

Экспериментальные и экспедиционные исследования

УДК 551.465 (262.5)

Н.А. Орехова, С.К. Коновалов

Полярография донных осадков Севастопольской бухты

Методом полярографического профилирования с использованием стеклянного Au-Hg-микроэлектрода впервые получены профили высокого разрешения вертикального распределения кислорода, сульфидов, окисленных и восстановленных форм железа, восстановленного марганца, моносульфида железа в поровых водах донных осадков Севастопольской бухты. Показано, что региональные особенности вертикального распределения основных полярографически активных соединений определяются комбинацией нескольких факторов: содержанием органического углерода, содержанием железа, размером частиц осадков.

Введение

Севастопольская бухта относится к числу морских акваторий, которые подвержены постоянному антропогенному воздействию. С одной стороны, она является градообразующим элементом геосферы, а с другой, – в течение многих десятилетий служит базой военно-морского флота со всей характерной промышленно-производственной и хозяйственной инфраструктурой. Активные многолетние исследования результатов воздействия города и флота на экосистему бухты [1] были направлены на изучение гидролого-гидрохимических и биологических характеристик вод, а также средних характеристик верхнего слоя донных осадков [2]. В данной работе рассматривается возможность использования метода полярографического профилирования для изучения процессов в донных осадках.

Севастопольская бухта представляет собой акваторию эстуарного типа протяженностью ~ 7 км при средней ширине ~ 1 км. Ее средняя глубина равна 12 м, максимальная 22 м [2]. Севастопольская бухта имеет высокие скорости осадконакопления – 2,4 мм/год [3]. Бытовые городские стоки являются причиной поступления в акваторию бухты значительного количества биогенных элементов. Экосистема Севастопольской бухты достигла уровня эвтрофной, а некоторые ее части (б. Южная) – гипертрофной стадии, что сопровождается развитием гипоксии в придонных слоях вод и накоплением органического углерода в донных осадках. Сброс в акваторию бухты промышленно-производственных стоков и отходов привел к накоплению в осадках различных металлов [2]. Такие осадки при определенных условиях могут становиться источником вторичного загрязнения водной толщи. Изменение физико-химических условий (особенно pH и Eh), например окисление анаэробных осадков вследствие периодического взмучивания (Севастопольская бухта является зоной интенсивного судоходства), может приводить к изменению

© Н.А. Орехова, С.К. Коновалов, 2009

степени окисления присутствующих в осадках металлов, что, в свою очередь, сопровождается изменением миграционной способности металлов, которые становятся более доступными для микроорганизмов [4, 5]. Исчерпание запаса кислорода в морских системах вследствие ограничения его потока или повышения скорости потребления приводит к появлению сероводорода и его взаимодействию с металлами. В результате окисления сероводорода при изменении потоков окислителей и восстановителей образуются промежуточные соединения серы – элементарная сера, полисульфиды и тиосульфаты, которые могут взаимодействовать с металлами и органическими составляющими [6, 7], образуя соединения, способствующие изменению физико-химических форм и подвижности металлов.

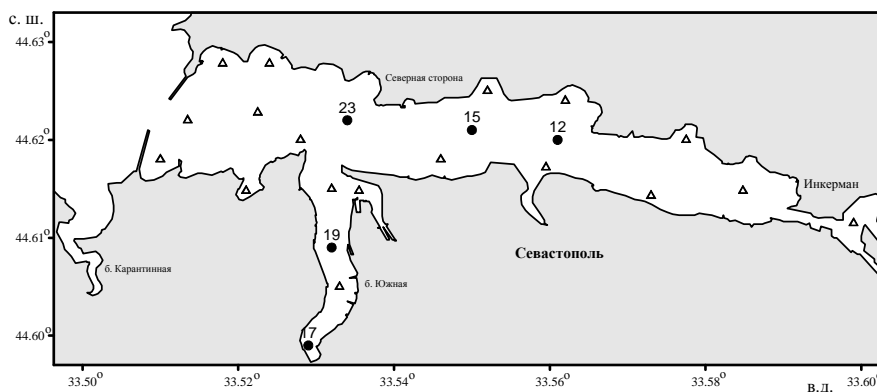
Большинство более ранних исследований состава осадков проводилось после предварительной пробоподготовки и ограничивалось получением характеристик твердых фаз [1, 2, 8 – 10]. В последнее десятилетие разработан метод полярнографического профилирования осадков с использованием стеклянного Au-Hg-микроэлектрода. Главным достоинством данного метода является возможность проводить анализ поровых вод в условиях, максимально приближенных к естественным, без разрушения пробы с высокой чувствительностью. Использование подобных методов дает основу для понимания динамических процессов, происходящих в верхнем слое осадков, в котором протекает множество реакций, включая и минерализацию органического вещества [6].

В данной работе впервые использован стеклянный Au-Hg-микроэлектрод для полярнографического профилирования донных отложений Севастопольской бухты. При этом ставились задачи изучения возможности применения данного метода, идентификации соединений и получения профилей их вертикального распределения, исследования географических особенностей вертикального распределения полярнографически активных соединений в Севастопольской бухте.

Методы и результаты

Отбор проб.

Образцы проб поверхностного слоя донных осадков отбирались в октябре 2006 г. с помощью трубчатого дночерпателя ДТ-3 на дрейфовых станциях в центральной части и Южной бухте (рис. 1). После извлечения дночерпателя на палубу колонки донных осадков отбирались в специально подготовленные стеклянные цилиндры путем их вдавливания таким образом, чтобы граница раздела вода – донные осадки и колонка осадков внутри цилиндра подвергались минимально возможной деформации. После герметизации верхнего и нижнего среза цилиндра пробы доставлялись в береговую лабораторию, где проводился полярнографический анализ.



Р и с. 1. Схема станций отбора проб (черными точками обозначены станции для полярографических исследований)

Полярографическое профилирование.

