

Физико-химические характеристики придонных, поровых вод и донных отложений шельфа северо-восточной части Черного моря

К. И. Гуров ✉, Ю. С. Гурова, Н. А. Орехова

Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия
✉ gurovki@gmail.com

Поступила в редакцию 22.09.2022; одобрена после рецензирования 29.11.2022;
принята к публикации 26.04.2023.

Аннотация

Цель. С использованием новых экспедиционных данных изучить особенности вертикального распределения геохимических параметров и химического профиля поровых вод донных отложений прибрежной зоны северо-восточной части Черного моря – цель настоящей работы.

Методы и результаты. Пробы поверхностного слоя донных отложений (24 пробы) были получены в ходе трех рейсов НИС «Профессор Водяницкий» в сентябре 2018 г., июле 2019 г. и августе 2021 г. Пробы колонок (5 колонок) и воды из придонного слоя (9 проб) были отобраны в августе 2021 г. Изучены профили вертикального распределения кислорода, сероводорода, окисленных и восстановленных форм железа в поровых водах, концентрация кислорода и степень насыщения кислородом придонного слоя вод, а также определены геохимические характеристики донных отложений в поверхностном слое (0–5 см) и колонках. Отмечено, что поверхностный слой осадка в северо-восточном районе был образован илистым материалом, максимальная доля которого (83–97%) зафиксирована в районах впадения крупных рек Краснодарского края. В поверхностном слое отложений содержание $S_{орг}$ изменялось в пределах 0,2–1,9% сух. масс. В вертикальном распределении $S_{орг}$ в колонках донных отложений отмечается тенденция к снижению его содержания с глубиной; максимальные концентрации наблюдались в верхнем (0–4 см) слое. **Выводы.** Установлено, что для верхнего слоя отложений исследуемого района были характерны аэробные условия (кислород проникал до 10 мм), в толще осадка окисление органического вещества происходило преимущественно с участием железа (Fe(II, III)), что указывало на развитие субкислородных условий. В некоторых районах окислительно-восстановительные условия в осадке изменялись от субкислородных (район г. Анапа и участок между г. Геленджик и г. Туапсе) до анаэробных (район г. Новороссийск и г. Туапсе), что обусловлено появлением восстановленных форм серы в толще донных отложений. Установлено, что в северо-восточной части Черного моря распределение Fe(II, III) в поровых водах донных отложений обратно пропорционально распределению pH (коэффициенты корреляции –0,68 и –0,73 соответственно).

Ключевые слова: донные отложения, поровые воды, кислород, полярография, гранулометрический состав, органический углерод, Черное море

Благодарности: работа выполнена в рамках тем государственного задания: FNNN-2021-0004 «Фундаментальные исследования океанологических процессов, определяющих состояние и эволюцию морской среды под влиянием естественных и антропогенных факторов, на основе методов наблюдения и моделирования», FNNN-2021-0005 «Комплексные междисциплинарные исследования океанологических процессов, определяющих функционирование и эволюцию экосистем прибрежных зон Черного и Азовского морей» и FNNN-2022-0002 «Мониторинг карбонатной системы, содержания и потоков CO₂ в морской среде Черного и Азовского морей», а также при поддержке проекта РФФИ № 20-35-90103.

Для цитирования: Гуров К. И., Гурова Ю. С., Орехова Н. А. Физико-химические характеристики придонных, поровых вод и донных отложений шельфа северо-восточной части Черного моря // Морской гидрофизический журнал. 2023. Т. 39, № 4. С. 497–511. EDN NGXQIH.

Original article

Physical and Chemical Characteristics of the Near-Bottom and Pore Waters, and the Bottom Sediments in the Northeastern Part of the Black Sea Shelf

K. I. Gurov , Yu. S. Gurova, N. A. Orekhova

Marine Hydrophysical Institute, Russian Academy of Sciences, Sevastopol, Russia
 gurovki@gmail.com

Abstract

Purpose. The investigation is purposed at studying the features of the vertical distribution of geochemical parameters and chemical profile of pore waters in bottom sediments in the coastal zone of the northeastern part of the Black Sea.

