов, так и опасных радиоактивных минералов. Когда пески попадали в береговую зону, эстафету формирования россыпей

подхватывали волновые процессы. Они продолжали дифференциацию пляжевого материала, неравномерную в пространстве и во времени. Первая особенность проявляется в обогащении песками в определенных местах, а вторая — в слоистости рудных песков (чередование чистого песка с песком, обогащенным тяжелыми минералами). В зависимости от характера и содержания рудного компонента прибрежные россыпи могут служить ресурсом береговой зоны, но могут быть и опасными с точки зрения радиоактивности.

Особенность берегов южных морей не только в существовании "черных песков", а в том, что здесь накладываются сразу несколько факторов: наличие радиоактивных песков, высокая плотность населения и отдыхающих, сильный ветер.

После штормов на пляжах северного побережья Азовского моря в зоне заплеска образуются скопления ильменит-циркон-монацитовых минералов, содержащих естественные радионуклиды (торий, уран и продукты их распада). Внешне это проявляется в наличии на песчаных пляжах пятен и полос черного цвета ("черные пески"). От других темных объектов на поверхности пляжа (грязевые наносы, перегнившие водоросли) их легко отличить по характерному металлическому блеску и высокой плотности. Площадь их различна (от долей 1 м^2 до сотен м^2). Мощность слоя может меняться от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров.

Летом 1997 и 1998 гг. было проведено рекогносцировочное обследование северного побережья моря от корневой части косы Обиточная до г. Таганрога. При обнаружении "черных песков" производился замер уровня γ -излучения. Непосредственно на поверхности "черного песка" уровни радиации имеют значения несколько сотен mkg/час , в зависимости от толщины слоя и степени обогащения радионуклидами, но уже в нескольких метрах от пятна на обычном пляжном песке принимают нормальные значения (15–20 mkP/час). Было установлено, что "черные пески" встречаются на пляжах повсеместно, но уровень радиации в них неодинаков. К западу от г. Таганрога он не превышает 10–20 mkg/час , что почти равно естественному радиоактивному фону. На выходе из Таганрогского залива, западнее г. Мариуполя интенсивность излучения местами достигает 400–600 mkg/час и даже 900 mkg/час .

Непосредственно на поверхности "черного песка" уровни радиации имеют значения в несколько сотен mkP/час , в зависимости от толщины слоя и степени обогащения радионуклидами, но уже в нескольких метрах от пятна на обычном пляжном песке принимают нормальные значения (15–20 mkP/час). По данным ООН, годовая доза, получаемая человеком от естественного облучения, составляет 2.4 мЗв (1 мЗв/час равен 100 mkg/час).

Гамма-спектрометрия показала, что основными радиоактивными компонентами песков является торий-232, уран-238 и продукты их распада. В зонах накопления радионуклидов ионизирующее излучение может

превышать нормальный фон в десятки раз. Во влажном состоянии пески удерживаются на поверхности пляжей, но, высыхая, мелкие частички "черного песка" поднимаются в воздух сильными ветрами, которые в этих районах довольно часты. Попадание радиоактивных эманаций и аэрозолей внутрь организма является серьезным фактором онкологических заболеваний. Минералогический анализ "черного песка", отобранного в различных точках побережья, показал, что не всегда он содержит естественные радионуклиды, которые характерны для монацитовых песков и отсутствуют в песках, где тяжелая подфракция представлена в основном ильменитом. Это обстоятельство говорит, по-видимому, о существовании непропусков наносов и о наличии замкнутых литодинамических ячеек. Уклоны мористого склона пляжа, составляющие 8–12°, наиболее благоприятны для накопления радиоактивных песков. Это связано с приуроченностью к этой части пляжа наиболее активного прибойного заплеска.

Иногда и в обнажениях береговых обрывов можно наблюдать прослои и целые пласты "черного песка" мощностью до 10–15 см. Анализ профильного распределения ^{232}Th в грунтах, слагающих искусственные обнажения (h~6 м) в притеррасной части р. Камышеватки, не выявил горизонтов аккумуляции данного элемента. Было отмечено лишь изменение концентрации ^{232}Th в зависимости от гранулометрического состава грунтов. Выявлено увеличение концентрации ^{232}Th в глинистых прослоях и снижение в песчаных, что обусловлено исходными различиями в их минералогическом составе. Седиментационный материал, поступающий в береговую зону за счет разрушения коренного берега, не единственный и не основной источник черных песков. Детальные геолого-геоморфологические исследования, проводившиеся на Азовском море около 30 лет назад, и затронувшие, в частности, вопросы образования прибрежно-морских россыпей, показали высокое содержание тяжелой фракции в прибрежных аккумулятивных телах — пляжах и косах. Было установлено, что в донных отложениях концентрация тяжелых минералов на порядок ниже, чем в береговых [3].

На побережьях Белого и Балтийского морей так же, как и на Азовском море, размываются породы древнего докембрийского щита. Пока сообщения о радиоактивных песках на пляжах этих морей отсутствуют. Тем не менее, эта проблема требует внимательного изучения.

"Зыбучие пески". В настоящей статье под "зыбучими песками" понимаются те пески береговой зоны, которые могут внезапно терять свою несущую способность, что представляет серьезную опасность для людей и животных.

На Северном побережье Азовского моря в районе кос Белосарайская и Бердянская существуют участки пляжа и подводного берегового склона, опасные в отношении "зыбучих песков". Можно предположить, что

возникновение таких опасных мест связано с разгрузкой выходящего из толщи песка природного газа, образующегося в результате разложения современного органического вещества (планктонного происхождения) или глубинного происхождения. Одно из таких мест находится в черте пос. Юрьевка; здесь отмечалась гибель людей в 2009 г.



Рисунок 1. Интенсивность радиации на Северном побережье Азовского моря в mkg/час

Значительные колебания уровня. Поскольку Азовское море мелководное, для него очень характерны сгонно-нагонные явления и сейшевые колебания уровня. Их влияние особенно заметно на низменных побережьях — дельтах Дона и Кубани, лиманах (типа Ейского), участках развития низких террас. Амплитуда колебаний, вызванных этими причинами, достигает от 2,6 м около Казантипа до 6 м в районе Таганрога. В Таганрогском заливе ветровые нагоны возникают при длительных и сильных ветрах с моря; сейшевые колебания связаны с прохождением циклонов и антициклонов. В холодное время года такие нагоны часто совпадают со штормами; в теплое время они могут происходить при ясной погоде и особенно опасны для отдыхающих. Показательна в этом плане коса Долгая, манящая отдыхающих песчаными пляжами, протягивающимися на многие километры. При неожиданном подъеме уровня отдыхающие иногда не успевают добраться до безопасного берега. Во время нагонов море может проникать вглубь суши на несколько километров; это представляет большую опасность для людей. Весной

2013 г. сильный подъем уровня отмечался в дельте Дона.

Льды. Ледовый фактор играет большую роль в морях высоких широт; на юге европейской России моря замерзают в приустьевых областях рек при пониженной солености воды. Для береговой зоны опасными являются подвижки ледяных полей и торошение льда. При движении льда в сторону берега он может срезать причальные сооружения и причинить ущерб постройкам на берегу.

Илы в береговой зоне. В Белосарайском заливе Азовского моря и на некоторых других участках накапливаются органические илы, образующиеся в результате разложения планктона. Прибрежные илы достигают мощности 4–6 м [3], насыщены биогазом — метаном, содержание которого достигает 93–94 %. Площадь, занятая илами в Белосарайском заливе, достигает более 30 км². Илы, как правило, сосредоточены на глубинах 1 м и более. Однако в последние годы отмечается наступание илов на пляжи кутовой части залива. Это делает невозможным использование пляжей в рекреационных целях. Вместе с тем запасы биогаза в илах представляют собой ценнейший ресурс береговой зоны. Существуют предложения по разработке сравнительно несложной технологии сбора и утилизации биогаза, запасы которого могли бы обеспечить автотранспорт такого города, как Мариуполь. В отличие от обычного природного газа, биогаз не нуждается в дополнительной очистке. Кроме того, он представляет собой возобновляемый источник энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукьянова С.А. Соловьева Г.Д. Абразия морских берегов России. М.: Изд-во Московского ун-та, 2009. С. 40–44.
2. Аксенов А.А., Невеский Е.Н., Калинин В.В., Костоглодов В.В. Литологические исследования на морском шельфе с использованием данных о естественной радиоактивности // Литодинамика, литология и геоморфология шельфа. М.: Наука, 1976. С.179–188.
3. Хрусталев Ю.П., Щербаков Ф.А. Позднечетвертичные отложения Азовского моря и условия их накопления. Изд-во Ростовского университета, 1974. 150 с.

Considered dangerous processes in the coastal zone of the Azov Sea - abrasion, landslides, "Black Sands", floating ice, oscillations level, "shifting sands." The values of radioactivity in different parts of the coast are shown.

Немировская И.А.¹, Монько А.Н.²

(¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва; nemir@ocean.ru; ²ООО «Газпром геологоразведка», Москва, a.monko@ggr.gazprom.ru)

Углеводороды в воде и донных осадках Карского моря

Nemirovskaya I.A.¹, Mon'ko A.N.²

(¹P.P. Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow; ²“Gazprom geologorazvedka”, Moscow)

Hydrocarbons in water and bottom sediments of the Kara Sea

В связи с активизацией добычи нефти на арктическом шельфе исследование УВ в экосистеме арктических морей приобретает особую актуальность. В настоящее время уже зафиксированы факты локального и фонового загрязнения отдельных районов Арктики, а также трансграничного переноса загрязняющих веществ (ЗВ) атмосферными и водными массами на большие расстояния [1]. По разным оценкам [2] от 1 до 3% от общих объемов добытой в Западной Сибири нефти поступило в окружающую среду. Это составило от 20 до 200 млн. т разлитой нефти, которая до сих пор остается главным фактором экологического неблагополучия в Карском море в бассейнах Оби и Енисея. Последнее приводит к существованию многочисленных экологических «горячих точек» и «импактных зон», где загрязнены воздух, почва, поверхностные и подземные воды, деградированы экосистемы [1].

С целью определения уровней, происхождения и трансформации УВ (алифатических и полициклических ароматических – ПАУ) было проведено их исследование в поверхностных водах и донных осадках различных районов Карского моря (2010 и 2011 гг.).

В 2010 г. было сделано 2 съемки в Обской губе: сразу же после отщипывания губы ото льда – с 29 июля по 17 августа 2010 г., и во время межени (низкого стока) с 18 сентября по 7 октября (экспедиция на судне «ОТА-777»). Геологоразведочные работы в акваториях Обской и Тазовской губ, включая глубокое бурение, уже привели к открытию ряда газовых и газоконденсатных залежей, в том числе крупных (месторождения Каменномысское-море, Северо-Каменномысское, Семаковское, Тота-Яхинское, Антипаютинское, Чугорьяхинское). Подсчитанные запасы газа по категории С1 в пределах этих акваторий составляет 300 млрд м³, а весь газовый потенциал Обской и Тазовской губ 4.7 и 1.6 трлн м³ соответственно.

Полученные данные установили, что основное количество УВ в толще воды содержалось во взвеси, так как их концентрации во время летней съемки в 35–40 раз, а во время осенней в 25–30 раз были выше, чем в растворенной форме. Обусловлено это высокими концентрациями в воде этого района взвеси (в среднем 12–46 мг/л), которые возникают из-за взмучивания донных осадков и абразии берегов. При этом наблюдалась

значительная изменчивость концентраций УВ в зависимости от времени наблюдения (рис. 1).

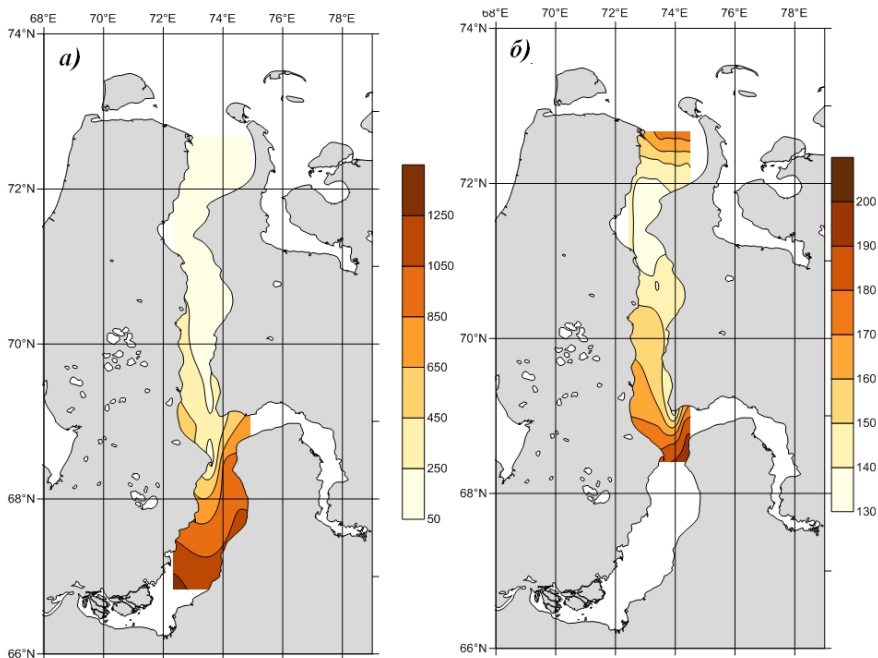


Рисунок 1. Распределение концентраций ПАУ во взвеси в поверхностных водах Обской губы в летний (а) и осенний (б) периоды наблюдений

Однако как летом, так и осенью повышенное содержание ПАУ приурочено к участкам с самой высокой антропогенной нагрузкой в южной части Обской губы, при смешении вод рек Оби и Таз, а также в северной части при смешении вод Оби с Карским морем. Эта тенденция в распределении УВ сохранялась и в поверхностном слое донных осадков. Повышенные их концентрации приурочены к супеси, легким суглинкам и глинам. В тоже время отсутствовала непосредственная связь между содержанием ПАУ и гранулометрическим типом осадков. Нафталиновая ассоциация ПАУ локализовалась в донных отложениях на участках газовых и газоконденсатных месторождений, располагающихся как на берегу, так и акватории Обской губы, а также в зоне смешения морских и речных вод ($> 50\%$ от суммы). Более высокое содержание фенантроновой ассоциации ПАУ в летний период наблюдалось в осадках преимущественно в южной части Обской губы, непосредственно рядом с углеводородными месторождениями. В осенний период повышенные их концентрации были

отмечены по всей исследуемой акватории. Этот ареал в относительно чистых районах образуется при трансформации органического вещества (ОВ) в процессах диагенеза в осадках богатых гумусом, или при дегидрировании стероидов микроорганизмами [3]. Концентрации канцерогенных полиаренов (1,2-5,6-дибензантрацен, бенз(а)пирен, 11,12-бензфлуорантен, 3,4-8,9-дибензпирен) установлены в следовых количествах и заведомо ниже ПДК. Качественный и количественный состав ОВ в воде и осадках Обской губы указывает на быструю утилизацию не только компонентов, поступающих с речным стоком, но и первично-продуцируемых в самой губе.

Последующие исследования (2011–2012 гг.) также установили высокие концентрации УВ в водах Обской губы [4]. В поверхностном слое содержание алифатических УВ в 2012 г. изменялось в интервале 10–810 мкг/л, в придонном – 30–1330 мкг/л. Причем в 78% проб концентрации УВ в воде превышало 50 мкг/л – ПДК для нефтяных УВ. При этом их содержание, как и ранее, возрастало по направлению к зоне смешения вод Обской и Тазовской губ. В тоже время в донных осадках концентрации алифатических УВ были довольно низкими и не превышали 10 мкг/г – фоновое содержание для песчанистых отложений.

В сентябре 2011 г. исследования были проведены в различных районах Карского моря (59 рейс НИС «Академик Мстислав Келдыш») [3]. Особое внимание было уделено фронтальным зонам: р. Енисей – Карское море и желоб Св. Анны. В маргинальном фильтре Енисея наиболее высокие концентрации УВ приурочены к физико-химической зоне маргинального фильтра (рис. 2). С увеличением солености при повышении количества коллоидно-дисперсного материала речных частиц образуется морская взвесь с развитой поверхностью, содержащая крупные флоккулы глинистых минералов и коллоидные формы ОВ [5]. В результате в центральной части разреза на станциях 5014–5021 в диапазоне солености 2.3–4.3 епс увеличивается содержание УВ, особенно во взвешенной форме (до 29 мкг/мг взвеси, ст. 5018). Приливно-отливные явления приводят к дополнительной изменчивости всех показателей. Поэтому не происходит плавного уменьшения концентраций и отношения $УВ_v/УВ_p$ с увеличением солености. Максимум этого отношения приурочен к ст. 5022 – 4.67, с максимальной мутностью вод. В маргинальном фильтре Енисея концентрации как алифатических УВ, так и ПАУ в поверхностных водах и осадках в сентябре 2011 г., изменялись в меньшем диапазоне, чем в маргинальном фильтре Оби в сентябре 2007 г. [3] Такое различие связано с характером пород, слагающих бассейны водосбора этих двух рек. В отличие от Оби, сток Енисея зарегулирован, в результате произошло снижение поступления наносов более чем в 2 раза – с 13 млн. т/год до 4.9 млн. т/год.