Для всех электрохимических определений применялась стандартная трехэлектродная ячейка с потенциостатом *DLK-60 (Analytical Instrument Systems, Inc.)*. Рабочий Au-Hg-микроэлектрод использовался для определения вертикальных профилей полярографически активных соединений в поровых водах осадков. Он изготавливается из стеклянного капилляра, заполненного эпоксидной смолой, в котором располагается золотая проволока диаметром 100 мкм. Торцевой срез электрода полируется, и фронтальная часть золотой проволоки покрывается пленкой ртути [7, 11]. Была показана возможность успешного использования данного электрода для регистрации Fe(III), Fe(II), Mn(II), H₂S, O₂ с минимальным пределом определения от 5 – 10 мкмоль/л для железа и кислорода до 3 нмоль/л – для сероводорода [7, 11]. В качестве электрода сравнения применялся насыщенный хлорсеребряный электрод, вспомогательного – платиновый. Вспомогательный электрод и электрод сравнения помещались в слой воды непосредственно над поверхностью осадка. Рабочий электрод перемещался в вертикальном направлении с помощью микроманипулятора с дискретностью 1 мм в слое осадка 0 – 6 мм, далее – с дискретностью 2 мм вплоть до максимальной глубины профилирования колонки донных осадков.

Определения проводили, используя циклическую развертку, в диапазоне потенциалов $-0,1 \dots -1,850$ В с предварительным периодом подготовки и стабилизации электрода при $-0,1$ В в течение 5 с. Скорость развертки 2000 мВ/с позволяет обеспечить высокую чувствительность и минимальный уровень электрических шумов. Перед началом и в конце каждого профилирования электрод помещался в морскую воду, насыщенную кислородом. Многократное выполнение полярографического сканирования позволяло стабилизировать рабочий электрод и убедиться в сохранении свойств [7, 11]. В случае уменьшения чувствительности проводилось восстановление пленки ртути на рабочей поверхности электрода. Выбранный режим полярографического сканирования не позволил получить сигналы Mn(II) и Fe(II) с максимально возможным разрешением и чувствительностью. По этой причине данные о рас-

пределении Fe(II) носят качественный характер и должны быть уточнены в последующих работах.

Поскольку основной целью работы является изучение возможности использования данного метода, величины полярографических сигналов не пересчитывались в величины концентраций соответствующих веществ. Кроме того, расчет концентраций моносульфида железа (FeS) и оксида-гидроксида железа (FeOОН) невозможен [12, 13], поскольку стандартные растворы не существуют и приготовлены быть не могут.

Предполагалось, что содержание кислорода может быть завышено, поскольку отбор проб донных осадков с помощью трубчатого дночерпателя ДТ-3 может приводить к частичному взмучиванию и аэрации поверхностных слоев осадков. Кроме того, концентрация кислорода в осадках могла увеличиваться за время между отбором проб и выполнением полярографического профилирования. Тем не менее полученные результаты (рис. 2 – 6) и их последующий анализ показывают, что характеристики распределения кислорода полностью соответствуют геохимическим характеристикам осадков и существующим представлениям о взаимосвязи распределений индивидуальных геохимических компонентов.

Анализ морфологических и геохимических характеристик.

После выполнения полярографического профилирования из каждой колонки донных осадков отбирались пробы для определения содержания органического углерода [14] и выполнения рентгено-флуоресцентного анализа (таблица) [15]. Кроме того, результаты анализа среднего содержания органического углерода и среднего гранулометрического состава поверхностного слоя донных осадков, полученные в нескольких экспедициях в 2002 – 2006 гг., использованы при построении карт пространственного распределения этих характеристик в Севастопольской бухте (рис. 7, 8).

Содержание органического углерода, железа, марганца в донных отложениях

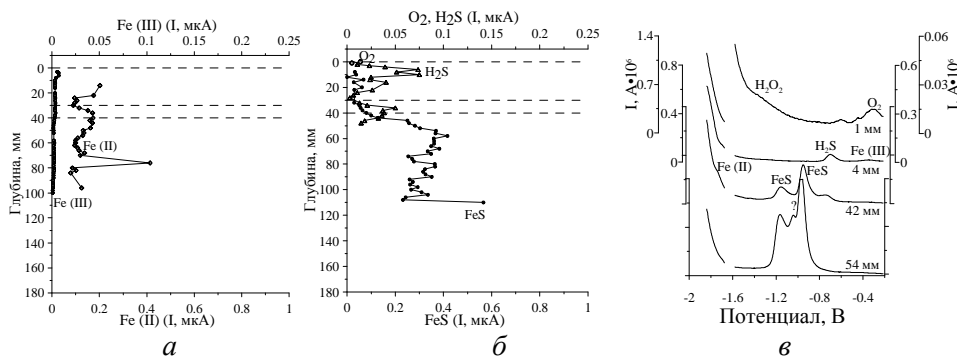
№ станции, слой	C _{орг} , %	Fe, %	Mn, %
12, верхний слой	не определялся	4,0850	0,0411
12, нижний слой	4,17	3,7160	0,0388
15	4,91	4,0080	0,0335
17, верхний слой	7,27	3,5280	0,0361
17, промежуточный слой	не определялся	3,6500	0,0374
17, нижний слой	4,97	3,5480	0,0322
19	5,24	4,6270	0,0425
23, светлый слой	3,44	3,4090	0,0339
23, темный слой	3,26	3,6950	0,0351

Колонка осадков, отобранных на ст. 17 (район кутовой части б. Южной), состояла из трех слоев. Верхний слой (0 – 30 мм) представлял собой одно-

родную массу темного цвета, затем следовал более светлый промежуточный слой (30 – 40 мм), а глубже 40 мм снова наблюдался темный слой. Верхний слой осадков характеризовался максимальным для всей акватории бухты содержанием органического углерода (таблица), равным 7,27%. Осадки, отобранные на ст. 19 (район б. Южной), представляли собой однородную массу темного, почти черного цвета. Цвет колонки осадков, отобранных на ст. 23 (центральная часть бухты, напротив входа в Артиллерийскую бухту), изменялся от темно-серого до светло-серого без выраженных границ индивидуальных слоев. На ст. 15 колонка донных осадков выглядела однородной, цвет изменялся от темно-серого до черного. Колонка осадков, отобранных на ст. 12, состояла из двух слоев, каждый из которых выглядел однородным. Граница верхнего слоя изменялась по диагонали от 40 до 60 мм. Цвет верхнего слоя менялся от темно-серого до черного, нижний слой был светло-серым.