Methods and Results. 24 samples of the bottom sediments surface layer were obtained in three cruises on the R/V “Professor Vodyanitsky” in September 2018, July 2019 and August 2021. 5 samples of cores and 9 samples of water from the near-bottom layer were taken in August 2021. The profiles of vertical distribution of oxygen and hydrogen sulfide, the iron oxidized and reduced forms in pore waters, and also oxygen concentration and the degree of oxygen-saturation of the near-bottom waters were studied; the geochemical characteristics of bottom sediments in the surface layer (0–5 cm) and in the cores were also determined. It was noted that in the northeastern region, the sediments surface layer was formed by a silty material, the maximum portion of which (83–97%) was recorded in the areas where large rivers of the Krasnodar region flowed into the sea. In the sediments surface layer, the C_{org} content varied within 0.2–1.9 % dry mass. The vertical distribution of C_{org} in the bottom sediments cores is characterized by a tendency to decrease in its content with depth; its maximum concentrations were observed in the upper (0–4 cm) layer.

Conclusions. It is established that in the area under study, the sediments upper layer is characterized by the aerobic conditions (oxygen penetrated up to 10 mm); in the sediments, the organic matter is oxidized mainly with the participation of iron (Fe(II, III)), that indicates on developing the suboxic conditions. In some areas, the redox conditions in the sediments changed from suboxic (the region of Anapa and the area between the cities of Gelendzhik and Tuapse) to anoxic (the region of Novorossiysk and Tuapse), that is conditioned by occurrence of the sulfur reduced forms in the bottom sediments layer. It has been revealed that in the northeastern part of the Black Sea, the distribution of Fe(II, III) in the pore waters of bottom sediments is inversely proportional to the distribution of pH value (the correlation coefficients are –0.68 and –0.73, respectively).

Keywords: bottom sediments, pore waters, oxygen, voltammetry, granulometric composition, organic carbon, Black Sea

Acknowledgements: The study was carried out within the framework of the themes of state assignment: FNNN-2021-0004 “Fundamental studies of oceanological processes which determine the state and evolution of the marine environment influenced by natural and anthropogenic factors, based on the observation and modeling methods”, FNNN-2021-0005 “Complex interdisciplinary studies of oceanologic processes which determine functioning and evolution of ecosystems in the coastal zones of the Black Sea and the Sea of Azov” and FNNN-2022-0002 “Monitoring of the carbonate system, CO₂ and its fluxes in the marine environment of the Black and Azov seas”, and with the support of the RFBR project No. 20-35-90103.

For citation: Gurov, K.I., Gurova, Yu.S. and Orekhova, N.A., 2023. Physical and Chemical Characteristics of the Near-Bottom and Pore Waters, and the Bottom Sediments in the Northeastern Part of the Black Sea Shelf. *Physical Oceanography*, 30(4), pp. 454-467.

Введение

Донные отложения представляют собой квазистационарную систему и являются интегральным показателем состояния морских экосистем, в том числе их загрязнения [1]. Именно с донными отложениями в первую очередь ассоциируется конечный этап трансформации, миграции и накопления различных веществ [2]. Неотъемлемой частью донных отложений являются поровые воды [3, 4]. Комплексное исследование донных отложений позволяет изучить биогеохимические процессы, определяющие окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства отложений, содержание подвижных форм металлов, возможность их связывания и перехода в твердую форму либо в водную толщу, а также оценить состояние морской экосистемы в целом и описать механизм ее возможных изменений [5, 6]. Это представляет большой научный и практический интерес.

К одним из основных показателей оценки экологического состояния морских экосистем относятся наличие кислорода и его концентрация в придонном слое вод и верхнем слое осадка, содержание и лабильность органического вещества, а также гранулометрический состав осадка. Дополнительным фактором, определяющим экологическую обстановку, является гидродинамика: затрудненный водообмен и стратификация водной толщи ограничивают поток кислорода в придонный слой вод и донные отложения, что приводит к развитию дефицита кислорода и возникновению зон экологического риска.