Высокая изменчивость концентраций УВ в поверхностных водах наблюдалась также в центральной части моря и в районе желоба Св. Анны.

Их содержание здесь достигало 40–80 мкг/л, то есть величин сопоставимых, или даже превышающих рыбохозяйственного значения ПДК в водоемах для нефтяных УВ. Эта фронтальная зона высоких градиентов температуры между арктическими водами и водами, опресненными материковым стоком, маркировалась также высокими градиентами концентраций хлорофилла, растворенного ОВ и взвеси. Поэтому увеличение концентраций УВ обусловлено природными процессами. Кроме того, в составе алканов воды и взвеси доминировали природные автохтонные соединения, а в донных осадках – аллохтонные.

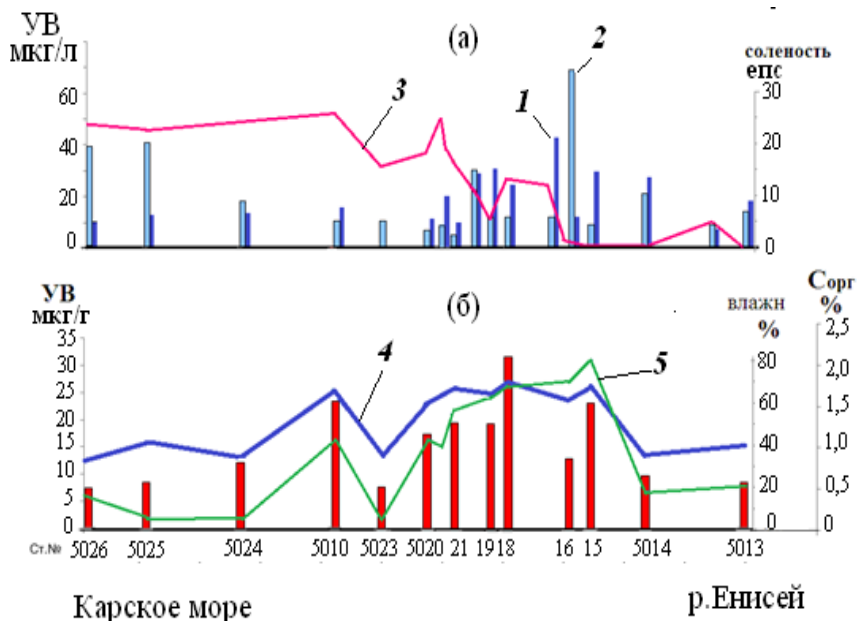


Рисунок 2. Распределение концентраций УВ (а) в поверхностных водах и (б) в донных осадках. (1) –УВ во взвешенной, (2) –УВ в растворенной формах, (3) – соленость, (4) – влажность, (5) – $C_{орг}$.

Таким образом, доминирование в составе ПАУ в акватории месторождений нафталина относительно метилированных гомологов может свидетельствовать о том, что на их концентрации и состав оказывает влияние природное высачивание легких полиаренов из осадков. Поэтому в районе газоконденсатных месторождений повышенные концентрации алифатических УВ и ПАУ обусловлены не только загрязнением в результате хозяйственной деятельности, но и миграционными процессами из толщи осадков. Возможно, «горячие точки» существуют в водосборе рек Карского моря. Было установлено, что воды в нижнем течении рек Оби,

Пура, Надыма, характеризуются как «чрезвычайно грязные», а воды р. Таз как «значительно загрязненные» [4]. Видимо, более значимым процессом загрязнения донных осадков становится дальний перенос ЗВ с водами протоков, пересекающих районы нефтедобычи, куда они попадают с поверхностными и подземными стоками с буровых и технологических площадок. Поэтому в 2002–2003 гг. в период проведения буровых работ в Обской губе концентрации УВ в поверхностном слое осадков повысились до 55–205 мкг/г.

На основании данных по количеству поступившей нефти и количеству УВ в различных морских объектах, а также учитывая, что сырая нефть содержит в среднем 5.8% н-алканов и 4.7% ПАУ была сделана оценка потоков алканов и ПАУ в моря Арктики [6]. Согласно этому количество нефтяных УВ, поступающих при добыче, транспортировке и потреблении нефти значительно ниже (4% в море и 9% на суше), по сравнению с поступлениями от природных просачиваний (85% в море и 74% на суше). Нефтяные УВ, выносимые со стоком Оби и Енисея оседают в зоне маргинальных фильтров этих рек и не попадают в открытые районы Карского моря.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-05-00456а); Президиума РАН (программа № 23), ОНЗ РАН («Наночастицы во внутренних и внешних сферах Земли»), гранта президента РФ НШ-618.2012.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диагностический анализ состояния окружающей среды арктической зоны Российской Федерации (расширенное резюме) М.: Научн. мир, 2011. 124 с.
2. Патин С.А. Нефтяные разливы и их воздействие на морскую среду и биоресурсы. М.: ВНИРО, 2008. 507 с.
3. Немировская И.А. Нефть в океане (загрязнение и природный поток) М.: Научный мир, 2013. 438 с.
4. Итоговый технический отчет «Обследование устьев ликвидированных скважин в акватории Обской и Тазовской губ Карского моря. М.: Питергаз, 2013.
5. Лисицын А.П. Маргинальные фильтры и биофильтры Мирового океана // Океанология на старте XXI века. М.: Наука, 2008. С. 159–224.
6. AMAP Chapter 4. Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and other Contaminants Related to Oil and Gas Activities in the Arctic. Oslo: AMAP, 2007. 87 p.

Hydrocarbons concentrations in the Kara Sea increase due to natural processes. In the Ob Bay in the area of gas condensate fields elevated concentrations of aliphatic hydrocarbons and PAH pollution caused as a result of economic activity, but also migration of sediment thickness.

Овсебян А.Э., Федоров Ю.А.

(Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, e-mail: ovsepleat@yandex.ru)

Суточная динамика ртути в воде реки Северная Двина

Ovsepyan A.E., Fedorov Yu.A.

(Southern Federal University, Rostov-on-Don)

Diurnal dynamics of mercury in the Northern Dvina River waters

Вопросы сохранения природной среды северных регионов нашей планеты остаются особо актуальными в настоящее время. Арктика служит своего рода отстойником для тяжелых металлов, которые попадают в северные районы из местных и расположенных за её пределами источников [1–5]. Ртуть по сей день остаётся одним из приоритетных токсикантов окружающей среды и этим озабочено мировое сообщество. Так, 19 января 2013 г., после четырех лет переговоров, участниками ООН был согласован новый международный документ по проблеме ртутного загрязнения окружающей среды, целью которого является сокращение использования ртути в промышленности, а также ликвидация накопленного ртутного загрязнения (Минаматская конвенция о ртути) [6].

Объект исследования – устьевая область реки Северная Двина, длительное время подвергалась воздействию сбросов сточных вод и выбросов крупных целлюлозно-бумажных комбинатов, в технологический цикл которых входила ртуть [7–10]. Современные исследования показывают наличие постоянно сохраняющегося уровня концентраций ртути выше фоновых в воде, донных отложениях и некоторых других объектах природной среды [4, 6, 10–12].

Изучение суточной динамики ртути даёт возможность моделировать и прогнозировать временные особенности поведения металла и его соединений в зависимости от имеющихся условий среды. Летом 2011 г. был проведен натурный эксперимент на реке Северная Двина, в ходе которого исследовались закономерности внутрисуточной изменчивости концентраций и потоков ртути, выявление приоритетных факторов миграции и трансформации элементов в устьевой области реки Северная Двина.

Отбор проб производился с периодичностью в 3 часа с 10 часов 16 августа до 10 часов утра 17 августа, с борта научно-исследовательского судна Айсберг-2 на станции о. Соломбала, г. Архангельск – река Северная Двина, в 39 км выше 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 батометрами (Hydro-bios) в стеклянную посуду. Более подробно с методикой отбора,

консервации и подготовки проб к анализу можно ознакомиться в работах [5, 7, 9]. Определялись валовая, общая растворенная форма ртути и ртуть во взвеси.

Определение растворенного в воде кислорода осуществлялось при помощи объемного метода Винклера; измерение солености, pH и Eh вод и донных осадков – при помощи сертифицированных приборов фирмы «Экотест». Определение концентраций ртути в воде проведено методом атомной абсорбции в холодном паре по аттестованной методике [7]. При анализе серии проб периодически проводили контроль повторяемости получаемых результатов. Погрешность определения концентраций ртути составляла от 10 до 15%.

Концентрации валовой формы ртути изменялись в поверхностном горизонте в пределах: 0.002–0.095, составив в среднем 0.048 мкг/л; в придонном горизонте: 0.007–0.062, в среднем составив 0.025 мкг/л.

Обнаружено, что в поверхностном горизонте воды ярко выраженный максимум содержания валовой формы ртути приходится на 22 часа (0.095 мкг/л), также наблюдается ещё 2 пика концентраций: в 16 часов дня (0.073 мкг/л) и в 7 часов утра (0.061 мкг/л). Минимальные содержания характерны для 10 часов утра (0.002 мкг/л). Для придонного горизонта ход концентраций валовой формы ртути в целом повторяет картину, наблюдающуюся в поверхностном горизонте. В то же время имеются существенные отличия. Так, интервал колебания концентраций валовой формы ртути в воде придонного горизонта меньше, чем в поверхностном, а содержание ртути в среднем в 2 раза ниже. Пики концентраций в придонном горизонте также наблюдаются в 16 (0.046 мкг/л) и в 22 часа (0.033 мкг/л), максимальные значения выявлены в 10 часов утра (0.062 мкг/л). Минимальные концентрации обнаруживались в придонном горизонте в 1 час ночи (0.007 мкг/л).

Для ртути, мигрирующей во взвеси, обнаружены следующие особенности суточной динамики. Интервал колебаний концентраций для поверхностного горизонта составил: 0.002–0.07 (в среднем 0.034 мкг/л), для придонного горизонта: 0.003–0.041 (в среднем 0.017 мкг/л). Наиболее высокие концентрации отмечаются для поверхностного горизонта в 22 часа ночи, для придонного в 10 и 16 часов. Самое низкое содержание ртути наблюдалось в 10 утра для поверхностного слоя вод, и в 1 час ночи для придонного.

Для общей растворенной формы ртути выявлены следующие особенности суточной динамики концентраций. В поверхностном горизонте содержание варьировало в пределах: 0.001–0.044 мкг/л, в среднем составив 0.013 мкг/л; в придонном горизонте изменялось в интервале концентраций 0.002–0.025 мкг/л, в среднем составив 0.007 мкг/л.

Для рассматриваемой формы ртути характерен в данном случае меньший разброс значений в целом, а также между поверхностным и

придонным горизонтами. В среднем значения в поверхностном горизонте выше, чем в придонном в 1,8 раза. В суточном ходе выделяется значительный всплеск концентраций в 16 часов для поверхностного горизонта (0,044 мкг/л) и в 10 часов утра для придонного горизонта (0,025 мкг/л). Минимальные значения наблюдаются в поверхностном горизонте в 10 часов утра (0,001 мкг/л), в придонном горизонте в 13 часов дня и в 4 часа утра (0,002 мкг/л).

При анализе корреляционных зависимостей между суточным ходом концентраций различных форм ртути и таких параметров воды, как температура, содержание кислорода, pH и Eh, выявлено следующее.

Температура воды во время проведения эксперимента изменялась от 16,5 до 18,6°C. Значимых коэффициентов корреляции между содержанием различных форм ртути и температурой воды для суточного хода не обнаружено. В то же время ранее нами были выявлены значимые взаимосвязи между температурой воды и различными формами миграции ртути в Северной Двине. Возможно, отсутствие значимых связей в данном конкретном случае обусловлено малым диапазоном колебания температур.

Содержание кислорода изменялось в пределах 5,92–7,84 мг/л. Достаточно высокий коэффициент корреляции выявлен между содержанием кислорода, валовой формой ртути и ртутью во взвеси в поверхностном горизонте вод ($r=0,54$ и $0,48$). В остальных случаях значимых зависимостей для этих характеристик не получено.

Значения pH изменялись в узком интервале от 7,38 до 7,74, то есть незначительно. Корреляционный анализ, направленный на выявление зависимостей между содержанием различных форм ртути и pH среды выявил значимые коэффициенты положительной корреляции лишь в случае для общей растворенной формы ртути в поверхностном горизонте ($r=0,61$).

Величины окислительно-восстановительного потенциала характеризовались следующим разбросом: +64 ... +128,6 мВ. Значимых коэффициентов корреляции для различных форм ртути и Eh не выявлено. Все значения этого коэффициента оказались ниже 0,4.

Исследование суточной изменчивости концентраций ртути в воде выявило большой разброс значений между максимальным и минимальным содержаниями для поверхностного и придонного горизонтов воды.

На суточную динамику концентраций ртути оказывает влияние множество различных факторов. Причем для поверхностного и придонного горизонтов эти факторы отличаются. В то же время значимые коэффициенты корреляции выявлены для суточного хода лишь с такими параметрами воды как содержание кислорода, валовой формой ртути и ртутью во взвеси в поверхностном горизонте вод ($r=0,54$; $0,48$) и pH и общей растворенной формы ртути в поверхностном горизонте ($r=0,61$). В остальных случаях коэффициенты корреляции оказались ниже уровня значимости.

Важным гидродинамическим фактором, действующим в устье реки Северная Двина, являются приливно-отливные колебания. Приливные воды могут оказывать на концентрации загрязняющих веществ и ртути в частности неоднозначное воздействие – с одной стороны происходит увеличение объема воды, с другой – подпор речных вод водами устьевых взморья. Отметим, что на станции о. Соломбала минерализация в среднем составляет 0.17‰, а колебания высоты воды в течение приливно-отливного цикла могут достигать 1 м.

Обработка результатов исследования показала наличие значительных флуктуаций всех форм миграции ртути в воде ст. Соломбала (р. Северная Двина) в течение суток. В суточной изменчивости концентраций ртути самые низкие содержания её различных форм в воде характерны для периода между 1 часом ночи и 7 часами утра. На это время в период постановки эксперимента приходился спад большой воды, а также наименьшие температуры, и, предположительно, снижение интенсивности сброса в реку загрязненных сточных вод.

Из взаимосвязей, позволяющих выявить приоритетные факторы, определяющие динамику ртути в суточном цикле, достоверно отмечается прямая взаимосвязь с содержанием кислорода в воде. Наиболее высокие концентрации ртути в воде отмечаются в поверхностном горизонте примерно в 22 часа. Возможно, данное явление связано с интенсификацией поглощения водной толщей газообразной ртути из приводного слоя воздуха при понижении температуры воды, уменьшением эмиссии ртути из водной толщи, а также не исключено влияние антропогенного фактора. В то же время, для придонного горизонта вод наибольшие содержания отмечаются в 10 и 16 часов дня. Возможно, процессы поступления ртути из донных осадков регулируются здесь активизацией процессов биологического метилирования ртути, высвобождением ртутьсодержащих соединений зообентосом, десорбцией ртути с поверхности донных отложений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № 14.А18.21.0641, грант Президента РФ НШ-5658.2012.5, проекта РФФИ (№ 12-05-00420).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гашкина Н.А., Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П. Биоаккумуляция ртути в организме рыб в водоемах Европейской части России // Материалы Международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты». М., 2010. С. 258–263
2. 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.
3. РД 52.24.479-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути в водах методом атомной абсорбции в холодном паре. М.: Изд-во Росгидромета, 1995. 25 с.