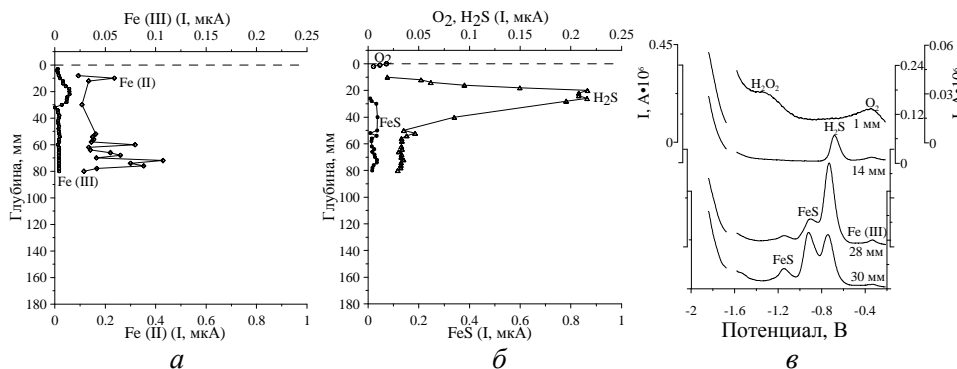
Результаты полярографического профилирования донных осадков.

Станция 17. На рис. 2 приведены вертикальные профили интенсивности полярографических сигналов для ст. 17. Полярограммы, полученные в верхнем двухмиллиметровом слое донных осадков, содержат два необратимых пика, соответствующих восстановлению O_2 в H_2O_2 при $-0,3$ В и H_2O_2 в H_2O – при $-1,3$ В. Кроме того, наблюдаются несколько необратимых сигналов в области $-0,6...-0,3$ В, которые указывают на наличие $FeOON$ различной степени кристаллизации и $Fe(III)$ в составе различных органических комплексов [12, 16]. На глубине 2 мм сигнал кислорода исчезает. Пик $Fe(III)$ становится основным сигналом. Максимум значения интенсивности пика отмечается на глубине 6 мм, а затем его величина уменьшается до фоновых значений. Сигнал, приписываемый $Fe(II)$, проявляет сложную вертикальную структуру. На фоне незначительного общего уменьшения интенсивности этого сигнала с глубиной наблюдаются узкие слои локального минимума на глубине 30 мм и максимума на 78 мм (рис. 2, а). Обратимый сигнал сероводорода $\sim -0,7$ В [6, 7] возникает на глубине 2 мм и достигает максимальной для этой станции величины на 10 мм. В более глубоких слоях осадков формируется локальный минимум, вплоть до полного исчезновения сигнала сероводорода на глубине 28 мм. В слое 28 – 36 мм содержание сероводорода вновь увеличивается с глубиной, а затем уменьшается вплоть до исчезновения на глубине 48 мм (рис. 2, б). Сигнал FeS , имеющий вид двух пиков при $-1,15$ и $-0,9$ В, появляется на глубине 8 мм, но вплоть до 30 мм он остается слабым, а его величина изменяется с глубиной хаотически. Начиная с 30 мм, сигнал FeS устойчиво увеличивается и достигает максимального значения на глубине 60 мм, а затем уменьшается, но остается основным сигналом на полярограммах вплоть до максимальной глубины профилирования 110 мм. Необходимо отметить наличие еще одного пика при потенциале $-1,05$ В, который возникает на глубине 46 мм и достигает максимального значения на 82 мм. Учитывая глубину появления и характер вертикального распределения, можно предположить, что этот сигнал имеет отношение к сульфидам железа или марганца и, возможно, относится к их комплексным соединениям. Имеющиеся данные не позволили идентифицировать этот сигнал, поэтому в данной работе он не обсуждается.



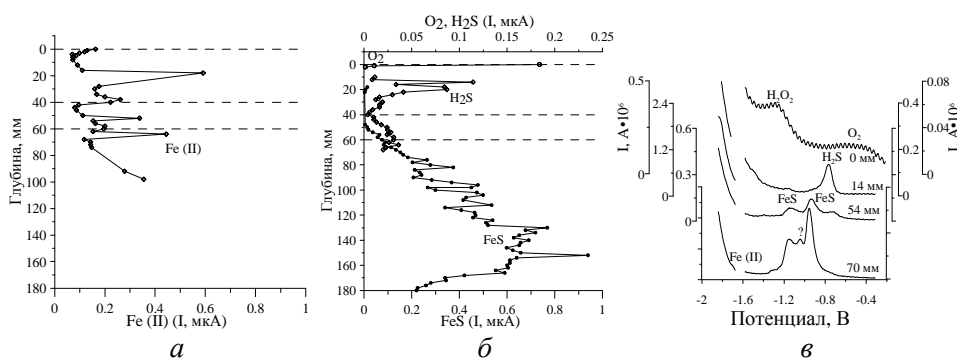
Р и с. 2. Вертикальное распределение Fe(II), Fe(III) – *a*, O₂, H₂S, FeS – *б* и их сигналы на полярограммах – *в* (ст. 17)