Район северо-восточной части Черного моря включает участок от Таманского п-ова до г. Адлер. Данный район отличается интенсивной динамикой вод [7]. Авторы работы [8] отмечают, что прибрежные течения здесь весьма изменчивы: их скорость и направление могут существенно меняться; регулярно регистрируются противотечения, которые распространяются на юго-восток в направлении, противоположном ОЧТ.

Черноморское побережье Кавказа в силу своих природно-климатических условий представляет собой регион, где традиционно развивается рекреационная и санитарно-курортная деятельность. В результате объемы и темпы освоения узкой прибрежной полосы постоянно растут [9]. Непрерывное действие антропогенного фактора на прибрежные экосистемы также способствует поступлению в них дополнительного количества органического вещества и биогенных элементов. Это определяет высокую скорость изменения характеристик прибрежных экосистем и способствует интенсификации в них процессов осадконакопления.

В загрязнение прибрежной зоны северо-восточного района Черного моря значительный вклад вносят также различные очистные сооружения, построенные на побережье, и перенос загрязнения с материковым стоком. Основными зонами риска развития дефицита кислорода в толще вод считаются районы, прилегающие к городам Новороссийск, Сочи, Геленджик и Туапсе, а также места якорных стоянок [10, 11].

Согласно [12], в прибрежной мелководной части (до глубин 20–30 м) происходит отложение крупного терригенного материала. Это обеспечивает поступление кислорода в верхний слой осадков, однако в результате взмучивания и переотложения (вследствие незначительных глубин) могут наблюдаться неравномерные профили характеристик поровых вод и донных отложений.

Современному исследованию геохимии донных отложений северо-восточного района Черного моря уделяется недостаточно внимания. В большинстве работ из имеющихся сведений – описание гранулометрического состава осадка и содержание в нем органического углерода в обобщенном виде. В основном внимание уделяется содержанию в донных отложениях различных загрязняющих веществ, в том числе хлорорганических соединений [13], нефтяных углеводородов [9–11, 14, 15] и тяжелых металлов [9, 16–18]. Установлено, что наиболее загрязненными районами являются выходы из Цемесской и Геленджикской бухт, траверз Абрауского п-ова и устья рек Вулан, Туапсе, Псеуапсе, Шахе, Дагомыс Западный, Сочи, Мзымта.

В то же время влияние гидролого-гидрохимических характеристик придонного слоя вод и геохимических характеристик донных отложений на формирование химического состава поровых вод и окислительно-восстановительных условий в них в северо-восточной части Черного моря не рассматривалось.

Цель данной работы – с использованием новых экспедиционных данных изучить особенности вертикального распределения геохимических параметров и химического профиля поровых вод донных отложений в прибрежной зоне северо-восточной части Черного моря.

Материалы и методы

Пробы поверхностного слоя донных отложений были получены в ходе трех рейсов НИС «Профессор Водяницкий»: 103-го (сентябрь 2018 г.), 108-го (июль 2019 г.) и 117-го (август 2021 г.). Всего в поверхностном слое отложений было отобрано 24 пробы (рис. 1, а). Пробы колонок (5 колонок) и воды из придонного слоя (9 проб) получены также в 117-м рейсе.

Отбор и подготовка проб донных осадков выполнялись в соответствии с нормативными документами (ГОСТ 17.1.5.01-80, ISO 5667-19:2004). Пробы донных отложений и воды из придонного горизонта отбирались в диапазоне глубин от 30 м в районе Керченского предпроливья до 90 м в районе свала глубин на участке между Туапсе и Сочи. Пробы придонного слоя вод были отобраны на 10 м выше поверхности донных отложений.