4. Федоров Ю.А., Овсепян А.Э., Коробов В.Б., Доценко И.В. Донные отложения и их роль в загрязнении ртутью поверхностных вод (на примере устья р. Северная Двина и Двинской губы Белого моря) // Метеорология и гидрология. 2010. № 9. С. 44–55.
5. Федоров Ю.А., Овсепян А.Э., Лисицын А.П. и др. Закономерности распределения ртути в донных отложениях по разрезу река Северная Двина-Белое море // Доклады Академии Наук. 2011. Т. 436. № 1. С. 99–102.
6. Общество: Международное соглашение по ртути было утверждено участниками переговоров ООН. 2013. URL: <http://www.dailyonline.ru/news/obschestvo/mezhdunarodnoe-soglasenie-po-rtuti-bylo-utverzhdde> (дата обращения: 20.03.2013).
7. Стратегическая программа действий по охране окружающей среды Арктической зоны Российской Федерации (СПД-Арктика) (Одобрена Морской коллегией при Правительстве Российской Федерации (протокол совещания от 19 июня 2009 г. № 2 (11), раздел I, пункт 2). Москва, 2009 г. 30 с. URL: <http://npa-arctic.ru>
8. Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Колесниченко Н.Н. Проблемы качества поверхностных вод в бассейне Северной Двины. М.: Наука, 2003. 233 с.
9. Надеин А.Ф., Тарханов С.Н., Лобанова О.А. Накопление токсикантов биоиндикаторами вблизи промышленных зон Архангельска // Экология человека. 2002. № 1. С. 58–59.
10. Овсепян А.Э., Федоров Ю.А. Ртуть в устьевой области реки Северная Двина. Ростов-на-Дону – Москва: ЗАО «Ростиздат», 2011 г. 198 с.
11. Федоров Ю.А., Овсепян А.Э., Коробов В.Б. Особенности распределения, миграции и трансформации ртути в водах устьевой области р. Северная Двина // Метеорология и гидрология, 2010. № 4. С. 85–92.
12. Оленичева А.В. Об опыте работы Северного УГМС по обследованию районов экстремально высокого загрязнения (ЭВЗ) природной среды // Информационное письмо СУГМС № 1 (164). Архангельск, 1997. С. 17–22.
13. Гидрология устьевой области Северной Двины / Под. ред. Зотина М.И., Михайлова В.Н. М: Гидрометеиздат, 1965. 376 с.

Paper presents the results of an experiment to study the diurnal variability of mercury content in estuarine areas of the Northern Dvina River. Of particular interest is the integrated approach - simultaneously measured the levels of mercury and oxygen in water, temperature, pH and Eh of water. The results would be useful to assess the current state of the estuary ecosystem of the Northern Dvina River, to develop appropriate regional measures to protect nature and the scientific basis of various protection measures.

Пирумян Г.П., Симонян А.Г.

(Ереванский государственный университет, Ереван, Армения,
gevorg_pirumyan@mail.ru)

О некоторых закономерностях загрязнения озера Севан и реки Раздан нефтепродуктами

Pirumyan G.P., Simonyan A.G.

(Yerevan State University, Yerevan, Armenia)

Some regularities of the oil pollution of Lake Sevan and Hrazdan River

Водные ресурсы высокогорного озера Севан имеют первостепенное значение не только для Республики Армения, но и для соседних государств, потому что озеро Севан является крупнейшим резервуаром питьевой воды на территории всего Кавказского региона. В этой связи, контроль над качеством воды становится важнейшим компонентом устойчивого управления водными ресурсами в регионе. Надо отметить, что озеро Севан находится под большим антропогенным давлением, что выражается в искусственном регулировании уровня его вод. В течение 20-ого века уровень озера искусственно опускался, но начавшиеся процессы эвтрофирования заставили пересмотреть план использования вековых запасов воды и разработать план по поднятию уровня озера. Процесс протекает в течение последних десяти лет, и за это время возникла необходимость новых крупномасштабных исследований экосистемы озера и качества воды в нем [1].

Река Раздан берет начало с озера Севан и впадает в реку Аракс, которая является пограничной рекой и, следовательно, вопрос изучения загрязнения вод нефтепродуктами (НП) актуален.

Современную жизнь без нефти и нефтепродуктов практически невозможно представить. Нефть-это топливо, освещение, транспорт, но это и аварийные разливы, загубленная гидросфера, уничтоженные животные и птицы. Проблема загрязнения гидросферы нефтепродуктами не теряет своей актуальности на протяжении многих лет, даже несмотря на энергетические и экономические кризисы. Нефть включает в себя большую и сложную группу жидких, газообразных и твердых углеводородов, т.е. соединения углерода и водорода. В состав нефти входит также небольшое количество кислородных, сернистых и азотистых соединений и более 60 элементов. Количество антропогенных углеводородов, поступающих в гидросферу из всех источников, составляет 1.3 млн.т в год.

Получено, что за период 2003–2012 гг. количество НП в озере Севан и реке Раздан превышало ПДК (0.05 мг/л), составляя 0.008–0.24 мг/л. Количество смол и асфальтенов в реке Раздан составляло 0.03–0.12 мг/л, а в Севане 0–0.03 мг/л. Высокое количество НП и низкое количество смол и

асфальтенов в озере Севан говорит о том, что для трофической активности пресноводного Севана биогенные углеводороды создают высокий фон НП. По длине реки Раздан до устья не наблюдается зональности НП, причиной которой является то обстоятельство, что река по всей длине загрязняется НП. Были использованы показатели двадцати пяти мониторинговых показателей. Регрессионный и корреляционный анализ позволяет изучить их статистическую связь и прогнозировать изменения взаимосвязанных параметров. С помощью компьютерной программы “Origin-6” сделан анализ линейной зависимости $\text{НП} = a + b [\text{параметр}]$. Показано, что нет линейной зависимости между количеством НП и БПК₅, минерализацией, рН, концентрацией гидрокарбонат, сульфат, нитрат, аммоний ионами и ионов металлов.

Из данных анализа получается, что с повышением температуры воды реки Раздан понижается количество нефтепродуктов

$$\text{НП} = 0.157 - 0.005x \text{ } t^{\circ}, r = 0.35010, n = 60.$$

Та же закономерность наблюдается и в озере Севан. Эту закономерность следовало ожидать, так как солнечное УФ-излучение в достаточной степени ускоряет разложение и испарение компонентов нефти.

Количество НП имеет линейную зависимость с общим количеством фосфора и ионами нитрит и хлорид:

$$\text{НП} = 0.135 + 0.06x\text{NO}_2^-, r = 0.25913, n = 60,$$

$$\text{НП} = 0.141 + 0.014x \text{ P}, r = 0.30820, n = 60,$$

$$\text{НП} = 0.156 + 0.001x \text{ Cl}^-, r = 0.45762, n = 60.$$

Это, в основном, обусловлено загрязнениями реки Раздан коммунально-бытовыми сточными водами.

Увеличение количества смол и асфальтенов, растворенного кислорода и иона железа приводит к понижению количества НП:

$$\text{НП} = 0.167 - 0.002x\text{O}_2, r = 0.23501, n = 60,$$

$$\text{НП} = 0.162 - 0.011x \text{ Fe}^{+3}, r = 0.24508, n = 60,$$

$$\text{НП} = 0.158 - 0.033x\text{Acф}, r = 0.263501, n = 60.$$

Этот факт говорит о том, что в реке Раздан происходит окисление и конденсация НП, т.е. процесс самоочищения.

Таким образом показано, что большое количество нефтепродуктов в озере Севан исходит из высокого фона образования биогенных углеводородов. По длине реки Раздан, начиная с Севана до устья реки, зональность количества нефтепродуктов не наблюдается. Причиной тому является то, что река по всей длине загрязняется и это имеет антропогенный характер. В реке Раздан происходит процесс самоочищения от нефтепродуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багдасарян А.Б., Чилингарян Л.А. О проблеме озера Севан // Водные ресурсы. 1979. № 1. С. 74–81.
2. Давидов С.Л., Тарасов В.И. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде. М.: РУДН, 2004. 163 с.

Studies have shown that oil pollution of lake Sevan and the Hrazdan River from 2003 to 2005 exceeded the MAC (0.05 mg/l) during all seasons, and was 0.08–0.24 mg/l. The high content of petroleum products in the Lake Sevan is due to high natural background of biogenic hydrocarbons. Along the Hrazdan River - from Lake Sevan to outfall not observed zoning of petroleum products, which is a consequence of the fact that the river is polluting from human sources along the entire length. In the Hrazdan River is taking place the processes of self-purification from petroleum products.

Симонян Г.С., Пирумян Г.П.

(Ереванский государственный университет, Ереван, Армения, sim-gev@mail.ru)

Геоэкологические аспекты трансформации нефти

Simonyan G.S., Pirumyan G.P.

(Yerevan State University, Yerevan, Armenia)

Geoeological aspects of oil transformation

Нефть и нефтепродукты относятся к числу наиболее опасных загрязнителей водоемов. Нефть в природных условиях состоит из смеси метановых, нафтеновых и ароматических углеводородов. В нефти также содержится некоторое количество твердых и газообразных растворенных углеводородов. Главную массу в нефти составляют асфальтово –смолистые компоненты. Это темно- окрашенные вещества, содержащие углерод, водород, кислород, серу и азот. Они представлены асфальтенами и смолами [1, 2]. Содержание азота в нефти редко превышает 1% [2]. Обычно азотсодержащие соединения нефти делят на две большие группы: азотистые основания и нейтральные азотистые соединения. Амины основного характера представлены преимущественно третичными аминами – производными пиридина, хинолина, изохинолина, в меньшей степени акридина. Значительно реже представлены гомологи анилина. Нейтральные азотсодержащие соединения нефти представлены арилпроизводными аммиака, пиррола, индола, карбазола, бензокарбазола и амидами предельных и непредельных кислот.

Нефть и нефтепродукты, попадающие в водную среду естественных водоемов, очень скоро перестают существовать как исходные субстраты. В воде нефть находится в различных миграционных формах; поверхностных пленках, эмульсиях (типа “нефть в воде” и “ вода в нефти”), нефтяных агрегатах и комочках, в растворенной форме, сорбированный взвесями и донными осадками. Устойчивость водно-нефтяных эмульсий существенно зависит от поверхностно – активных веществ (ПАВ), которые концентрируются в межфазном слое эмульсии. В процессе формирования эмульсии принимают участие компоненты нефти с высокой поверхностной активностью, нафтеновые и жирные кислоты, смолы, вещества с низкими поверхностно-активными свойствами, асфальтенами [3].

Исследование геохимии нефтезагрязненных водных геосистем показало, что в результате физических, химических и биологических процессов деградация нефти носит многоэтапный характер и характеризуется последовательным изменением эколого- геохимических характеристик.

Можно сказать, что трансформация нефти протекает через реакции гидрирования, дегидрирования, гидроксирования, оксосинтеза, карбоксилирования, декарбоксилирования, эстерификации, гидролиза,

конденсации, совокупность которых приводит к деградации углеродного субстрата. Надо отметить, что непредельные органические соединения и амины образуются также в результате гидролиза белков и прямым дезаминированием аминокислот [4].

Таким образом, нефть, попадая в водную среду естественных водоемов, будучи нерастворимой в воде, образует двухфазную систему нефть-вода и реакции трансформации нефти, в основном, протекают на границе раздела фаз нефть-вода и в эмульсиях.

В работе [5] нами изучено влияние природы и концентрации ПАВ, температуры и скорости перемешивания на начальную скорость реакции водорастворимого диэтанолamina с жирорастворимым бутилакрилатом в двухфазной системе вода-гептан.

Целью настоящей работы является в рамках модели «вода – нефть» изучение влияния межфазной поверхности, скорости перемешивания и степени дисперсности на скорость реакции водорастворимого акриламида (АА) с жирорастворимым дибутиламином (ДБА) в двухфазной системе вода-гептан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали АА, ДБА и бромиддодецилтриэтиламония (ДТАБ) производства «Aldrich» без дополнительной очистки, гексан марки «спектроскопически чистый» и дистиллированную воду. Скорость реакции АА с ДБА изучили методом УФ-спектроскопии на спектрометре «Safas-170». За расходом АА следили по уменьшению оптической плотности гептановых растворов при $\lambda=220$ нм. Опыты проводили в цилиндрических стеклянных реакторах с различными диаметрами. Соотношение объемов двух фаз 1:1. Использовали магнитную мешалку с регулируемой скоростью перемешивания.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования показывали, что скорость реакции АА+ДБА при $[ДБА]>1$ моль/л становится независимой от концентрации ДБА. Изучение распределения ДБА в системе вода-гептан при $T=293$ К показало, что до концентрации $[ДБА] = 1$ моль/л. растворимость последнего в воде увеличивается до 0,15% и остается постоянной.

Показано, что начальная скорость реакции АА + ДБА в двухфазной системе вода-гептан описывается уравнением:

$$W_0 = k[AA]_0[ДБА]_0.$$

Одна тонна нефти, попадая в водную среду, уже через 10 минут распространяется на акватории в радиусе 50 метров и толщиной 110 мм. с последующим образованием более тонкой пленки [2]. Таким образом, со временем поверхность раздела фаз (S) увеличивается. Как видно из таблицы 1 с увеличением S (совпадающая с сечением цилиндрического реактора) скорость реакции симбатно увеличивается.

Таблица 1. Влияние S на скорость реакции АА с ДБА в системе вода - гептан при $[AA]_0=[ДБА]_0=1.0$ моль/л $T=293K$, $W_{пер} = 100$ об./мин.

$S, \text{см}^2$	2	4	6	8	10
$10^5 W, \text{моль/лс}$	2.1	3.0	4.2	5.3	6.4

По приблизительным оценкам, скорость перемещения нефтяных пленок составляет 60% от скорости течения и 2–4% от скорости ветра [2]. Как видно из таблицы 2, при повышении скорости перемешивания скорость реакции АА с ДБА увеличивается.

Таблица 2. Влияние скорости перемешивания на скорость реакции АА с ДБА в системе вода – гептан, $[AA]_0=[ДБА]_0=1.0$ моль/л, $T=293K$, $S=2\text{см}^2$

$W_{пер}, \text{об./мин.}$	0	100	300	500	800	1000	1200	1400
$10^5 W_1, \text{моль/лс}$	1.9	2.1	2.5	2.8	3.2	3.4	3.7	4.0
$10^5 W_2, \text{моль/лс}$	2.4	2.6	3.0	3.4	4.1	5.6	6.8	8.0

Как видно из табл. 2, с повышением скорости перемешивания начальная скорость реакции АА с ДБА (W_1) симбатно увеличивается вследствие увеличения скорости диффузии ДБА в водную фазу, приводящей к росту концентрации ДБА в воде – в реакционной зоне (скорость реакции увеличивается от $1.9 \cdot 10^{-5}$ моль/лс при $W_{пер}=0$ об/мин, до $4.0 \cdot 10^{-5}$ моль/лс при $W_{пер}=1400$ об/мин).

Когда ДТАБ отсутствует, реакция протекает на границе раздела фаз вода-гептан. Когда $[ДТАБ]_0 = 0,1$ моль/л, в водной фазе образуются мицеллы, в которых солюбилизуется ДБА. Таким образом, концентрация ДБА повышается в водной фазе и, кроме того, реакция протекает также в мицеллах – в новой реакционной зоне. Микроокружение в мицеллах своеобразное, кроме того, свойства объемной воды отличаются от свойств воды, находящейся в мицеллярной фазе. Этого можно было ожидать, так как ДТАБ, будучи растворимым в воде, будет способствовать переносу ДБА из гептана в воду, где скорость реакции Михаэля наибольшая [6].

Влияние скорости перемешивания на скорость реакции в присутствии ДТАБ оказалось сложнее. Как видно из табл. 2 (W_2), до скорости перемешивания 500 об/мин начальная скорость реакции АА с ДБА увеличивается не так резко и система двухфазная, а при $W_{пер} > 800$ об/мин начальная скорость реакции увеличивается резко (от $4.1 \cdot 10^{-5}$ моль/лс при $W_{пер} = 800$ об/мин, до $8.0 \cdot 10^{-5}$ моль/лс при $W_{пер} = 1400$ об/мин). Это объясняется тем, что при интенсивном перемешивании образуются сравнительно мелкие капельки с очень развитой поверхностью раздела, в результате чего общая скорость реакции увеличивается. После прекращения смешивания эмульсия спадается и вновь образуются отдельные фазы. В

области скорости перемешивания 500–800 об/мин имеем смешанный механизм, то есть система не двухфазная и не эмульсия.