Станция 19. Сигналы кислорода на ст. 19, как и на ст. 17, наблюдались лишь в верхнем двухмиллиметровом слое донных осадков, однако их максимальная величина на поверхности осадков была более чем в 1,5 раза выше. Сигнал, относящийся к FeOОН, проявляется на глубине 3 мм, его интенсивность начинает возрастать, достигая максимума на 22 мм, после чего убывает до фонового уровня на 32 мм. Сигнал Fe(II), как и на ст. 17, не имеет выраженной вертикальной структуры. Сигнал сероводорода появляется на глубине 10 мм, достигает максимума на 20 мм, после чего начинает убывать до глубины 50 мм, а затем остается практически неизменным вплоть до максимальной глубины профилирования (рис. 3, *б*). Следует отметить, что максимальное содержание сероводорода на ст. 19 в три раза выше, чем на ст. 17. Кроме того, в отличие от ст. 17 концентрация сероводорода в наиболее глубоких слоях донных осадков на ст. 19 не только не уменьшается до нулевых значений, но и остается на уровне 50% от максимальной величины для ст. 17. Сигнал FeS появляется на глубине 24 мм, в слое максимальных величин концентрации сероводорода. Обращает на себя внимание тот факт, что максимальные значения сигнала FeS на ст. 19 более чем в 15 раз меньше, чем на ст. 17. При этом сигнал при потенциале –1,05 В не наблюдался.



Р и с. 3. Вертикальное распределение Fe(II), Fe(III) – *a*, O₂, H₂S, FeS – *б* и их сигналы на полярограммах – *в* (ст. 19)

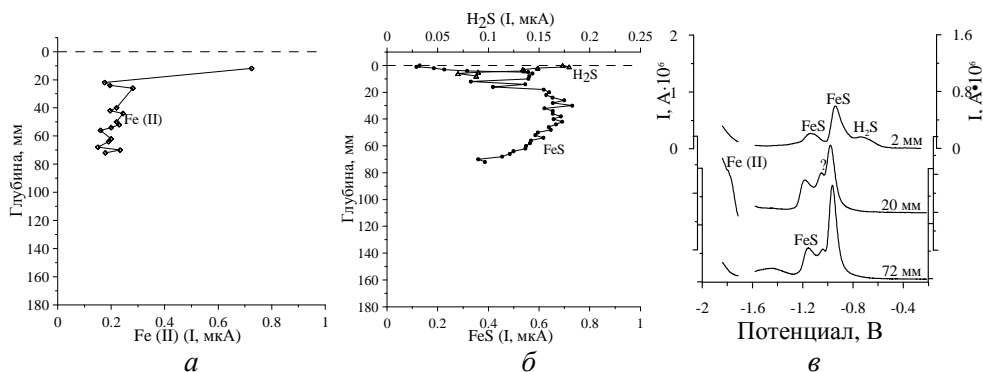
Станция 23. Здесь, как и на ст. 17 и 19, кислород наблюдался лишь в верхнем двухмиллиметровом слое донных осадков, однако его концентрация на поверхности осадков была в 5 – 8 раз выше (рис. 4, б). Сигнал FeOOH отсутствовал. Сигнал Fe(II) присутствовал и проявлял тенденцию к увеличению интенсивности по мере появления и увеличения содержания FeS. Сигнал сероводорода появлялся на глубине 10 мм, резко увеличивался, достигал максимума на 14 мм. В более глубоких слоях осадков наблюдался локальный минимум содержания сероводорода на глубине 40 мм и максимум на 60 мм, затем сигнал сероводорода убывал и исчезал на глубине 70 мм. Сигнал FeS появлялся на глубине 48 мм и увеличивался, достигая максимума на 130 – 160 мм, а затем уменьшался с глубиной. Как и на ст. 17, сигнал при $-1,05$ В появляется несколько глубже (на 62 мм), чем сигнал FeS. Он изменяется с глубиной аналогично сигналу FeS, достигая максимума интенсивности на 152 мм. Затем сигнал начинает уменьшаться, но остается значимым даже на максимальной глубине профилирования 180 мм. Характерной особенностью вертикального распределения интенсивности полярографических сигналов на ст. 23 является максимальная для всех исследованных станций концентрация кислорода на поверхности осадков и плавное, почти линейное, увеличение сигнала FeS в широком, по сравнению с другими станциями, слое 50 – 135 мм (рис. 4, б).



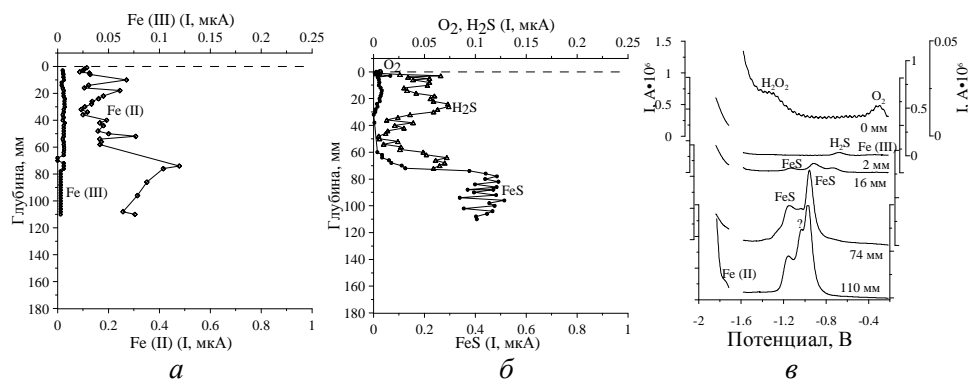
Р и с. 4. Вертикальное распределение Fe(II) – а, O₂, H₂S, FeS – б и их сигналы на полярограммах – в (ст. 23)

Станция 15. На рис. 5 показано вертикальное распределение интенсивности полярографических сигналов, полученных при профилировании колонки донных осадков ст. 15 (рис. 1). В этой колонке наблюдался воздушный разрыв на глубине 72 мм, поэтому профилирование выполнялось только в верхней части. Главной особенностью было отсутствие сигналов кислорода и FeOOH даже на поверхности осадков. Вместо кислорода здесь зарегистрированы сероводород и моносульфид железа (рис. 5). Причем интенсивность сигнала сероводорода достигает максимального значения в верхнем двухмиллиметровом слое, затем сигнал резко уменьшается и исчезает на глубине 8 мм. Сигнал FeS значительной интенсивности регистрируется уже на поверхности осадка, резко увеличивается, достигая максимума на глубине 26 мм, а затем уменьшается с глубиной. Сигнал при потенциале $-1,05$ В, как и на всех станциях со

значительным содержанием FeS, появляется и достигает максимума на ~10 мм глубже, чем сигнал моносульфида железа. Сигнал Fe(II), как и на ст. 17, уменьшается с глубиной.