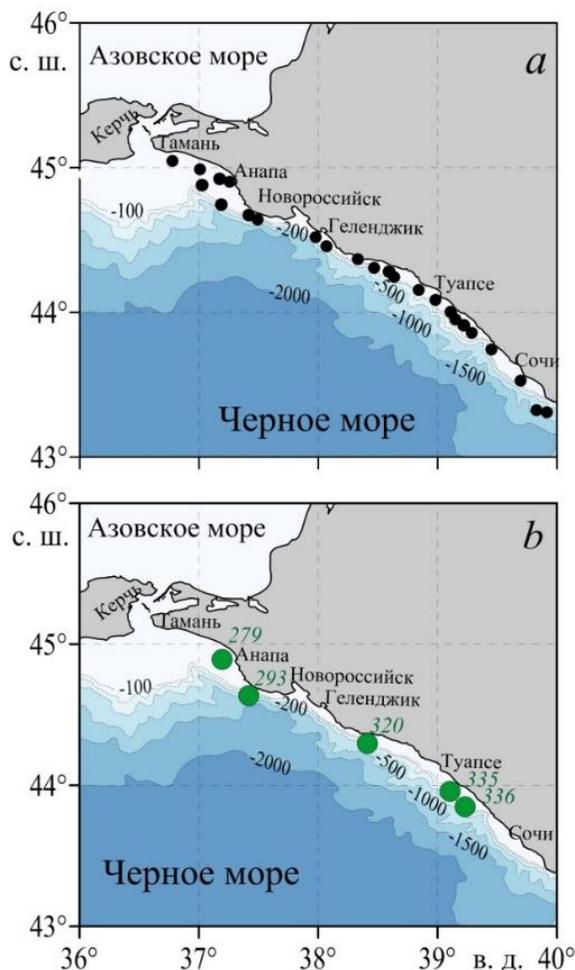
Отбор проб морской воды из придонных горизонтов для химического анализа осуществлялся с помощью батометров. Содержание растворенного кислорода в пробах воды определяли методом объемного титрования по Винклеру в модификации Карпентера [19]. Методика позволяет получить результаты с точностью до $1 \pm 0,010$ мл/л ($\pm 0,4$ мкМ). Степень насыщения кислородом придонного слоя вод (%) рассчитывали в соответствии с [20]:

$$\ln C = A_1 + A_2 (100/T) + A_3 \ln (T/100) + A_4 (T/100) + S [B_1 + B_2 (T/100) + B_3 (T/100)^2],$$

где C – растворимость кислорода при общем давлении в 1 атм с учетом давления насыщенного водяного пара, мл/л; $A_{(1, 2, 3, 4)}$ и $B_{(1, 2, 3)}$ – константы ($A_1 = -173,4292$, $A_2 = 249,6339$, $A_3 = 143,3483$, $A_4 = -21,8492$, $B_1 = -0,033096$, $B_2 = 0,014259$, $B_3 = -0,0017$); T – абсолютная температура, К; S – соленость.

Пробы верхнего слоя осадков (0–5 см) отбирались с помощью дночерпателя Петерсона. Колонки донных отложений для изучения вертикальной

структуры осадка отбирались с помощью ручного пробоотборника в виде акриловой грунтовой трубки (внутренний диаметр 60 мм) с вакуумным гидрозабором. Такой метод отбора проб позволил сохранить тонкую структуру поверхностного слоя донных отложений и придонного слоя воды.



Р и с. 1. Схема станций отбора проб: *a* – в придонном слое вод и поверхностном слое (0–5 см) отложений, *b* – колонок донных отложений (цифрами указаны номера станций)
F i g. 1. Scheme of sampling stations: *a* – in the near-bottom water layer and in the surface layer (0–5 cm) of sediments, *b* – cores of bottom sediments (numerals indicate the station numbers)

Для получения химического профиля поровых вод использовался полярографический метод анализа со стеклянным Au-Hg микроэлектродом [21, 22]. Электрод, насыщенный хлоридом серебра, использовали в качестве электрода сравнения, платиновый электрод – в качестве вспомогательного. Профилирование колонок донных отложений проводилось с вертикальным разрешением 1–10 мм. Главное достоинство метода – возможность проводить анализ состава поровых вод донных отложений в условиях, максимально приближенных