Таким образом, обсуждены процессы трансформации нефти и роль азотных соединений в рамках модели «вода – нефть» и теории поликонденсации Микаэля. Показано, что в трансформации нефти в гидросфере участвуют сингенетичные вещества гидросферы, в частности, амины и непредельные соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давидов С.Л., Тарасов В.И. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде. М.: РУДН, 2004. 163 с.
2. Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М. Основы химии нефти и газа. Учеб. Пособие, Уфа: УГНТУ, 2002. 109 с.
3. Позднышев Г.Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсии. М.: Недра, 1982. 220 с.
4. Таубе П.Р., Баранова А.Г. Химия и микробиология воды. М.: Высш. шк., 1983. 280 с.
5. Симонян Г.С., Пирумян Г.П. Новый подход к автокатализу при изучении конденсации михаэля в модельной двухфазной системы нефть-вода // Экологическая химия. 2010. Т. 19. № 3. С. 168–171.
6. Simonian G.S. Beyleryan N.M. The solvent action on michaelis reaction Rate. A New parameter concerning the solvent polarity // Oxidation Commun. 2003. V. 26. № 4. P. 485–491.

Discussed the processes of oil transformation and the role of nitrogen compounds in the framework of the "water - oil" and the theory of polycondensation Michael. It is shown that the transformation of oil involved in the hydrosphere syngenetic hydrosphere substance, in particular, amines and unsaturated compound.

Синицына Н.Н.

(Украинский морской институт, г. Севастополь)

Моделирование придонного течения. Частный случай его структуры

Sinitsina N.N.

(Ukraine Marine Institute, Sevastopol)

Modelling of near bottom flow. Part case of its structure

Представленная задача переноса вещества на шельфе с помощью течений актуальна и в настоящее время для морской геологии и связанной с ней отрасли гидробиологии. С последней связан и экологический контроль загрязнений, переносимых взвешенными частицами нагруженных водных потоков. Донные отложения постоянно служат источником вторичного загрязнения окружающей среды. Основной вклад в процесс загрязнений морей вносят реки. Они же служат и поставщиком струй как таковых. А именно струи мы и собираемся рассмотреть в данной работе.

В [1, 2] подробно описана сложная прибойная зона, определена сложность выявления взаимосвязи геометрических и механических ее параметров с параметрами, необходимыми для экологического контроля. Из упрощенной, приведенной в [2], схемы расчета транспорта осадков укажем основные действия исследователей по расчету концентрации взвешенных наносов при заданном волнении, необходимые для прогноза переноса осадков:

- успешно проводимые в течение многих лет – составление батиметрической карты региона и гранулометрической карты донных осадков,

- эмпирическое описание волн на мелководье.

Суммируя результат по рассчитанной концентрации и трансформации волн можно предположить вдольбереговой перенос взвеси и спрогнозировать сам транспорт осадков.

Большой теоретический и экспериментальный задел выполнен в Институте Океанологии РАН по указанной проблеме за последние двадцать лет.

А вот описание струи до сих пор находится пока только в разрабатываемой стадии. Сто лет назад Макс Борн предпринял одну из первых смелых попыток описания струи. Отметим, состав воды его струи был однородным. Мы же рискуем нагрузить водный поток частицами.

Для начала приведем доступные снимки струй современными фотоприборами. Отличие их от более ранних описаний струи в том, что последние там представлены условными схемами, которые выражают то или иное представление о них тем, или иным исследователем. И даже известный Гидродинамический Атлас не дает нам реального ощущения процесса.



Рисунок 1а. Струя воды. Общий вид. Видны множественные узлы и общий поворот струи со временем. Press Foto: <http://www.pressfoto.ru/image-222336>

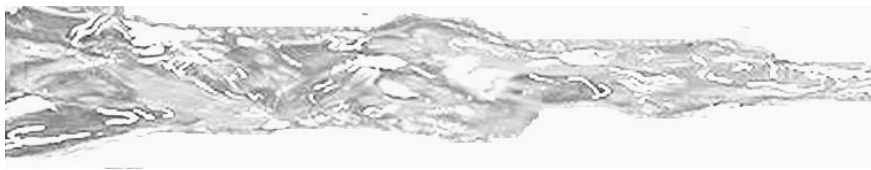


Рисунок 1б. Струя воды, На струе видны узлы и отражения более подробной топографии. Удивительные свойства "скользящей" воды. (без автора). <http://alkamine.at.ua/publ/4-1-0-71> *)

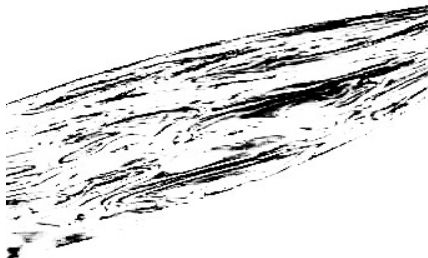
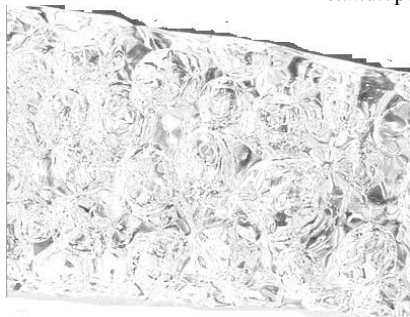


Рисунок 1в. Струя воды, снятая с минимальной выдержкой 1/16000 секунды. [3]. Видны более мелкие подробности топографии струи. Павел Марьюшкин, Цифровое фото и видео, Minolta Dimage A1: <http://www.3dnews.ru/168048/page-3.html>.

Рисунок 1г. Струя воды, также видны мелкие подробности топографии струи

*)указанные ссылки снимков струи не несут никакой, кроме графической информации, поэтому не выведены в литературный список. Но эта графическая информация представлена с помощью современной фототехники довольно ново и подробно, поэтому и используется автором.

Обратим внимание на видимые на рисунках круговороты, которые можно теоретически описать и турбулентностью и другими сложностями.

Но мы сейчас представим, что вся толща воды в струе не только нагружена частицами песка и иной примесью, но и сама может быть разбита на довольно значительные по размеру жидкие частицы как и в методе крупных частиц в газодинамике. В таком случае применим метод описания перемещения сплошной среды посредством частиц. Кроме того, мы знаем, что наша струя содержит частицы, в частности твердые частицы песка, что имеет место быть в переносе наносов. Используем наработки [3, 4], а также обратимся и к [5, 6], в моделях которых учитывается гидродинамическое взаимодействие между сферическими частицами. Основные математические выкладки приведены в представленных [3–6] работах, а также в параллельной статье «Осциллирование оседающего облака частиц» Секции 6 настоящей конференции.

Рассмотрим, что же происходит в струе. Частицы под действием силы тяжести и гидродинамического взаимодействия образуют простейшие циркуляционные ячейки, в нашем случае этих ячеек много. Их следы мы можем наблюдать на современных фотоснимках. На эти частицы действует также направляющая сила потока. Струя разрушается тогда, когда над этой силой превалирует другой фактор, чаще всего действие гравитации. Но могут быть и иные причины. Например, превосходящий поток. Но до описания разрушения струи мы не дойдем, так как и наша задача тяжела.

Для целей представленной задачи обратим внимание на рис. 16. Здесь желанный узел выглядит наиболее ярко. Именно в нем и располагается вращающееся облако рис. 2. Где под видимыми точками можно полагать как сами частицы песка, так и их совокупности вместе воображаемые «крупными жидкими частицами». Наличие в воде супранадмолекулярных комплексов исходных молекул воды и фрактальность ее строения позволяет нам это сделать.

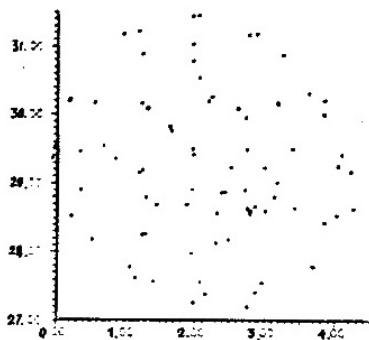


Рисунок 2. Модельное мгновенное расположение частиц песка узла нагруженной струи. Вычислено в предположении постоянного напора поперек струи.

Сфероидальное облако песчинок поворачивается под действием дополнительной горизонтальной силы, в данном случае, направляющей силы нагруженного потока, еще более структурирующей это облако.

Мы можем себе позволить считать, что вся струя, с множеством ее узлов состоит из таких закручивающихся облаков частиц и самой жидкости и промежуточных переходных стадий, в которых частицы воды и частицы примеси устремляются далее к следующему узлу, который в свою очередь служит поддержкой струе в ее

собственном состоянии до тех пор, пока гравитационный, или иной преобладающий фактор не разрушит ее. В этих переходных зонах также существуют сцепленные круговороты, подобные гравитационному осадению в седиментационных сосудах с отличием в направленности движения, а именно, горизонтально в основной своей части. И описание струи в этих зонах мало будет отличаться от описания оседания многослойных изначально «цилиндрических конфигураций» частиц [3].

В заключение надо отметить наличие самоподстраивающихся процессов переноса между придонной струей осадка в виде частиц песка и донными отложениями в виде гряд. Этот механизм качественно описан Б.А. Федоровичем еще полста лет назад при объяснении расположения песчаных гряд вдоль и поперек ветра, а также Денисом Сысоевым [7]. Укажем, что и наш процесс таков же, так как и пустыня с нагруженным разнокалиберными частицами песка воздухом с образованием песчаных дюн, или волн, так перенос песка водой относится к области механики сплошных сред. Сысоев Д. в [7] к тому же пользовался этими категориями и искал многие ответы на процессы в пустынях в реках и других водоемах с выраженными струйными течениями. Приведем рис.3., на котором указана общая схема переноса вещества над уже сложившимися грядами песка. В такую схему легко вписывается рассматриваемая нами струя придонного течения. Рельефное песчаное дно и течение над ним взаимно дополняют друг друга.

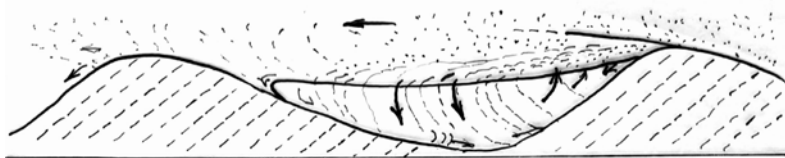


Рисунок 3. Образовавшиеся гряды дна, перенос их составляющих частиц, подстройка под вышепроходящее придонное течение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косьян Р.Д., Пыхов Н. В.. Гидрогенные перемещения осадков в береговой зоне моря. ИО АН СССР. М.: Наука, 1991. 280 с.
2. Сеницына Н.Н. Морское и экологическое приборостроение-95 // Межд. н.-техн. сем. Сб.тр. НАМИТ-ГКНТ Укр., НАНУ. 1995. С. 123–124.
3. Сеницына Н.Н. Теоретическое моделирование потоков седиментационных облаков // Сб. тр. XIX Межд. Науч. конф. (Школы) по морской геологии 14–18 ноября 2011. Т. 3. М.: ГЕОС, 2011.
4. Сеницына Н.Н. Осциллирование в простейших системах частиц, оседающих в безграничной жидкости. Деп. ВИНТИ, № 806-В94. 1994. Севастополь. МГИ НАН Украины.

5. Кульбицкий Ю.Н., Струминский В.В. Общее решение задачи о движении N дисперсных частиц в приближении Стокса. М., Препринт. Изд-во СМНС АН СССР. 1987. № 17. 75 с.
6. Лэмб Г. Гидродинамика. М.-Л. ГИТТЛ. 1945. 928 с.
7. Сысоев Д. Лик пустыни. О чем рассказывают песчаные поля. http://stepnoy-sledopyt.narod.ru/geologia/lik/o_chem_rassk.htm

Let us consider the bottom currents model in the manner of stream. In this instance, the stream is the part of the water power sand particle flow, these particles are limited by surface path and moving in one direction near seabed. It was indicated that sand bottom during time will be adjusted according the power particles flow, this flow has been transporting them in unchangeable direction for a long time. The Main parts of stream are its nodes, which are presented in the manner of revolving the particles toroid clouds, on which are acted by Earth's gravity and the directional water flow in equal degree. For description revolving particles clouds offered use seldom applicable method of modeling by particle and Stokes-Lamb method with determination of point force, acting from the considered particles centre, developed by Betchelor in Britain and by Struminsky in Russia.

Федоров Ю.А., Кузнецов А.Н., Афанасьев К.А.

(Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, e-mail: fed29@mail.ru)

**Оценка скорости осадконакопления в сульфидном озере
Большой Тамбукан при помощи радиологических методов
Fedorov Yu.A., Kuznetsov A.N., Afanasyev K.A.**

(Southern Federal University, Rostov-on-Don)

**Estimate of Sedimentation Rate in the Big Tambukan Sulfide
Lake Using Radiological Methods**

Озеро Большой Тамбукан является одним из уникальных природных объектов расположенных на юге России, поскольку в недрах водоема в естественных условиях зарождается сульфидная лечебная грязь. В течение большого отрезка времени (около 200 лет) минерализация воды озера варьировала в широких пределах. В настоящее время минерализация изменяется в пределах 27–30 г/л и достигла исторического минимума [1].

Продолжая радиологические исследования водоемов и водотоков Азово-Черноморского бассейна, сотрудниками кафедры физической географии, экологии и охраны природы в результате ряда комплексных научно-исследовательских экспедиций был осуществлен отбор проб воды и донных отложений в котловине озера Большой Тамбукан. В отобранных пробах определялись удельные активности естественных и искусственных радиоизотопов, в том числе свинца-210 и цезия-137, который считается одним из наиболее опасных техногенных радионуклидов. Источники поступления и закономерности распределения радиоцезия подробно описаны в работах [1–4].

Целью исследований являлось определение величин удельных активностей искусственных радионуклидов, остаточного уровня загрязнения акватории озера Большой Тамбукан цезием-137 после аварии на Чернобыльской АЭС. Так как последовательность осадконакопления и сопровождавших его явлений зафиксирована во временном срезе донных отложений, то определение скорости осадконакопления водоема и, как следствие, их датировка – одна из первостепенных задач исследования.

Результаты исследований показали, что в воде озера Большой Тамбукан обнаружена очень низкая активность цезия-137, близкая к пределу чувствительности метода, что подтверждает отсутствие значимых современных источников загрязнения в бассейне озера.

Вертикальное распределение удельной активности цезия-137 в донных отложениях озера крайне неравномерно. Практически весь цезий-137 сосредоточен в верхнем слое мощностью 15 см. В поверхностном горизонте удельная активность цезия-137 составляет более 100 Бк/кг. В подповерхностном горизонте (5–10 см) четко выделяется пик активности радионуклида (более 350 Бк/кг), связанный с атмосферными выпадениями,

поступившими на акваторию озера в результате чернобыльской аварии. Глобальный пик активности радионуклида обнаружен не был. Удельная активность цезия-137 в донных отложениях озера Большой Тамбукан в слое, относящемся к чернобыльским выпадениям, намного выше, чем аналогичные величины в озерах Абрау, Малый Утриш и Малый Лиман, Пеленкино. Этот факт можно объяснить повышенной соленостью водоема (как следует из работы [5], цезий-137 быстро переходит в донные отложения в соленых водах), геоморфологическими условиями озера (расположено в котловине), гранулометрическим составом донных отложений и относительно большой, по сравнению с поверхностью водоема, площадью водосборного бассейна. Кроме того, быстрому выведению цезия-137 из водной толщи озера в донные отложения способствует процесс соосаждения радионуклида с гидроокислами марганца и железа.

На основе данных о вертикальном распределении активности цезия-137 можно оценить скорость осадконакопления в озере. Определение скорости седиментации в том или ином водоёме имеет большое значение для понимания условий формирования осадочного чехла и особенностей процессов, происходящих в его толще в раннем диагенезе. Этот показатель важен и при оценке масштабов и хронологии антропогенного прессинга, поскольку концентрация техногенных загрязняющих веществ в донных отложениях определяется не только их потоками, но и степенью разбавления природным седиментационным материалом [2].

По глубине залегания чернобыльского пика активности радионуклида можно судить о том, что скорость осадконакопления в озере Большой Тамбукан колеблется в пределах от 2.1 до 4 мм/год. Разброс величин скорости седиментации объясняется погрешностями на этапе опробования, толщиной отобранных слоев керна и точностью измерения величин удельных активностей радионуклидов.

Сотрудник нашей кафедры В.И. Денисов оценивал темпы осаждения вещества в озере при помощи седиментационных ловушек [6]. В первом приближении этот оседающий на дно материал можно считать вертикальным потоком, формирующим современные осадки. Полученная средняя величина интенсивности поступления осадков на дно озера составила 2.35 мм/год, что хорошо согласуется с приведенными результатами вычислений.