Р и с. 5. Вертикальное распределение Fe(II) – а, H₂S, FeS – б и их сигналы на полярограммах – в (ст. 15)



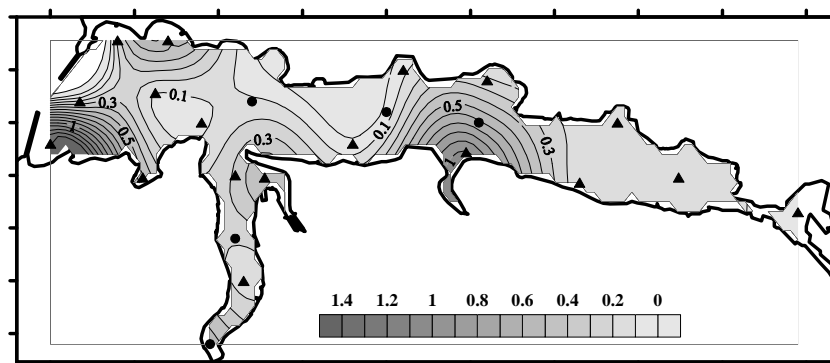
Р и с. 6. Вертикальное распределение Fe(II), Fe(III) – а, O₂, H₂S, FeS – б и их сигналы на полярограммах – в (ст. 12)

Станция 12. На рис. 6 показано вертикальное распределение полярографических сигналов для ст. 12 (район центральной части Севастопольской бухты, напротив входа в Килен-бухту). Длина колонки 110 мм. На этой станции сигнал кислорода присутствовал лишь на поверхности осадка, а на глубине 2 мм уже наблюдались сигналы Fe(II), FeOОН и H₂S. Сигнал FeOОН регистрировался по всей длине колонки, но его интенсивность была низкой по сравнению со ст. 17 и особенно со ст. 19, без выраженных особенностей вертикального распределения. Вертикальное распределение сероводорода было подобно наблюдаемому на ст. 17 и 23 как по максимальному содержанию, так и по наличию двух максимумов на глубине 26 и 66 мм и локального минимума на 48 мм (рис. 6, б). Интенсивность сигналов FeS, присутствующих в слое осадков 2 – 60 мм, резко возрастала глубже 60 мм, достигала максимума на 80 мм, а затем незначительно снижалась. ISSN 0233-7584. Мор. гидрофиз. журн., 2009, № 2 59

Сигнал Fe(II) присутствовал вдоль всего профиля. При этом какая-либо тенденция или корреляция с вертикальным распределением других геохимических характеристик отсутствовала. Начиная с глубины 60 мм, одновременно с резким увеличением содержания FeS наблюдалось почти трехкратное увеличение интенсивности сигнала Fe(II). Сигнал при $-1,05$ В появляется на глубине 74 мм, а его вертикальное распределение относительно сигнала FeS изменяется так же, как и на других станциях с высоким содержанием FeS.

Обсуждение результатов

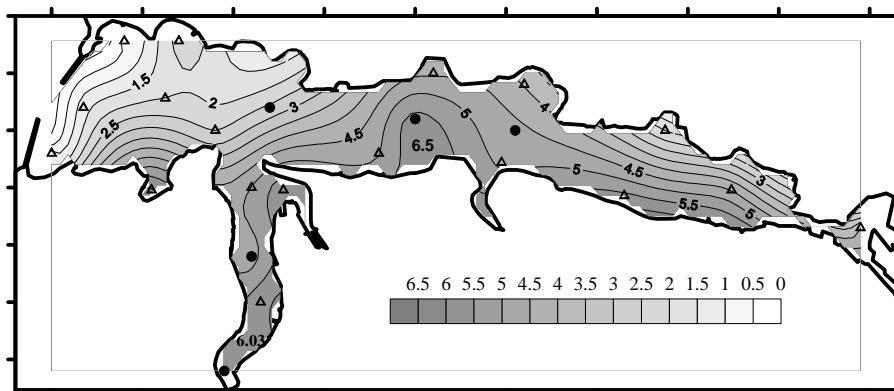
Поверхностный слой донных осадков Севастопольской бухты представлен в основном песчаными алевритопелитами и в меньшей степени – заиленными ракушняками. Алевритопелитовые илы представляют собой текуче-пластичные мелкозернистые образования черного цвета, указывающего на восстановительные условия осадков [2, 17]. Для этих проб отмечался запах сероводорода [2], однако качественные и количественные данные анализов содержания и распределения кислорода, восстановленной серы, восстановленных и окисленных форм железа и марганца отсутствуют. Гранулометрический состав донных осадков Севастопольской бухты характеризуется отсутствием крупнозернистых фракций (рис. 7). Среднезернистые осадки обнаружены в районах, примыкающих к выходу из бухты. Подавляющая часть ее акватории представлена мелкодисперсными фракциями [1, 2, 8]. Такой морфологический состав, даже без антропогенной нагрузки и при низкой первичной и экспортной продукции, приводит к формированию донных осадков, для которых характерно незначительное содержание или отсутствие кислорода из-за низкой скорости его диффузии. В зависимости от потока органического углерода, железа, марганца, окисленных форм азота (нитраты, нитриты) может формироваться геохимическая структура, содержащая сероводород и другие формы восстановленной серы, что приводит к катастрофическим изменениям в структуре экосистемы.