к естественным, без разрушения пробы и дополнительной пробоподготовки. Предел определения для кислорода составил 5 мкМ, для сероводорода – 0,5 мкМ, для Fe(II) – 10 мкМ, для Mn(II) – 5 мкМ. Для всех измерений ошибка определения изменялась в пределах 0,4–10% в зависимости от концентрации. Концентрацию Fe(III) и FeS аналитически определить невозможно вследствие образования сложных комплексов (Fe(III)) и коллоидных растворов (FeS) [23]. Поэтому в работе рассмотрено их полуколичественное распределение в микроамперах (мкА).

Для анализа физико-химических характеристик колонки разделяли на слои толщиной 1–2 см с помощью ручного экструдера и кольца из акрила.

Гранулометрический состав донных отложений определяли комбинированным методом декантации и рассеивания. Отделение алеврито-пелитовой фракции ($\leq 0,05$ мм) выполняли мокрым просеиванием с последующим определением сухой массы гравиметрически. Крупнозернистые фракции ($> 0,05$ мм) разделяли ситовым методом сухого просеивания с использованием стандартных сит (ГОСТ 12536-2014).

Содержание органического углерода ($C_{орг}$) определяли кулонометрически на экспресс-анализаторе АН-7529 по методике, адаптированной для морских донных отложений [24, 25]. Среднеквадратическое отклонение для проб с содержанием $C_{орг} < 0,5\%$ составило 0,03%, с содержанием $C_{орг} > 1,5\%$ – 0,08% [25].

Определение величины водородного показателя (рН) в колонках донных отложений проводилось с помощью иономера И-160МП и комбинированного рН-электрода *Hanna Instruments HI 10530*.

Коэффициенты корреляции, а также степень их достоверности рассчитывались с помощью программы *Statistica*. Выбранный в работе уровень достоверности полученных коэффициентов корреляции составил 95%.

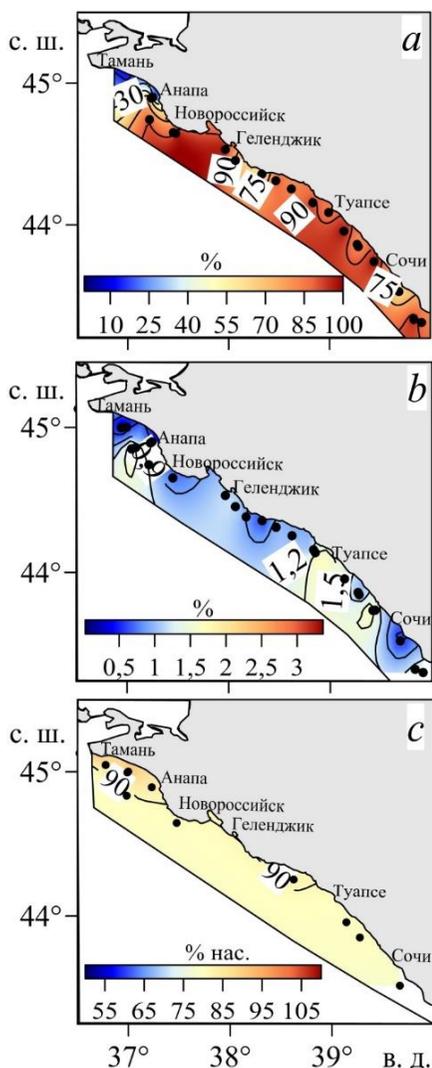
Результаты и обсуждение

Поверхностный слой осадка в северо-восточном районе образован преимущественно илистым материалом (средняя доля 79%) (рис. 2, а). Крупнозернистый гравийно-песчаный материал был распределен на мелководье (~ 30 м) в районах Керченского предпроливья и Анапы. Повышенная доля мелкодисперсной илистой фракции (до 97%) отмечена в районах впадения крупных рек Краснодарского края (Пшада, Туапсе, Сочи, Мзымта).