Помимо расчетных методов и методов, основанных на пиках активности цезия-137, скорость потока осаждающегося материала на дно замкнутого бессточного водоема, каким является озеро Большой Тамбукан, можно оценить, используя данные о вертикальном распределении активности свинца-210 в толще донных отложений.

²¹⁰Pb образуется из газа ²²²Rn через цепочку из семи короткоживущих промежуточных продуктов распада. ²²²Rn, в свою очередь, образуется из

^{226}Ra и непрерывно поступает в атмосферу из земной коры. Уже в атмосфере ^{222}Rn превращается в ^{210}Pb . Среднегодовое количество ^{210}Pb , выпадающее на тот или иной участок земной поверхности, относительно постоянно, что позволяет использовать данные о содержании этого изотопа для датировки. Вниз по разрезу донных отложений активность ^{210}Pb экспоненциально снижается, пока не достигает значения, равновесного с ^{226}Ra . Так как, период полураспада ^{210}Pb составляет 22.26 года, то данная методика датировки применима лишь для относительно молодых отложений с высокой скоростью формирования, составляющей порядка нескольких миллиметров в год. Озеро Большой Тамбукан эксплуатируется более 100 лет, поэтому слой осадочных отложений, сформированный в это время, является наиболее информативным в разрезе бурно развивающейся хозяйственной деятельности в непосредственной близости от озера.

При датировке донных отложений различных водоёмов необходимо учитывать, что часть содержащегося в них ^{210}Pb не была привнесена из атмосферы, а поступила со взвешенным веществом, являющимся продуктом абразии, эоловых выпадений или речного стока, либо образовалась непосредственно в донных отложениях из входящего в их состав ^{226}Ra . Кроме того, в ряде случаев возможно обогащение слоя донных отложений ^{210}Pb за счёт поступления в него радона из нижележащих горизонтов. Необходимо подчеркнуть, что поступление ^{210}Pb из этих отличных от атмосферных выпадений источников также относительно постоянно, ввиду чего датировка хоть и затруднена, но возможна. Некоторые затруднения вызывает определение активности ^{210}Pb , не связанной с радиоактивным распадом в самих донных отложениях и возможным подтоком радона. Ее принято называть избыточной и обозначать как $^{210}\text{Pb}_{\text{изб}}$ ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$). Для выявления доли $^{210}\text{Pb}_{\text{изб}}$ проводится параллельное определение активности ^{226}Ra . Избыточную удельную активность свинца и, следовательно, величину скорости осадконакопления в толще донных отложений можно определить двумя способами: 1) по упрощенной модели – только с учетом активности ^{226}Ra (полагается, что ^{226}Ra и ^{210}Pb находятся в радиоактивном равновесии); 2) учитывая, помимо удельной активности ^{226}Ra , эмиссию ^{222}Rn [5]. Формулы расчета и недостатки обеих моделей описаны в работе [3].

Вследствие повышенной доли органического вещества (растительных остатков) и разжиженности верхних двух горизонтов отобранной колонки донных отложений озера Большой Тамбукан удельная активность свинца-210 здесь значительно ниже, чем в нижележащих слоях. Эффект разбавления в верхних 10 см донных отложений справедлив и в случае урана-238, что позволяет внести поправки и оценить величину начальной удельной активности радионуклида на уровне 250 ± 20 Бк/кг.

Осредненные темпы осаднения терригенного материала на дно озера, рассчитанные по упрощенной модели и по модели, учитывающей активность свинца, образовавшегося в результате распада ^{222}Rn , составили 4

мм/год и 2.3 мм/год соответственно. Полученные скорости сопоставимы с аналогичными величинами, рассчитанными при помощи радиоизотопа цезия-137 и седиментационных ловушек. Хорошая сходимость результатов подтверждает правильность определения темпов накопления осадков в водоеме, что позволяет сделать вывод о корректности применимых методик. Используя данные о вертикальном распределении избыточной активности свинца-210 в колонке донных отложений, можно оценить скорость осадконакопления в каждом отдельном горизонте и проследить ее изменения. Из анализа сведений, представленных в отчете режимных наблюдений за уровнем воды в озере, выясняется, что колебания скорости осадконакопления во времени объясняются скачкообразным изменением уровня воды в озере.

Минимальные значения величины скорости осадконакопления в озере наблюдались в 1930-х – 1940-х гг. Известно, что именно в 1930-х гг. озеро Б. Тамбукан пересыхало. Для предотвращения гибели водоема в 1930–1932 гг. произошло обводнение озера более пресными водами из реки Этока. В результате в первые несколько лет после распреснения воды в озере скорость осадконакопления значительно уменьшилась. Впоследствии водный режим временно нормализовался, и скорость осадконакопления постепенно возрастала. С середины 1950-х гг. до 1971 г. для сохранения грязевой залежи вокруг водоема высажены влагоудерживающие породы деревьев. Как следствие, уменьшился твердый сток в озеро (снизилось количество терригенного материала, поступающего в водоем за счет абразии берегов), и сократилась величина скорости накопления донных осадков. Значительное увеличение интенсивности процесса седиментогенеза наблюдалось в 1980-х – 1990-х гг.

Скорость осадконакопления в озере Большой Тамбукан сопоставима с величиной накопления осадков в бессточном замкнутом озере Пеленкино, которая составляет 1.7 ± 0.3 см/год. Кроме того, темпы поступления осадочного вещества на дно Азовского моря, где, по разным оценкам [7, 8], эта величина колеблется от 1.6 до 2.5 мм/год, соизмеримы со скоростью в исследуемом озере. Расчеты с использованием радионуклидного метода показали [2], что скорость осадконакопления в Таганрогском заливе и российской части Азовского моря колеблется от 2 до 4 мм/год. Применение радиоизотопных методов позволило определить мощность слоя донных отложений, сформировавшегося в период интенсивного использования озера. Эта величина колеблется в пределах 20–30 см. Вычленение «антропогенного» горизонта дает возможность анализировать динамику поступления загрязняющих веществ в озеро и идентифицировать их источники.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Госконтракт № 14.740.11.1045, Соглашение № 14.A18.21.0641, грант Президента РФ НШ-5658.2012.5) и РФФИ (проект 12-05-00420-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров Ю.А. Гидролого-гидрохимические исследования сульфидного озера Большой Тамбукан // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2013. № 2. С. 81–88.
2. Федоров Ю.А., Кузнецов А.Н., Трофимов М.Е. Скорость осадконакопления в Азовском море по результатам определения активности ^{137}Cs и ^{241}Am // ДАН. 2008. Т. 423. № 2. С. 262–263.
3. Кузнецов А.Н., Федоров Ю.А. Изучение хронологии аккумуляции нефтяных компонентов в донных отложениях Азовского моря и Нижнего Дона с использованием радиоизотопов как трассеров // Геология морей и океанов. Материалы XIX Международной научной конференции (школы) по морской геологии. Т. 4. М.: Геос, 2011. С. 250–254.
4. Бураева Е.А., Давыдов М.Г., Зорина Л.В., Малышевский В.С. Динамика загрязнения ^{137}Cs дна Цимлянского водохранилища // Атомная энергия. 2007. Т. 103. № 4. С. 260–263.
5. Купцов В.М. Абсолютная геохронология донных осадков океанов и морей. М.: Наука, 1986. 271 с.
6. Денисов В.И., Черноусов С.Я., Шевченко В.П. и др. Первые результаты инструментальных исследований потоков аэрозолей и осаждающейся взвеси в озере большой Тамбукан методом взвешивающих колонок // Экологические проблемы. Взгляд в будущее. Сборник трудов 5-й Международной научно-практической конференции. Ростов-на-Дону: Ростиздат, 2008. С. 167–170.
7. Панов Д.Г., Спичак М.К. Скорость осадконакопления в Азовском море // ДАН СССР. 1961. Т. 137. № 5. С. 1212–1213.
8. Хрусталева Ю.П. Основные проблемы геохимии седиментогенеза в Азовском море. Апатиты, 1999. 247 с.

The sediment cores of the Big Tambukan sulfide lake were extracted and studied layer by layer. The specific activities of different natural and anthropogenic radioisotopes were determined. The data on the vertical distribution of ^{137}Cs and ^{210}Pb specific activities is used to estimate the sedimentation rate and its variation in the course of time.

Харин Г.С., Ерошенко Д.В.

(Атлантическое отделение Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Калининград, e-mail: kharin@atlas.baltnet.ru)

Ледниковые отложения и их роль в обеспечении геологической устойчивости Куршской косы

Kharin G.S., Eroshenko D.V.

(Atlantic Branch of P.P. Shirshov Institute of Oceanology RAS, Kaliningrad)

Glacial deposits and theirs role in safety of geological steady of Curonian Spit

Наглядное представление об условиях залегания ледниковых отложений на российской половине косы дает геолого-литологический разрез вдоль осевой ее части, вдоль дороги (рис. 1). Хорошо видно, что они залегают на ровной поверхности и различных стратиграфических горизонтах верхнего мела. В южной части, в районе г. Зеленоградска — п. Лесной меловые отложения представлены кампаном (K_2^{cp}). В северной части разреза (в районе п. Нида) — отложениями маастрихта (K_2^{ms}). Ровная поверхность отложений верхнего мела, на которых накапливались ледниковые отложения, возникла в результате нивелировки мезозойских и кайнозойских осадков ледником. При этом более глубокое выпаживание было под южной частью косы. Менее глубокое — под северной. Возможно, что здесь могли сохраниться отложения палеогена и неогена, полностью уничтоженные под южной ее частью. Верхняя граница ледниковых отложений очень неровная. Имеется не менее 4-х углублений, очевидно, первоначально представлявших неровную холмистую поверхность моренного плато. Эти неровности затем были углублены речными потоками. Наиболее крупное из них связано с долиной р. Палео Неман. В южной и средней части косы выявлены углубления, заполненные галечником, валунами, торфом. Они, видимо, связаны с палеодолинами Деймы, Матросовки, Куровки и других палеорек.

Выработанные древними реками палеодолины, значительно уменьшили мощность ледниковых отложений. Наибольшая (45-50 м) мощность отмечена под бывшими островами, расположенными в районе п. Лесной, дюны Матросова, п. Рыбачий. Наименьшая (5 м) в районе п. Морское. При гидрогеологических изысканиях [1] разбурено 2 поперечных разреза, вскрывающих верхи ледниковых отложений косы.

На 36 км косы на глубине от 17 до 20 м и ниже уровня моря под голоценовыми мелкозернистыми и пылеватыми морскими песками вскрыт разрез, представленный (сверху вниз): 1 — ледниковыми суглинками валдайской стадии с минимальной мощностью 3 м в западной (приморской) части и максимальной более 8 м в восточной (призаливной) части косы; 2 —

крупнозернистые серые пески с гравием и галькой. Мощность 6.7 м; 3 – глины, мощностью более 10.5 м.

Горизонт крупнозернистых песков является подземным водоносным горизонтом, третьим по счету ниже двух верхних голоценовых и содержит напорные воды с минерализацией от 0.8 до 2 г/л. Он гидравлически связан с морем и колебания минерализации обусловлены колебаниями уровня моря.

Полные разрезы ледниковых отложений плейстоцена на Куршской косе выявлены в 2-х скважинах структурного бурения. На рис. 2 представлены разрезы по скв. 50 и 6. Ледниковые отложения в скв. 50 залегают под толщей золотых и морских песков на глубине от 5.6 м над уровнем моря и представлены (сверху вниз): 1 – известковистым бурым валунным суглинком с галькой и гравием (от 2 до 30%). Мощность 23 м; 2 – серым алевритом с включениями красно-бурой и зеленовато-серой глины – 3 м; 3 – зеленовато-серым тонкозернистым полевошпатовым песком – 7 м; 4 – зеленовато-серым глауконито-кварцевым песком – 5 м; 5 – красно-бурой глиной с включениями зеленовато-серого алеврита – 0.1 м; 6 – зеленовато-серым слюдястым алевритом – 2.4 м. В основании слоя отмечена галька кварцитов. Ниже залегают зеленовато-серые пески верхнего мела (кампана). В скв. 6 вскрыто 2 горизонта моренных суглинков, разделенных горизонтом водно-ледниковых (флювиогляциальных) отложений. Сверху вниз разрез представлен: 1 – коричневатого-бурым валунным суглинком – 7.45 м. Его кровля находится под зеленовато-серым мелкозернистым морским песком на глубине 2.65 м ниже уровня моря; 2 – желтовато-серым суглинком с валунами, галькой и гравием (до 15%) – 17.15 м; 3 – коричневой глиной с прослоями песков и включениями гальки – 5.5 м; 4 – серой глиной тонкослоистой, переслаивающейся с коричневой – 0.7 м; 5 – серым суглинком с включением гравия – 0.4 м; 6 – серым песком от тонкозернистого до крупнозернистого – 7.2 м; 7 – коричнево-бурый валунный суглинок с включениями гравия и гальки (до 20%) – 2.7 м. Ниже залегают темно-серые окремненные алевролиты верхнего мела.

Сопоставляя проведенные выше описания разрезов и рисунки (рис. 1, 2), следует заключить, что ледниковые отложения на Куршской косе и на ее склонах не являются монолитным телом. Среди них можно выделить как минимум 2 горизонта морен, состоящих в основном из валунных суглинков и один межморенный горизонт, состоящий из водно-ледниковых осадков, скорее озерного генезиса (пески, алевриты, алевропелиты, глины). По данным палинологического анализа [2] на Куршской косе представлены ледниковые отложения последней стадии померанского (валдайского) оледенения. Выделенные выше в разрезах по скважинам 6 и 50 горизонты ледниковых по новой региональной схеме стратиграфии, принятой в 1998 году МСК РФ, эти горизонты нами относятся к балтйской свите, состоящей на косе из 3-х подвит (снизу вверх): 1 – Неманский ледниковой с индексом $Pl_{3nm\ gal}$; 2 – Раневской межледниковой, флювиогляциальной с

индексом $Pl_{3rat fl}$; 3 – Куршской ледниковой с индексом $Pl_{3kr gl}$.

Выводы: 1 – ледниковые отложения прослеживаются под голоценовыми осадками на Куршской косе повсеместно. Они являются своеобразным фундаментом, на котором отложились морские, речные и болотные отложения косы; 2 – мощность ледниковых отложений непостоянна (от 5 до 45–50 м) и зависит от условий их накопления и последующего размыва морем и реками; 3 – ледниковые отложения состоят из 3-х горизонтов (подсвит) верхнеплейстоценового возраста (сверху вниз): 1 – куршского (моренного); 2 – ратневского (межморенного); 3 – неманского (моренного). Они сложены ледниковыми валунными суглинками и водноледниковыми (песками, алевритами, глинами) осадками, отложившимися в последнюю (вюрмскую, валдайскую) стадии оледенения и слагающими балтийскую свиту; 4 – балтийская свита залегает стратиграфически несогласно на выровненной (сбивелированной ледником) поверхности разных горизонтов верхнего мела. Верхняя граница свиты сильно расчленена – голоценовые осадки косы (пески, гравий, торф, сапропель, илы) заполняют поверхности в ледниковых отложениях (фундаменте), возникшие в результате эрозионных процессов; 5 – ратневский межморенный горизонт содержит подземные воды, которые гидравлически связаны с морем и поэтому минерализованы. Однако, учитывая возможность изоляции этого горизонта от связи с морем, в нем могут быть и пресные питьевые воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнеевец Л.В. Гидрогеологические условия и основные ресурсы грунтовых вод Куршской косы // Проблемы изучения и охраны природы Куршской косы. Калининград: ГП «КТТ» 1998. С. 230–241.
2. Загородных В.А., Кунаева Т.А. Геология и полезные ископаемые Калининградского региона // Калининград: Янтарный сказ, 2005. 176 с.
3. Харин Г.С. Геология Куршской косы // Куршская коса. Калининград: Янтар. Сказ. С. 100–122.

According to the original and published data generalization and the description of sections of glacial deposits of Curonian Spit for the first time is carried out. 2 horizons of moraines of the upper Pleistocene freezing are distinguished from them. The top moraine (Kurshsky) is separated from bottom (Neman) by the intermorain horizon (Ratnevsky) waterglacial deposits. The Ratnevsky Horizon is water-bearing. However because of hydraulic communication with the sea of its water are mineralized. At a distance from the sea in it there can be fresh meteoric waters. The Neman moraine is more developed in the Curonian Bay where trough deepening (to 267 m below sea-level) filled with a glacial deposits. Glacial deposits have the smooth lower bound with the different horizons of the Upper Cretaceous. The upper bound of glacial deposits is strongly divided by exogenous processes. Aeolian, sea, lake, river and marsh precipitation are based upon it.