Р и с. 7. Средний гранулометрический состав донных осадков (мм)

Для донных осадков Севастопольской бухты, особенно поверхностного слоя кутовых районов и малых бухт южной стороны, характерно высокое содержание органического углерода (рис. 8). Это отражает высокий уровень его

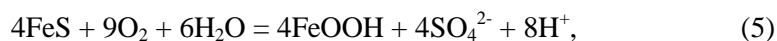
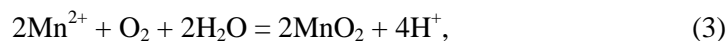
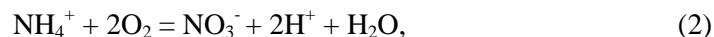
продукции и поступление из береговых источников [2]. Закономерным результатом высокого содержания органического углерода является интенсивное потребление кислорода, особенно ярко проявляющееся в летнее время [1]. Это приводит к развитию гипоксии в придонных слоях вод, образованию и накоплению восстановленных форм железа, марганца, серы.

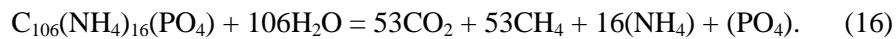
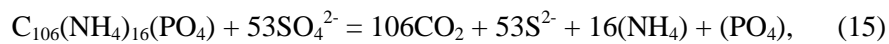
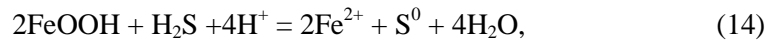
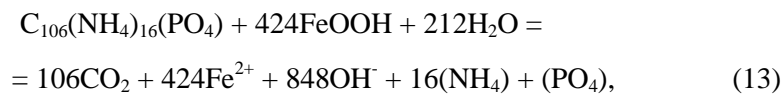
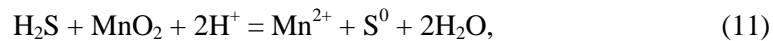
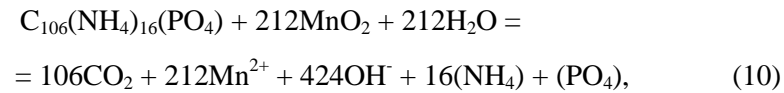
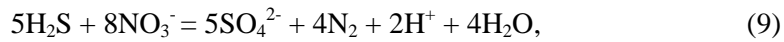
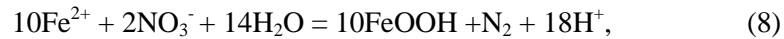
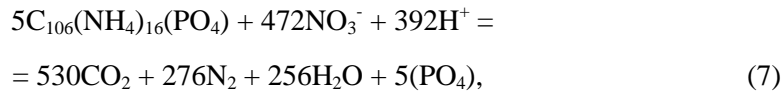
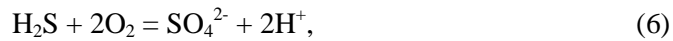


Р и с. 8. Содержание органического углерода (%) в донных отложениях Севастопольской бухты

Сравнительный анализ морфологии, гранулометрического состава (рис. 7), вертикальной структуры осадков и содержания в них органического углерода (рис. 8) показывает, что наиболее сложная структура донных осадков характерна для района с максимальным содержанием органического углерода (ст. 17). Периодическое поступление с городскими и ливневыми стоками органического вещества антропогенного происхождения приводит к активному потреблению кислорода и развитию анаэробных условий, в которых формируются осадки темного цвета, характерного для различных соединений восстановленной серы. По мере удаления от районов повышенного содержания органического углерода геохимические процессы диагенеза приводят к формированию классической структуры осадков (ст. 23) с постепенным увеличением содержания восстановленной серы в более глубоких слоях. При этом глубокие слои осадков отличаются более светлым цветом из-за повышенного содержания карбонатов, пониженного содержания органического углерода, переходом темных моносльфидов металлов (FeS) в более светлые пириты (FeS_2).

Формирование геохимического состава морских донных осадков и поровых вод происходит в результате протекания нескольких основных биогеохимических процессов:





Последовательность процессов определяется интенсивностью потоков кислорода и взвешенного органического вещества, а также наличием и содержанием железа и марганца. Сульфаты, которые относятся к макрокомпонентам морской воды, завершают, как правило, ряд природных окислителей и обеспечивают образование сероводорода (уравнение (15)). Лишь при исчерпании запаса сульфатов возможно окислительно-восстановительное диспропорционирование органического вещества и образование метана (уравнение (16)).

В присутствии кислорода протекают реакции (1) – (6) и основными полярографически активными веществами являются кислород и FeOOH. В более глубоких слоях осадков протекают процессы денитрификации, а основным окислителем являются нитраты (уравнения (7) – (9)). Поскольку нитраты в исследуемом диапазоне потенциалов электрохимически не активны, при полярографическом профилировании этих слоев можно было бы ожидать появления только сигналов FeOOH. После исчерпания запаса нитратов основными окислителями становятся MnO₂ и FeOOH (уравнения (10) – (14)) и можно ожидать появления на полярограммах сигналов Fe²⁺, FeOOH, Mn²⁺. Возможность протекания процессов восстановления FeOOH (уравнение (14)) и окисления Fe²⁺ (уравнение (13)) приводит к тому, что в таких слоях осадков наблюдаются несколько сигналов FeOOH, которые отражают степень кристаллизации и природу комплексов с участием Fe³⁺ [12]. Начало окислительно-восстановительных геохимических процессов с участием сульфатов (уравнение (15)) характеризуется появлением на полярограммах сигналов восстановленной серы – элементной серы, сероводорода, моносulfида железа. В зависимости от интенсивности восстановления сульфатов и количества реакци-

онноспособного железа основным продуктом геохимических процессов может быть сероводород, моносulfид железа, пирит.

Результаты выполненных полярнографических исследований позволяют проследить пространственные особенности вертикальной химической структуры поровых вод донных осадков Севастопольской бухты. Высокое содержание органического углерода определяет тот факт, что кислород проникает в осадки не более чем на 2 – 3 мм. При этом максимальная концентрация кислорода на поверхности осадков наблюдалась на ст. 23, для которой характерно минимальное содержание органического углерода (рис. 8). На станциях с максимальным содержанием органического углерода содержание кислорода было минимальным (ст. 17) либо он отсутствовал (ст. 15). Отсутствие кислорода на поверхности донных осадков на ст. 15 определяется комбинацией по крайней мере двух факторов: высоким содержанием органического углерода, которое приводит к высокой скорости потребления кислорода, и тонкодисперсным характером осадков, ограничивающих диффузионный поток кислорода из придонного слоя воды в осадки.

Отсутствие кислорода, начиная с глубин не более 3 мм, создает условия для участия азота, железа, марганца и серы в окислительно-восстановительных процессах (уравнения (6) – (15)) и возникновения соответствующих сигналов на полярнограммах (рис. 2 – 6). Соотношение интенсивностей и характер вертикального распределения сигналов зависит от нескольких факторов, главным из которых является содержание органического углерода, железа и марганца. При значительных количествах железа основной продукт диагенеза органического вещества в морских осадках – сульфиды железа (FeS и FeS_2). Сероводород может присутствовать в следовых количествах, определяемых кинетикой процесса сульфатредукции и образования сульфидов железа. Когда значимые количества железа и марганца отсутствуют, сульфиды являются основным конечным продуктом окисления органического вещества в морской среде, а сульфаты, необходимые для протекания реакции (15), – макрокомпонентом. Такая ситуация наблюдается, например, в глубоководных осадках Черного моря [18].

Севастопольская бухта, начиная с момента возникновения Севастополя, в течение нескольких столетий служит базой военно-морского флота. Как результат, различные металлы в осадках бухты содержатся в количествах, превышающих их фоновое содержание [8]. Более того, железо является макрокомпонентом, его содержание изменяется в пределах 3,4 – 4,6% (таблица). При таком содержании реакционноспособного железа можно ожидать образования значительных количеств Fe(II) , которое связывает сероводород с образованием FeS . Полученные данные подтверждают это предположение. Сероводород присутствует лишь в верхней части колонки осадков (рис. 2 – 6). В более глубоких слоях осадков наблюдается увеличение содержания FeS и уменьшение содержания сероводорода вплоть до полного его исчезновения. Таким образом, содержание железа в донных осадках Севастопольской бухты достаточно велико для связывания всего продуцируемого сероводорода в сульфиды железа. Максимум на профиле вертикального распределения сероводорода всегда расположен над границей начала устойчивого роста сигнала FeS (рис. 2 – 6). Чем ближе к поверхности осадков начинается устойчивый

рост интенсивности сигнала FeS, тем выше наблюдается пик сероводорода. На ст. 15, где увеличение содержания FeS начинается от границы раздела вода – дно, максимальное содержание сероводорода наблюдается на поверхности осадков, а кислород отсутствует. Сигнал сероводорода с глубиной резко убывает вплоть до исчезновения в верхнем 10-миллиметровом слое осадков (рис. 5). Можно предположить, что глубина начала устойчивого роста FeS зависит от содержания органического вещества и размера частиц осадков. Высокое содержание органического вещества и тонкодисперсных осадков на ст. 15 (рис. 5, 7, 8) ограничивает поток окислителей из придонного слоя воды и верхней части осадков. При этом в более глубоких слоях донных осадков поддерживаются устойчивые условия для протекания сульфатредукции и образования FeS. В крупнозернистых осадках (ст. 19, рис. 3, 7) сезонные изменения в интенсивности потока кислорода и органического углерода приводят к значительному содержанию окисленных форм железа в верхней части осадков, повышенному содержанию сероводорода в более глубоких слоях, наибольшей глубине устойчивого роста содержания FeS.

Полученные данные о содержании и вертикальном распределении FeS позволяют сделать несколько предположений, имеющих большое значение для понимания эволюции экосистемы Севастопольской бухты и прогноза возможных изменений в ее состоянии. Во-первых, поток органического вещества в донные осадки бухты превышает ассимиляционный потенциал данной экосистемы. Это приводит к накоплению органического вещества в донных осадках [2, 8], исчерпанию запаса окислителей даже в их самых верхних слоях, интенсивному продуцированию сероводорода, что делает осадки непригодными для существования бентосных сообществ. Перемещение таких осадков будет создавать очаги вторичного загрязнения. Во-вторых, вертикальное распределение FeS характеризуется наличием максимума. Это позволяет предположить: что количество продуцируемых сульфидов увеличивается в связи с возрастающим потоком органического углерода; что содержания железа на данный момент достаточно для связывания образующегося сероводорода; что в историческом прошлом существовал период, когда поток органического углерода в осадки был существенно меньше. В-третьих, исчерпание запаса железа (поскольку его поток в осадки уменьшается, а поток органического углерода возрастает) приведет как к резкому увеличению содержания свободного сероводорода в осадках, так и к его поступлению в придонные слои вод.

Выводы

Полученные экспериментальные данные показывают, что Au-Hg-микроэлектрод может эффективно использоваться для полярографического исследования вертикального распределения основных компонентов, участвующих в раннем диагенезе донных осадков Севастопольской бухты. Полярографическое профилирование донных осадков позволяет успешно регистрировать сигналы и исследовать вертикальное распределение в осадках кислорода, окисленного и восстановленного железа, восстановленного марганца, восстановленной серы, включая сероводород и моносульфид железа.