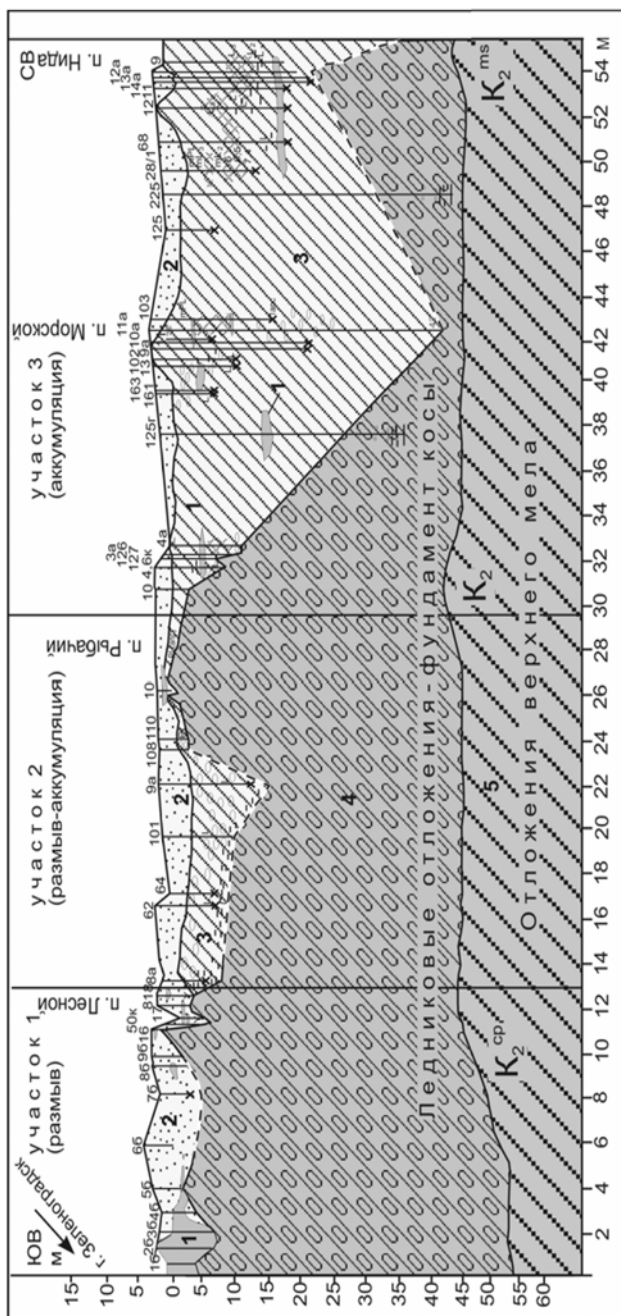


Рисунок 1. Геолого-литологический разрез вдоль осевой части Куршской косы от г. Зеленоградск до г. Ниды и расположение буровых скважин на косе Ниды [3]. 1–3 – современные (голоценовые) отложения Куршской косы: 1 – торфа и сапропели, 2 – рыхлые разнородные эоловые пески, 3 – речные, озерные и делювиальные (?) гравийные пески, 4 – линзы торфа и сапропели, 5 – плотные ледниковые и межледниковые четвертичные отложения (валунные суглинки, глины, пески), 5 – отложения верхнего мела.

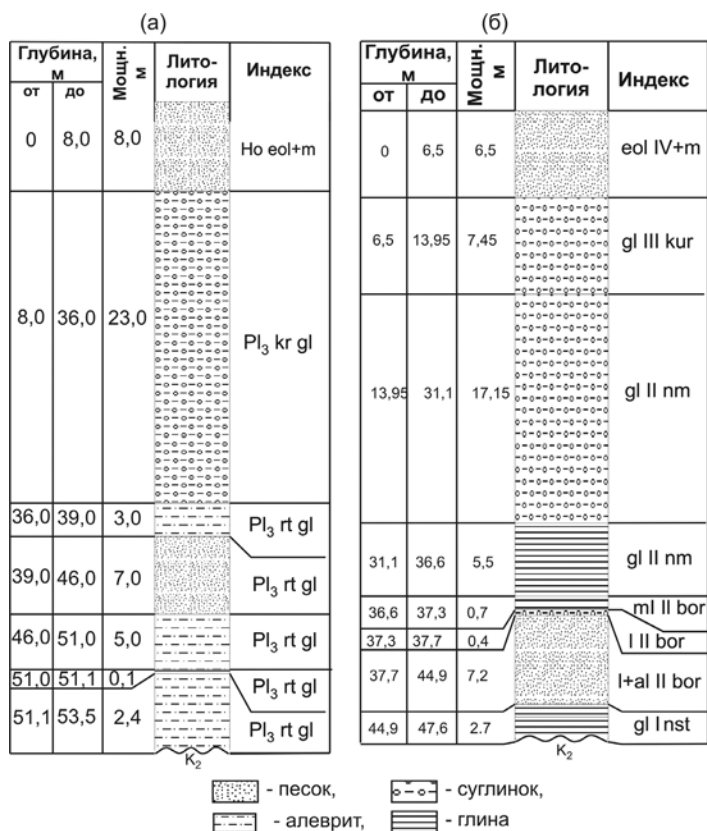


Рисунок 2. Литолого-стратиграфический разрез ледниковых отложений по скважинам 50 (а) и 6 (б).

Юхимук В.Д., Немировская И.А.

(Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, vika-ejevika@list.ru, nemir@ocean.ru)

Современное загрязнение нефтяными углеводородами акватории Черного моря вблизи г. Геленджик

Yukhimuk V.D., Nemirovskaya I.A.

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

Modern pollution by petroleum hydrocarbons of the region in the Black Sea near Gelendjik

Черное море занимает одно из ведущих мест в Мировом океане по объемам танкерной транспортировки нефти и нефтепродуктов (далее нефти). На Черноморском побережье России расположено несколько крупных нефтяных терминалов (Новороссийск, Туапсе и м. Железный Рог), осуществляющих перегрузку крупнотоннажных танкеров. Только через порт Новороссийск ежегодно переправляется 32 млн. т нефти, а в ближайшие 10 лет объем перекачки может увеличиться втрое [1]. Данные, накопленные с 1999 г., свидетельствуют о том, что источниками загрязнений являются сбросовые воды с судов, которые следуют в порт и к нефтяным терминалам Новороссийска или ожидают погрузки на якорной стоянке в районе мыса Дооб. Основными зонами риска на Черном море стали районы, прилегающие к городам Новороссийск, Геленджик, Туапсе и Сочи, а также места якорных стоянок, где сбрасываются в море технологические воды и фекально-бытовые отходы.

С целью определения степени загрязненности нефтью района, примыкающего к г. Геленджик было проведено изучение уровней УВ в поверхностных водах и донных осадках летом 2012–2013 гг. в Геленджикской и Голубой бухтах. Для интерпретации данных определение УВ проводили в сопоставлении с содержанием взвеси, хлорофилла, взвешенного органического углерода, и $C_{орг}$ в осадках, а также изучали состав УВ.

Концентрации УВ определяли методом ИК-спектроскопии, хлорофилла «а» – флуориметрическим методом, состав алканов – методом капиллярной газовой хроматографии, концентрацию взвеси – гравиметрически, состав взвеси – на сканирующем электронном микроскопе. Подробности методики описаны [2, 3]. Оценка влияния гидродинамических условий на распределение УВ в Геленджикской бухте проведена с помощью двумерной модели ADCIRC.

Летом 2012 г. концентрации УВ в Голубой и Геленджикской бухтах оказались близкими (табл.). Их среднее содержание (9–11 мкг/л) даже ниже фонового уровня для прибрежных морских районов – 20 мкг/л [2], и намного ниже ПДК для нефтяных УВ – 50 мкг/л. Столь низкое содержание

УВ, согласуется с данными спутникового мониторинга, который не обнаружил наличие нефтяных пленок в этом районе во время наших исследований [4].

Таблица. Концентрации органических соединений во взвеси (мкг/л) в поверхностных водах

Год	Район	УВ	Липиды	Хлорофилл «а»	Взвесь
		<u>Интервал</u> средняя		<u>Интервал</u> средняя	<u>Интервал</u> средняя
2012	Геленджикская бухта	<u>5–15</u> 9	<u>22–40</u> 31	<u>0.25–1.90</u> 0.60	<u>0.58–1.62</u> 0.90
2013		<u>11–42</u> 20	<u>33–100</u> 58	<u>0.15–1.30</u> 0.30	–
2012	Голубая бухта	<u>9–13</u> 11	<u>29–53</u> 35	<u>0.40–2.10</u> 0.80	<u>0.71–2.62</u> 1.31
2013		<u>10–29</u> 18	<u>40–63</u> 49	<u>0.13–0.21</u> 0.16	–

Загрязненность поверхностных вод проявляется в обнаружении во взвеси наряду с кокколитофоридами сфер сгорания. В Геленджикской бухте повышенные концентрации УВ (рис. 1а), так же как хлорофилла приурочены к береговой зоне, в особенности к ее восточной части. Такое же распределение УВ на поверхности бухты было отмечено в этом районе в 2010 г. [5], и, скорее всего, обусловлено динамикой вод. Основной водный поток поступает в бухту через центр горловины, доходит до берега и образует водовороты в западной и более сильный в восточной части. Гидродинамические условия способствовали тому, что западная часть бухты вентилируется лучше, восточной, где выходящая вода может несколько раз вовлекаться в круговорот. Последнее способствует концентрированию здесь всех соединений – УВ, хлорофилла и взвеси. Кроме того, впадение р. Су-Аран в этом месте также влияет на распределение изучаемых соединений.

В Голубой бухте повышенные концентрации УВ в отличие от хлорофилла «а», наблюдались в центральной части (рис. 2а). Связано это, скорее всего, со сварочными работами по утилизации сухогруза «Ibrahim», который ранее сел здесь на мель. Согласно данным сканирующего электронного микроскопа, основу взвеси здесь составили сферы сгорания, а на прибрежных станциях - обломки минеральных частиц и диатомовые водоросли. Повышенные концентраций хлорофилла приурочены к северной части бухты, к месту впадения р. Ашамба. Влияние биогенных частиц на состав взвеси подтверждает наличие линейной зависимости между

концентрациями взвеси и хлорофилла: $Xл.=0.99 \times C_{B3}-0.26$, $r^2=0.74$, т.е. распределение хлорофилла в основном зависит от концентрации взвеси.

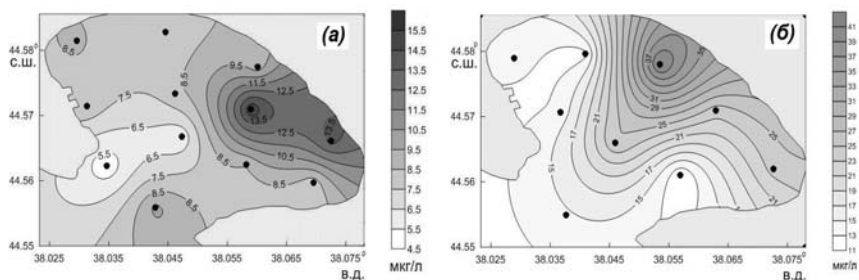


Рисунок 1. Распределение концентрации УВ (мкг/л) в поверхностных водах в 2012 (а) и 2013 (б) гг. в Геленджикской бухте

Состав УВ, выделенных из интегральных проб взвеси поверхностных вод Геленджикской и Голубой бухт, близкий: доминируют биогенные низкомолекулярные автохтонные алканы. Отношение низко- к высокомолекулярным гомологам колебалось от 4 до 5. Основной источник УВ – фитопланктон, о чем свидетельствует максимум при $n-C_{17}$, а увеличение гомологов $n-C_{20}$, $-C_{22}$ – на микробную трансформацию УВ. Только в водах Голубой бухты в составе алканов в высокомолекулярной области плавное распределение алканов может указывать на присутствие выветренных нефтяных УВ.

В 2013 г. концентрации УВ в поверхностных водах возросли (в среднем до 31–35 мкг/л), но также оставались ниже значений ПДК для нефтяных УВ. Анализ данных, полученных в поверхностных водах российского сектора Черного моря в 2006–2010 гг. показал, что даже в портовых акваториях концентрации УВ были соизмерены с величиной ПДК для нефтяных УВ [5]. При этом во всех районах хорошо прослеживалось их повышенное содержание в 2008 г. Очевидно, это связано с произошедшим в ноябре 2007 г. разливом нефти в Керченском проливе.

Район повышенных концентраций УВ в Геленджикской бухте сместился на северо-запад, но по-прежнему остался в прибрежной зоне (рис. 1б). При этом концентрации хлорофилла «а» уменьшились в 2 раза (табл.). В Голубой бухте летом 2013 г. содержание УВ так же, как и в Геленджикской бухте, увеличились почти в 2 раза. Повышенные их концентрации установлены на выходе из бухты (рис. 2в) и не совпадали с распределением хлорофилла (рис. 2г). Последнее обусловлено разным генезисом этих органических соединений. УВ – соединения как антропогенного, так и природного происхождения, а хлорофилл характеризует биогенную часть взвеси.

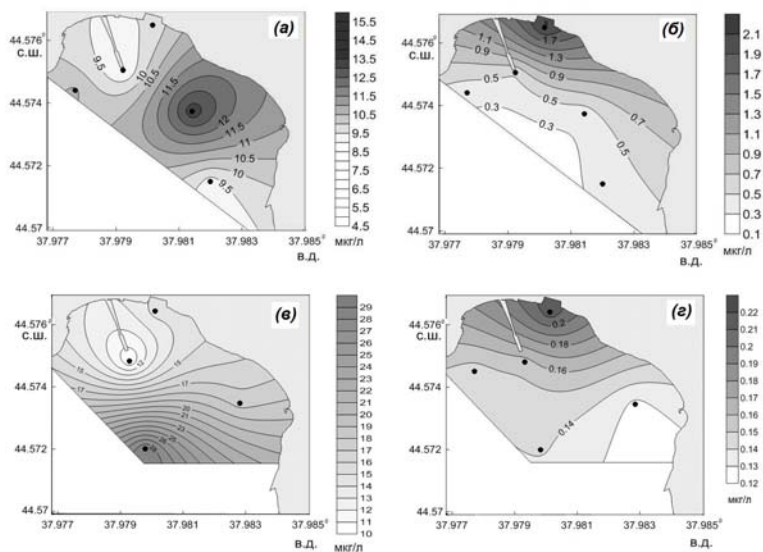


Рисунок 2. Распределение концентраций УВ (мкг/л) в 2012 (а) и 2013 (в) гг. и концентраций хлорофилла «а» (мкг/л) в 2012 (б) и 2013 (г) гг. в Голубой бухте.

Донные осадки, отобранные в 2013 г., были в основном представлены заиленным песчанистым материалом с влажностью от 21 до 45% (в среднем 30%) и содержанием УВ 11–252 мкг/г в Геленджикской бухте и 16–103 мкг/г в Голубой бухте (рис. 3). Наиболее высокие концентрации УВ установлены в осадках с повышенным содержанием илистой фракции, то есть на аккумуляцию УВ влияет гранулометрический состав осадков. Установленные величины УВ превышали фоновые концентрации, которые для песчаных осадков составляют 10 мкг/г, а для илистых 50 мкг/г [2, 5].

Таким образом, увеличение содержания УВ с 2012 по 2013 г в поверхностных водах на фоне уменьшения биогенной части взвеси – хлорофилла, скорее всего, обусловлено повышенным поступлением УВ с загрязнением исследуемого района нефтью. Это заключение также подтверждают высокие концентрации УВ в донных осадках, которые превышают фоновые уровни. Анализ спутниковых данных показал, что в летне-осенний период в районе Новороссийск – Геленджик регулярно происходит загрязнение морской поверхности нефтепродуктами, что в свою очередь приводит к загрязнению береговой зоны и пляжей одного из крупнейших курортов России на Черном море [2]. Дальнейший анализ состава УВ даст возможность более обоснованно сделать вывод о происхождении и генезисе УВ в этом районе.