Полученные профили соответствуют основным процессам, происходящим в осадках и обуславливающим их структуру и состав. Региональные отличия в вертикальном распределении изученных геохимических компонентов донных осадков Севастопольской бухты определяются в первую очередь соотношением потоков кислорода, железа, органического вещества, а также гранулометрическим составом осадков. Так, увеличение содержания органического углерода способствует более интенсивному расходованию окислителей в верхней части осадков и продуцированию сероводорода. С другой стороны, наличие большого количества железа приводит к тому, что сероводород является лишь промежуточным продуктом, который полностью переходит в состав моносulfида железа в более глубоких слоях осадков. Отложенным результатом этого процесса является увеличивающийся запас сульфидов, которые могут служить источником вторичного загрязнения при проведении дноуглубительных работ и перемещении грунтов бухты.

Увеличение содержания органического вещества в донных осадках может превысить ассимиляционный потенциал железа в отношении продуцируемого сероводорода, что приведет к катастрофическим изменениям в состоянии не только донных осадков, но и придонных слоев вод бухты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов В.А., Овсяный Е.И., Репетин Л.Н. и др.* Гидролого-гидрохимический режим Севастопольской бухты и его изменения под воздействием климатических и антропогенных факторов. – Севастополь: МГИ НАН Украины, 2006. – 91 с.
2. *Игнатъева О.Г., Овсяный Е.И., Романов А.С.* Изучение химического состава и оценка уровня загрязнения донных отложений Севастопольской бухты (по результатам исследования 2001 – 2002 гг.). Устойчивое развитие территорий юга России и Украины: эволюция, функционирование и ресурсы / Сборник научных трудов МГУ им. М. В. Ломоносова, Черноморский филиал. – Севастополь: НПЦ «ЭКОСИ-Гидрофизика», 2002. – С. 103 – 125.
3. *Егоров В.Н., Поликарпов Г.Г., Освас И. и др.* Радиологический отклик Черного моря на Чернобыльскую ядерную аварию в отношении долгоживущих радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs // Морской экологический журнал. – 2002. – Вып. 1. – С. 5 – 15.
4. *Carpiuzs V., Swennen R.* Kinetics of element release during combined oxidation and pH_{stat} leaching of anoxic river sediments // *Appl. Geochem.* – 2005. – 20. – P. 1169 – 1179.
5. *Morse J.W., Luther III G.W.* Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments // *Geochim. et Acta.* – 2000. – 63, №19/20. – P. 3373 – 3378.
6. *Luther III G.W., Glazer B.T., Hohmann L. et al.* Sulfur speciation monitored *in situ* with solid-state gold amalgam voltammetric microelectrodes: polysulfides as a special case in sediments, microbial mats and hydrothermal vent waters // *J. Environ. Monit.* – 2001. – 3. – P. 61 – 66.
7. *Brendel P.J., Luther III G.W.* Development of a gold amalgam voltammetric microelectrode for determination of dissolved Fe, Mn, O_2 , and S (-II) in porewaters of marine and freshwaters sediments // *Envir. Sci. Technol.* – 1995. – 29, №3. – P. 751 – 761.
8. *Романов А.С., Орехова Н.А., Игнатъева О.Г. и др.* Влияние физико-химических характеристик донных осадков на распределение микроэлементов на примере бухт Севастополя (Черное море) // *Экология моря.* – 2007. – Вып. 73. – С. 85 – 90.
9. *Schaller T., Moor H. Ch., Wehrli B.* Sedimentary profiles of Fe, Mn, V, Cr, As and Mo as indicators of benthic redox conditions in Baldeggersee // *Aquat. Sci.* – 1997. – 59. – P. 345 – 361.

10. *Luther III G. W., Brendel P.J., Lewis B.L.* Simultaneous measurement of O₂, Mn, Fe, I, and S(-II) in marine pore waters with a solid-state voltammetric microelectrode // *Limnol. Oceanogr.* – 1998. – 43, №2. – P. 325 – 333.
11. *Luther III G.W., Reimers C.E., Nazzio D.B. et al.* In situ deployment of voltammetric, potentiometric, and amperometric microelectrodes from a ROV to determine dissolved O₂, Mn, Fe, S(-2), and pH in porewaters // *Envir. Sci. Technol.* – 1999. – 33, №23. – P. 4352 – 4356.
12. *Taillefert M., Bono A.B., Luther III G.W.* Reactivity of freshly formed Fe(III) in synthetic solutions and (pore) waters: voltammetric evidence of an aging process // *Ibid.* – 2000. – 34, №11. – P. 2169 – 2177.
13. *Theberge S.M., Luther III G.W.* Determination of the electrochemical properties of a soluble aqueous FeS species present in sulfidic solutions // *Aquatic Geochem.* – 1997. – 3, – P. 191 – 211.
14. *Орлов Д.С., Гришина Л.А.* Практикум по химии гумуса. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 272 с.
15. *Методика* выполнения измерений массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа // Свидетельство №2420/53-2002. М049-П/02. – С.-Пб.: ООО «НПО «Спектрон», 2002. – 16 с.
16. *Taillefert M., Hover V.C., Rozan T.F. et al.* The influence of sulfides on soluble Organic-Fe(III) in anoxic sediment porewaters // *Estuaries.* – December 2002. – 25, №6A. – P. 1088 – 1096.
17. *Океанология.* Геохимия донных осадков. Т. 2. – М.: Наука, 1979. – 536 с.
18. *Konovalov S.K., Luther III G.W., Yucel M.* Porewater redox species and processes in the Black Sea sediments // *Chem. Geol.* – 2007. – 245. – P. 254 – 274.

Морской гидрофизический институт НАН Украины,
Севастополь

Материал поступил
в редакцию 07.11.07
После доработки 25.11.07

ABSTRACT The method of voltammetric profiling including application of a glass Au-Hg micro-electrode is used to collect pioneer data on high resolution vertical profiles of oxygen, dissolved sulfide, oxidized and reduced iron, reduced manganese, and iron monosulfide in pore waters and to study regional variations in chemistry of sediments in the Sevastopol Bay. It is shown that vertical distribution of red-ox species is governed by a combination of three major factors – content of organic carbon, content of reactive iron, and the particles' size of sediments.