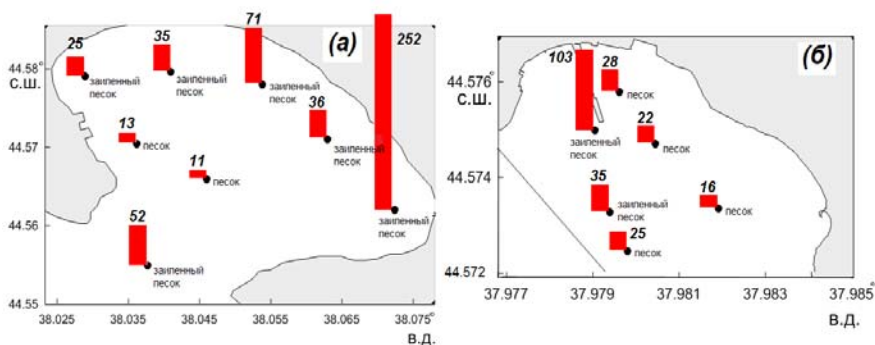


Рисунок 3. Распределение концентраций УВ (мкг/г, цифры сверху) в донных осадках летом 2013 г. в Геленджикской (а) и Голубой (б) бухтах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-05-00456а); Президиума РАН (программа № 23), ОНЗ РАН («Наночастицы во внутренних и внешних сферах Земли»), гранта президента РФ НШ-618.2012.6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лаврова О.Ю., Костяной А.Г., Лебедев С.А. и др. Комплексный спутниковый мониторинг морей России. М.: ИКИ, 2011. 470 с.
2. Немировская И.А. Нефть в океане (загрязнение и природный поток). М. Научный мир, 2013. 428 с.
3. UNESCO. Protocols for the Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS) core measurements, IOC/SCOR manual and guides, Paris: UNESCO Publ. 1994. № 29. P. 128–134.
4. Интернет ресурсы – www.planet.iitp.ru
5. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2010 г. Обнинск: Артифекс. 2011. 205 с.

Content of HC in the marine suspension in summer of 2012 to 2013 has increased, but the level doesn't exceed the allowable level. Concentration of HC in the bottom sediments of the above background, this indicates the presence of pollution. After determining the composition of HC can be made more firm conclusions.

Bregman E.P.H.^{1,2,3}, Druzhinina O.A.³

(¹Hanze Hogeschool/ University of Applied Science, Groningen, ²Utrecht University, Netherlands, e-mail: Enno.bregman@gmail.com , ³I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, e-mail: olga.alex.druzhinina@gmail.com)

Climate change and coastal landscapes of North Europe: from threat to climate sustainable future

Брегман Э.П.Г.^{1,2,3}, Дружинина О.А.³

(¹Высшая школа Ханзе, Университет прикладных наук г. Хронинген, ²Университет г. Утрехт, Нидерланды, ³БФУ им. И. Канта, Калининград)

Изменение климата и прибрежные ландшафты Северной Европы: от угрозы к устойчивости

Recent Geological and Cultural History studies, inclusive Archaeology, learn that climate change always reflects coastal processes and landscapes. Coastal landscapes and especially delta- and downstream river areas are of human interest since first appearance and are present time main and most crowded populated areas worldwide and even so in North Europe, our project area. However these areas are very dynamic and related to predicted rising sea levels and storm frequencies which needs therefore specific attention to protect settlements and to avoid damage by high water and changing coastal erosion and sedimentation. Recently many coastal studies in the North Sea as well as in the Baltic of the past and the present have been done, but fragmentized (e.g. MESO, 2010; SINCOS, 2002–2009; Machu, 2006–2009, IGCP project 346, CoPaF, 2009–2012; Splashcos 2008–2013). Because of this starting point of our study will be the making of an overview of previous studies and to analyse coastal development as the result of multiple natural parameters “as a system” with focus on:

- The Ice Marginal Landscapes (IML) from the Netherlands to Estonia, human settling is in the Late-Pleistocene - Holocene strongly influenced by post-glacial relative coast development and glacio-isostasy. An overview of shoreline development at the distal side of the Late Glacial forbulge (uplift and collapse down on the regional scale) does not exist; human settling processes will be correlated with coastal development models. This part of our study will be linked to the EU project Shifting Shoreline and Human Settlement (SSP, in progress of development). In the SSP the focus in more detail is on (i) temporal and spatial development of the post-glacial geological and morphological settling of the IML as the base for understanding colonization processes and (ii) reflection of prehistoric human subsistence as part of the landscape ecosystem to get more insight in the implications of environmental dynamics on adaptation, mobility and settling strategies and (iii) to define correlations between fast changing environment and implications for social-economic- and cultural development.

- Past and present erosion and sedimentation of the coastal zone. Although many (case) studies are done an overview and analysis of influencing natural and human induced parameters doesn't exist.

So knowledge of the past is in our study the key to the future and leading principle of third part of our study which tries to give answer on the question where predicted sea level change and raised storm frequency will have strong influence and ecological and economical impact. This again has impact on human behaviour and needs actions on the level of coastal management. For this reasons coastal management decisions in the study area in the past and present will be evaluated to select strong, cost-effective and innovative measurements. In cooperation with universities, knowledge institutes, (local) governments, EU and commercial organizations some integrated multidisciplinary system based case studies will be developed as show case.

The project has an international participative character with a dominant role for universities to do research and involve students in parts of the project with applications for students in GIS, Applied Geoscience, Cultural History/Archaeology, Techniques and Economy.

The lead of the project (with specialism):

- Hanze Hogeschool/ University for Applied Science Groningen (HHSg), The Netherlands (project architecture; GIS; Coastal Engineering, spatial planning and Discharge of water).
- I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russian Federation (coastal processes- and management; paleo-reconstruction, archaeology; coordination Baltic part of the project).

Members of the project (invited):

- Utrecht University (geosciences; coastal processes- and management, paleo-reconstruction)
- State University Groningen (cultural history, archaeology, ecology)

Prefatory actions started medial 2013 at HHSg and project kick- off will be in early 2014 by a set of lectures. Further project development and programming with (Foreign) partners is foreseen in 2014 too. Project period: 2014–2018.

Университет прикладных наук г. Хронинген (Нидерланды) и Балтийский федеральный университет им. И. Канта (Калининград, РФ) выступают инициаторами международного научного проекта, одной из главных задач которого является исследование и разработка стратегий развития тех прибрежных районов, в которых возможное изменение уровня моря и увеличение частоты штормов будет иметь сильное влияние на прибрежные ландшафты и весомые экологические и экономические последствия.

Алфавитный указатель

Аксентов К.И.	192, 222	Земская Т.И.	126
Алёшина Е.Г.	22	Зимовец А.А.	164
Артемова А.В.	136	Калинчук В.В.	222
Архипкин В.С.	208	Кодрян К.В.	65
Астахов А.С.	192	Кокрятская Н.М.	150
Афанасьев К.А.	275	Комов В.Т.	4
Бадюков Д.Д.	196	Кондратьева Л.М.	102
Банг Ч.В.	75, 80, 121, 171	Коробов В.Б.	226
Батурин Г.Н.	4	Костылева А.В.	70
Белкина Н.А.	9	Кравцов В.А.	230
Беляев Н.А.	14	Кривоногов С.К.	102
Бережная Е.Д.	55	Кузнецов А.Н.	217, 233, 275
Бобров В.А.	102, 107	Кукина С.Е.	75, 80
Бурнашов Е.М.	196	Лазарева Е.В.	85
Васильева Ю.В.	116	Леин А.Ю.	65
Верхозина В.А.	205	Леонов А.В.	88
Верхозина Е.В.	205	Леонова Г.А.	102, 107
Ветров А.А.	132	Литвиненко И.В.	111
Гарькуша Д.Н.	17	Лобус Н.В.	4, 75, 80, 171
Гиппиус Ф.Н.	208	Лопатников Е.А.	222
Глазырин Е.А.	213	Лужняк О.Л.	22
Глущенко Г.Ю.	22	Лыгина Т.И.	238
Гончар Д.А.	205	Люшвин П.В.	94
Гурский Ю.Н.	27	Маккавеев П.Н.	65, 97, 145
Дегтярев С.Х.	205	Мальцев А.Е.	102
Дедков В.С.	205	Марфин А.А.	213
Демидов А.Б.	116	Меленевский В.Н.	107
Демидова Т.П.	60	Мельник В.Ф.	238
Демин К.А.	27	Мельник Ф.В.	243
Демина Л.Л.	32	Михайленко А.В.	50
Денисов В.И.	37, 42, 217	Монько А.Н.	253
Дмитренко О.Б.	32	Моргунова И.П.	111
Доманов М.М.	46	Мошаров С.А.	116
Доценко И.В.	50	Мошарова И.В.	116
Дроздова А.Н.	121, 171	Мысливец В.И.	248
Дубинин А.В.	55, 60	Немировская И.А.	253, 285
Емельянов Е. М.	182	Овсепян А.Э.	258
Ерошенко Д.В.	280	Овчаров А.С.	213
Заграничный К.А.	217	Орлова Т.Ю.	176
		Оськина Н.С.	32

Очередник В.В.	160	Титова К.В.	150
Парфенова А.М.	85	Толстоконова Е.Н.	155
Пересыпкин В.И.	4, 75, 80, 121, 171	Ульянцев А.С.	160
Пименов Н.В.	126	Успенская Т.Ю.	60
Пирумян Г.П.	263, 266	Фатталъ П.	233
Погодаева Т.В.	126	Федоров Ю.А.	17, 50, 164, 233, 258, 275
Полухин А.А.	65, 70, 97	Филатова Т.Б.	22, 169
Поняев М.С.	14, 121	Фоменко В.А.	213
Проценко Е.А.	130	Харин Г.С.	280
Римская-	60	Хлебопашев П.В.	97
Корсакова М.Н.		Чернухин В.А.	205
Розанов А.Г.	65	Чичерина О.В.	88
Романкевич Е.А.	132	Шахпендерян Е.А.	80
Романова Н.Д.	85	Шевченко О.Г.	176
Ружникова Н.Н.	226	Шестопалов В.Л.	213
Рязанцев Г.Б.	248	Шипилова Л.М.	248
Саттарова В.В.	136	Шульга Н.А.	171
Сафонова Е.С.	121	Шулькин В.М.	176
Свальнов В.Н.	60	Шумилин Е.Н.	192
Середкин К.А.	226	Щербаков В.А.	111
Симонян А.Г.	263, 266	Эбнер Ф.	233
Синицына Н.Н.	270	Юхимук В.Д.	285
Смулов А.В.	75, 80, 121, 171	Якушев Е.В.	130, 190
Степанова С.В.	65, 70	Bregman E.P.H.	290
Страховенко В.Д.	140	Druzhinina O.A.	290
Стунжас П.А.	145	Fan D.J.	186
Суркова Г.В.	208	Isachse P.E.	190
Сухова Т.Г.	80	Staalstrøm A.	190
Тамбиева Н.С.	17	Sun X.X.	186
		Yang Z.S.	186

ОГЛАВЛЕНИЕ

Биохимические процессы в морях и океане

<i>Батурин Г.Н., Лобус Н.В., Пересыпкин В.И., Комов В.Т.</i>	4
Геохимия русловых наносов реки Кай (Вьетнам)	
<i>Белкина Н.А.</i>	9
Окислительно-восстановительное состояние барьерной зоны вода-дно пресных водоемов на примере озер Карелии	
<i>Беляев Н.А., Поняев М.С.</i>	14
Повышение концентраций углерода в поверхностном слое донных осадков центральной части Карского моря.	
<i>Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А., Тамбиева Н.С.</i>	17
Мировой океан как резервуар метана и элементы баланса газа	
<i>Глуценко Г.Ю., Лужняк О.Л., Филатова Т.Б., Алёшина Е.Г.</i>	22
Динамика фитопланктона на фоне сезонной изменчивости гидрохимических показателей прибрежных вод Таганрогского залива	
<i>Гурский Ю.Н., Демин К.А.</i>	27
Особенности геохимии донных осадков Восточного Средиземноморья, море Леванта.	
<i>Демина Л.Л., Оськина Н.С., Дмитренко О.Б.</i>	32
Роль карбонатной биоминерализации в накоплении микроэлементов в донных осадках	
<i>Денисов В.И.</i>	37
Сравнительные данные микроэлементного состава фазеолины и мидий в районе Керченского предпроливья Черного моря	
<i>Денисов В.И.</i>	42
Микроэлементный состав мидий, собранных с различных субстратов крепления и разных типов донных отложений кавказского побережья Черного моря	
<i>Доманов М.М.</i>	46
Аккумуляция радия и тория ксенофиофорами в донных осадках Тихого океана	
<i>Доценко И.В., Федоров Ю.А., Михайленко А.В.</i>	50
Органическое вещество и ртуть в донных отложениях по профилю река Дон – Азовское море	
<i>Дубинин А.В., Бережная Е.Д.</i>	55
Редкоземельные элементы и иттрий в биогенном кремнеземе гигантской диатомеи <i>Ethmodiscusrex</i>	
<i>Дубинин А.В., Свальнов В.Н., Римская-Корсакова М.Н., Демидова Т.П., Успенская Т.Ю.</i>	60
Геохимические аномалии редких элементов в отложениях гигантской диатомеи <i>Ethmodiscusrex</i> в Бразильской котловине	

<i>Кодрян К.В., Леин А.Ю., Маккавеев П.Н., Полухин А.А., Розанов А.Г., Степанова С.В.</i> Потоки биогенных элементов на границе вода-дно в Енисейском заливе (59 рейс нис «Академик Мстислав Келдыш»)	65
<i>Костылева А.В., Степанова С.В., Полухин А.А.</i> Биогеохимические особенности материкового стока российского сектора Черного моря в районе Большого Сочи	70
<i>Кукина С.Е., Лобус Н.В., Пересыпкин В.И., Смуров А.В., Банг Ч.В.</i> Распределение микроэлементов в донных отложениях разреза река Кай – эстуарий – залив Нячанг (Южно-Китайское море)	75
<i>Кукина С.Е., Лобус Н.В., Пересыпкин В.И., Смуров А.В., Банг Ч.В., Шахпендерян Е.А., Сухова Т.Г.</i> Формы железа и микроэлементов в донных отложениях эстуарной системы река Кай – залив Нячанг (Южно-Китайского море)	80
<i>Лазарева Е.В., Парфенова А.М., Романова Н.Д.</i> Влияние нанопланктона на агрегативную устойчивость природных коллоидных систем при различной солености	85
<i>Леонов А.В., Чичерина О.В.</i> Обзор некоторых математических моделей, которые применялись для изучения анаэробной зоны Черного моря	88
<i>Люшвин П.В.</i> Сейсмогенное метанотрофное таяние дрейфующих льдов	94
<i>Маккавеев П.Н., Полухин А.А., Хлебопашев П.В.</i> Биогенный сток с Новой Земли в Карское море	97
<i>Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Кондратьева Л.М., Бобров В.А., Кривоногов С.К.</i> Геохимия голоценового разреза сапропеля озера Минзелинское	102
<i>Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Бобров В.А.</i> Органическая геохимия современных осадков озера Очки (Байкальский заповедник) по данным пиролиза.	107
<i>Моргунова И.П., Литвиненко И.В., Щербаков В.А.</i> Природа аномалий распределения органического вещества в донных осадках Залива Петра Великого (Японское море)	111
<i>Мошаров С.А., Демидов А.Б., Мошарова И.В., Васильева Ю.В.</i> Роль светового фактора в первичной продуктивности Карского моря в осенний период	116

<i>Пересыпкин В.И., Поняев М.С., Сафонова Е.С., Смуров А.В., Дроздова А.Н., Банг Ч.В.</i> Растворенный и взвешенный органический углерод в водах эстуария реки Кай – залив Нячанг (Вьетнам, Южно-Китайского море)	121
<i>Пименов Н.В., Погодаева Т.В., Земская Т.И.</i> Сульфатредукция в осадках южной котловины оз. Байкал	126
<i>Проценко Е.А., Якушев Е.В.</i> Моделирование сезонных изменений содержания кислорода на границе вода-дно	130
<i>Романкевич Е.А., Ветров А.А.</i> Углерод в гидросфере Земли	132
<i>Саттарова В.В., Артемова А.В.</i> Геохимия глубоководных осадков района Курило-Камчатского желоба	136
<i>Страховенко В.Д.</i> Геохимия органо-минеральных отложений озер Сибири	140
<i>Стунжас П.А., Маккавеев П.Н.</i> Объем Обской губы как одна из главных причин пространственной и временной изменчивости свойств ее вод	145
<i>Титова К.В., Кокрятская Н.М.</i> Сульфатредукция и анаэробная минерализация органического вещества в донных отложениях озера Нижнее (Архангельская область)	150
<i>Толстоконева Е.Н.</i> Кислотно-основные свойства береговой зоны южного Приморья	155
<i>Ульянцев А.С., Очередник В.В.</i> Двумерное флуориметрическое сканирование в анализе органического вещества и нефти	159
<i>Федоров Ю.А., Зимовец А.А.</i> Геохимические типы элементарных аквальных ландшафтов устьевой области реки Северная Двина	164
<i>Филатова Т.Б.</i> Условия и сроки хранения проб воды при определении содержания биогенных веществ	169
<i>Шульга Н.А., Пересыпкин В.И., Лобус Н.В., Смуров А.В., Дроздова А.Н., Банг Ч.В.</i> Распределение органического вещества в поверхностном слое донных осадков залива Нячанг, Вьетнам по результатам исследований за период 2010-2012 гг.	171
<i>Шулькин В.М., Орлова Т.Ю., Шевченко О.Г.</i> Роль речного стока и продукции фитопланктона в формировании химического состава прибрежно-морских вод	176
<i>Емельянов Е.М.</i> Биогенные компоненты в осадках Балтийского моря	182

<i>Sun X.X., Yang Z.S., Fan D.J.</i> The marine barite crystals with distinct dissolution features in the water column in the eastern equatorial Pacific and their possible formation mechanism	186
<i>Yakushev E., Staalstrøm A., Isachse P.E.</i> Modeling of seasonal variability of mercury distribution in the Barents Sea	190

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

<i>Аксентов К.И., Астахов А.С., Шумилин Е.Н.</i> Потоки антропогенной ртути в донные осадки залива Петра Великого Японского моря	192
<i>Бадюков Д.Д.</i> Берега Белого моря и Новой Земли глазами русских поморов	196
<i>Бурнашов Е.М.</i> Оценка геоэкологического состояния морского побережья Калининградской области	201
<i>Верхозина Е.В., Верхозина В.А., Гончар Д.А., Дедков В.С., Дегтярев С.Х., Чернухин В.А.</i> Оценка качества воды озера Байкал на ранних стадиях антропогенного влияния	205
<i>Гиппиус Ф.Н., Архипкин В.С., Суркова Г.В.</i> Оценка экстремальных характеристик волнения на Черном море	208
<i>Глазырин Е.А., Марфин А.А., Шестопалов В.Л., Овчаров А.С., Фоменко В.А.</i> Инновационные технологии мониторинга геодинамического состояния прибрежно-шельфовой зоны морей	213
<i>Заграничный К.А., Кузнецов А.Н., Денисов В.И.</i> Нефтяные компоненты в колонках донных отложений шельфа Черного моря в районе г. Новороссийска	217
<i>Калинчук В.В., Аксентов К.И., Лопатников Е.А.</i> Трансграничный атмосферный перенос ртути в Японское море (по результатам исследований за 2010–2012 гг.)	222
<i>Коробов В.Б., Середкин К.А., Ружникова Н.Н.</i> О применении метода аналитических сетей в задачах геоэкологии	226
<i>Кравцов В.А.</i> Особенности зимнего распределения концентраций взвеси и биогенных элементов (O_2 , P) в Куршском заливе Балтийского моря	230
<i>Кузнецов А.Н., Федоров Ю.А., Фатталь П., Эбнер Ф.</i> Динамика естественной трансформации нефтяного загрязнения на западных побережьях Франции и Испании	233

<i>Мельник В.Ф., Лыгина Т.И.</i> Фоновые экологические (гидробиологические) характеристики одного из участков рудной провинции Кларион-Клиппертон и связь их с конкреционностью	238
<i>Мельник Ф.В.</i> Способ построения карт пространственного распределения отдельных групп мегафауны на полях железомарганцевых конкреций, Тихий океан.	243
<i>Мысливец В.И., Шипилова Л.М., Рязанцев Г.Б.</i> Некоторые опасные процессы в береговой зоне	248
<i>Немировская И.А., Монько А.Н.</i> Углеводороды в воде и донных осадках Карского моря	253
<i>Овсепян А.Э., Федоров Ю.А.</i> Суточная динамика ртути в воде реки Северная Двина	258
<i>Пирумян Г.П., Симонян А.Г.</i> О некоторых закономерностях загрязнения озера Севан и реки Раздан нефтепродуктами	263
<i>Симонян Г.С., Пирумян Г.П.</i> Геоэкологические аспекты трансформации нефти	266
<i>Синицына Н.Н.</i> Моделирование придонного течения. Частный случай его структуры	270
<i>Федоров Ю.А., Кузнецов А.Н., Афанасьев К.А.</i> Оценка скорости осадконакопления в сульфидном озере Большой Тамбукан при помощи радиологических методов	275
<i>Харин Г.С., Ерошенко Д.В.</i> Ледниковые отложения и их роль в обеспечении геологической устойчивости Куршской косы	280
<i>Юхимук В.Д., Немировская И.А.</i> Современное загрязнение нефтяными углеводородами акватории Черного моря вблизи г. Геленджик	285
<i>Bregman E.P.H., Druzhinina O.A.</i> Climate change and coastal landscapes of North Europe: from threat to climate sustainable future	290
Алфавитный указатель	292

CONTENTS

Biogeochemical processes in the seas and oceans

<i>Baturin G.N., Lobus N.V., Peresyppkin V.I., Komov V.T.</i> Geochemistry of bed sediments of Kai River (Vietnam)	4
<i>Belkina N.A.</i> Redox state of the barrier zone water–sediments in freshwater reservoirs on the example of Karelia lakes	9
<i>Belyaev N.A., Ponyaev M.S.</i> Increase of organic carbon concentrations in the surface sediments on the western part of the Kara Sea	14
<i>Gar'kusha D.N., Fedorov Yu.A., Tambieva N.S.</i> World Ocean as a reservoir of methane and elements of the gas balance	17
<i>Glushenko G.Y., Lujnyak O.L., Filatova T.B., Alyoshina E.G.</i> Phytoplankton dynamics in relation with seasonal variability of hydrochemical characteristics of the Taganrog Bay coastal waters	22
<i>Gursky Yu.N., Demin K.A.</i> Special features of geochemistry of bottom sediments of the Eastern Mediterranean, the Levant Sea	27
<i>Demina L.L., Oskina N.S., Dmitrenko O.B.</i> Contribution of carbonate biominerals into the trace metals' accumulation in bottom sediments	32
<i>Denisov V.I.</i> Comparative data of the microelement composition of phaseolin and mussels in Kerch pre–straight zone of the Black Sea	37
<i>Denisov V.I.</i> Microelement composition of mussels of various attachment backgrounds and bottom materials at the Caucasian area of the Black Sea shore	42
<i>Domanov M.M.</i> Radium and thorium accumulation by xenophyophore in the bottom sediments of the Pacific Ocean	46
<i>Fedorov Y.A., Dotsenko I.V., Mikhailenko A.V.</i> The organic matter and mercury in the sediments of the river Don in the profile – the Sea of Azov	50
<i>Dubinin A.V., Berezhnaya E.D.</i> Rare earth elements and yttrium in biogenic silica of giant diatoms <i>Ethmodiscusrex</i>	55
<i>Dubinin A.V., Svalnov V.N., Rimskaya–Korsakova M.N., Demidova T.P., Uspenskaya T.Yu.</i> Geochemical anomalies of trace elements in sediments of the giant diatoms <i>Ethmodiscusrex</i> in the Brazil Basin	60

<i>Kodrian K.V., Lein A.Yu., Makkaveev P.N., Polukhin A.A., Rozanov A.G., Stepanova S.V.</i> The flux of the nutrients through the boundary water – sediments in the Yenisei bay (59 cruise RV “Akademik Mstislav Keldish”)	65
<i>Kostyleva A.V., Stepanova S.V., Polukhin A.A.</i> Biogeochemical peculiarities of continental inflow of Russian coast of the Black Sea near the Greater Sochi region	70
<i>Koukina S.E., Lobus N.V., Peresyphkin V.I., Smurov A.V., Bang Ch.V.</i> Distribution of trace metals in sediments from the Khai River – Nha Trang Bay estuarine system (South China Sea)	75
<i>Koukina S.E., Lobus N.V., Peresyphkin V.I., Smurov A.V., Bang Ch.V., Shachpenderyan E.A., Sukhova T.G.</i> Forms of iron and microelements in sediments from the Khai River – Nha Trang Bay estuarine system (South China Sea)	80
<i>Lasareva E.V., Parfenova A.M., Romanova N.D.</i> The influence of nanoplankton on the aggregative stability of natural colloidal systems under different salinity	85
<i>Leonov A.V., Chicherina O.V.</i> Review of some mathematical models that were applied for the studying the Black Sea hydrogen sulfide zone	88
<i>Lushvin P.V.</i> Seismogenic metanotrophic melting of drifting ices	94
<i>Makkaveev P.N., Polukhin A.A., Khlebopashev P.V.</i> Outflow of nutrients from the Novaya Zemlya into the Kara Sea	97
<i>Maltsev A.E., Leonova G.A., Kondratieva L.M., Bobrov V.A., Krivonogov S.K.</i> Geochemistry of the Holocene section sapropel of the lake Minzelinskoe	102
<i>Melenevsky V.N., Leonova G.A., Bobrov V.A.</i> Organic Geochemistry of the recent sediments of Lake Ochky (Baikal region) by the data of pyrolytic methods	107
<i>Morgunova I.P., Litvinenko I.V., Shcherbakov V.A.</i> Nature of the organic matter anomalies in the bottom sediments of the Peter the Great Bay (the Sea of Japan)	111
<i>Mosharov S.A., Demidov A.B., Mosharova I.V., Vasilieva Yu.V.</i> Effect of light on the primary productivity in the Kara Sea in autumn	116
<i>Peresyphkin V.I., Ponyaev M.S., Safonova E.S., Smurov A.V., Drozdova A.N., Bang Ch.V.</i> The dissolved and particulate organic carbon in the estuarine waters of the river Kai – Nha Trang Bay (Vietnam, South China Sea)	121

<i>Pimenov N.V., Pogodaeva T.V., Zemskaya T.I.</i> Sulfate reduction in the sediments of the southern basin of Lake Baikal	126
<i>Prosenko E.A., Yakushev E.V.</i> Modeling of seasonal variability content of oxygen at sediment–water boundary zone	130
<i>Romankevich E.A., Vetrov A.A.</i> Carbon in the Earth's hydrosphere	132
<i>Sattarova V.V., Artemova A.V.</i> Geochemistry of deep–sea sediments from the area near the Kuril–Kamchka Trench	136
<i>Strakhovenko V.D.</i> Geochemistry of organic–mineral sediments of lakes in Siberia	140
<i>Stunzhas P.A., Makkaveev P.N.</i> The volume of the Obskaya inlet as one of the main causes of the imperfection of its waters	145
<i>Titowa K.V., Kokryatskaya N.M.</i> Sulfate and anaerobic mineralization of organic matter in sediments from Lake Nizhnee (Arkhangelsk region)	150
<i>Tolstokoneva E.N.</i> Acid–base properties of a coastal zone of the southern Primorye	155
<i>Ulyantsev A.S., Ocherednik V.V.</i> Excitation–emission matrix fluorescent spectroscopic characterization of organic matter and oil	159
<i>Fedorov Yu.A., Zimovec A.A.</i> Geochemical types of elementary aquatic landscapes of the Northern Dvina River estuary	164
<i>Filatova T.B.</i> Conditions and periods of storage of water samples in determining the content of nutrients	169
<i>Shulga N.A., Peresypkin V.I., Lobus N.V., Smurov A.V., Drozdova A.N., Bang Ch.V.</i> Distribution of the organic matter in upper layer of sediments of Nha Trang Bay, Vietnam on the results of studies over the 2010–2012 period	171
<i>Shulkin V.M., Orlova T.Yu., Shevchenko O.G.</i> Contribution of river runoff and phytoplankton production to the variability of chemical composition of coastal waters	176
<i>Emelyanov E.M.</i> The biogenic components in the sediments of the Baltic Sea	182
<i>Sun X.X., Yang Z.S., Fan D.J.</i> The marine barite crystals with distinct dissolution features in the water column in the eastern equatorial Pacific and their possible formation mechanism	186

<i>Yakushev E., Staalstrøm A., Isachse P.E.</i> Modeling of seasonal variability of mercury distribution in the Barents Sea	190
---	-----

N.A. Aibulatov Memorial Symposium “Geoecology, pollution of the World Ocean, new methods of four-dimensional monitoring”

<i>Aksentov K.I., Astakhov A.S., Shumilin E.N.</i> Fluxes of anthropogenic mercury in the bottom sediments of the Peter the Great Gulf of the Sea of Japan	192
<i>Badyukov D.D.</i> Coasts of the White Sea and Novaya Zemlya as them Russian pomors saw	196
<i>Burnashov E.M.</i> Assessment of geoecological conditions of the Kaliningrad region seacoast	201
<i>Verkhovina E.V., Verkhovina V.A., Gonchar D.A., Dedkov V.S., Degtyarev S.H., Chernukhin V.A.</i> Assessment of water quality of Lake Baikal in the early stages of anthropogenic influence	205
<i>Gippius F.N., Arkhipkin V.S., Surkova G.V.</i> Assessment of extreme wave parameters on the Black Sea	208
<i>Glazyrin A.A., Marfin A.A., Shestopalov V.L., Ovcharov A.S., Fomenko V.A.</i> Monitoring of coastal zone geodynamic activity with use of innovative technologies	213
<i>Zagranichny K.A., Kuznetsov A.N., Denisov V.I.</i> Petroleum Components in the Sediment Cores of the Black Sea Shelf in the Area of the City of Novorossiysk	217
<i>Kalinchuk V.V., Aksentov K.I., Lopatnikov E.A.</i> Transboundary atmospheric transport of mercury in the Sea of Japan region (according to the results of research for 2010-2012)	222
<i>Korobov V.B., Seredkin K.A., Ruzshnikova N.N.</i> About using analytical network method for geoecological tasks	226
<i>Kravtsov V.A.</i> The features of the distribution of the concentrations of suspended particulate matter and biogenic elements (O ₂ , P) in the Curonian Lagoon of the Baltic Sea in the winter seasons	230
<i>Kuznetsov A.N., Fedorov Yu.A., Fattal P., Ebner F.</i> Dynamics of oil pollution natural transformation on the western coasts of France and Spain	233

<i>Mel'nik V.F., Lygina T.I.</i> The background ecological (hydro-biological) characteristics of the one of sites in the Pacific ore province Clarion-Clipperton and their relation with ore-bearing	238
<i>Melnik Ph.V.</i> Method of creating of spatial distribution maps of the particular megafauna groups on the manganese nodule fields, Pacific Ocean	243
<i>Myslivets V.I., Shipilova L.M., Ryazantsev G.B.</i> Some hazardous processes in the coastal zone	248
<i>Nemirovskaya I.A., Mon'ko A.N.</i> Hydrocarbons in water and bottom sediments of the Kara Sea	253
<i>Ovsepyan A.E., Fedorov Yu.A.</i> Diurnal dynamics of mercury in the Northern Dvina River waters	258
<i>Pirumyan G.P., Simonyan A.G.</i> Some regularities of the oil pollution of Lake Sevan and Hrazdan River	263
<i>Simonyan G.S., Pirumyan G.P.</i> Geoecological aspects of oil transformation	266
<i>Sinitsina N.N.</i> Modelling of near bottom flow. Part case of its structure	270
<i>Fedorov Yu.A., Kuznetsov A.N., Afanasyev K.A.</i> Estimate of Sedimentation Rate in the Big Tambukan Sulfide Lake Using Radiological Methods	275
<i>Kharin G.S., Eroshenko D.V.</i> Glacial deposits and theirs role in safety of geological steady of Curonian Spit	280
<i>Yukhimuk V.D., Nemirovskaya I.A.</i> Modern pollution by petroleum hydrocarbons of the region in the Black Sea near Gelendjik	285
<i>Bregman E.P.H., Druzhinina O.A.</i> Climate change and coastal landscapes of North Europe: from threat to climate sustainable future	290

Научное издание

**ГЕОЛОГИЯ
МОРЕЙ И ОКЕАНОВ**
**Материалы XX Международной научной конференции
(Школы) по морской геологии**

Москва, 18–22 ноября 2013 г.

Том IV

Подписано к печати 16.10.2013.
Формат 62х94 1/16. Бумага офсет № 1, 80 г/м².
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Уч.-изд. 19,0 пл.
Тираж 400 экз.

ООО “Издательство ГЕОС”
129315, Москва, 1-й Амбулаторный пр-д, 7/3-114.
Тел./факс: (495) 959-35-16, (499) 152-19-14, 8-926-222-30-91.
E-mail: geos-books@yandex.ru,
www.geos-books.ru

Отпечатано с готового оригинал-макета в ООО “Чебоксарская типография № 1”
428019, г.Чебоксары, пр. И.Яковлева, 15.



Фото из архива ИО РАН, www.ocean.ru