В среднем содержание $C_{орг}$ в поверхностном слое осадка в северо-восточном районе составило 1,0% сух. масс., что, согласно ¹, свидетельствует о восстановительном характере донных отложений. Тем не менее полученные значения были практически в два раза ниже, чем в северо-западном районе и на Южном берегу Крыма, и незначительно выше, чем в районе Керченского предпроливья [29, 30].

Содержание $C_{орг}$ в поверхностном слое отложений (рис. 2, б) изменялось от 0,2–0,5% сух. масс. на станциях вблизи Таманского п-ова и в районе Анапы до 1,3–1,9% сух. масс. в мелкозернистых илистых осадках на участке от Туапсе до Адлера, а также в районе Абрауского п-ова.

¹ Волков И. И. Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 272 с.

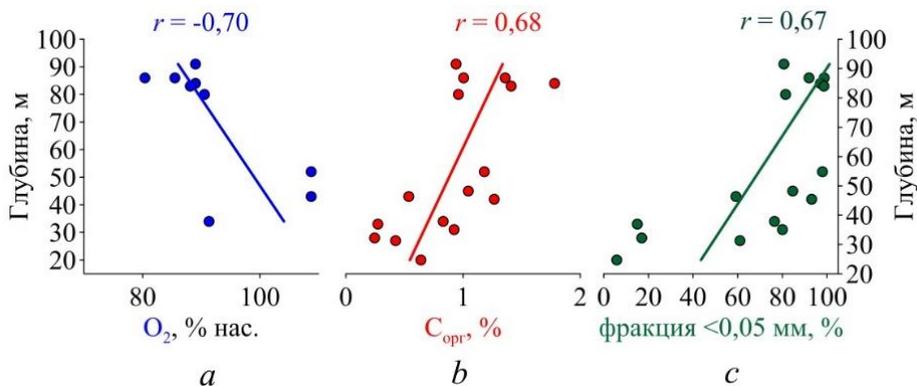


Р и с. 2. Пространственное распределение физико-химических характеристик в водах северо-восточной части Черного моря: *a* – илистой фракции; *b* – C_{org} в поверхностном слое отложений; *c* – степени насыщения кислородом придонного слоя

F i g. 2. Spatial distribution of physical and chemical characteristics of: *a* – clay fraction; *b* – C_{org} in the surface layer of sediments and *c* – the degree of oxygen saturation of the near-bottom water layer in the northeastern part of the Black Sea

Одной из причин локализации участков с повышенной долей мелкозернистой фракции отложений и высоким содержанием в них C_{org} можно считать поступление органического вещества и биогенных элементов с речным стоком [26]. Авторами работы [27] высказано предположение, что в районе выноса рек Мзымта, Кудепста и Сочи «вторичное» накопление органического вещества связано не с его аллохтонным выносом, а со значительным поступлением биогенных элементов с речным стоком, что стимулирует развитие фитопланктона на мористой границе зоны смешения [26] и согласуется с натурными данными, полученными в 2016–2019 гг. в ходе экспедиционных исследований на НИС «Профессор Водяницкий» [28]. Низкое содержание C_{org} в первую очередь определяется гранулометрическим составом осадка: на участке прибрежной зоны Таманского п-ова преобладала фракция заиленных песков с включением ракушечного детрита, доля илистой фракции в среднем не превышала 30%.

Согласно данным, полученным в настоящей работе, содержание кислорода в придонном слое вод соответствовало 88–91% насыщения, что вполне характерно для исследуемого диапазона глубин. Исключение составила ст. 279 (глубина отбора пробы 34 м) с насыщением кислородом 91%. Это не совсем типично для данной глубины и указывает на активное потребление кислорода в придонном слое вод и, вероятно, может быть обусловлено потреблением кислорода на окисление органического вещества, поступающего с водами Керченского пролива.



Р и с. 3. Зависимость распределения степени насыщения придонного слоя вод кислородом (а), содержания C_{org} (b) и доли пелито-алевритовой фракции (с) в поверхностном слое осадка от глубины отбора проб в северо-восточной части Черного моря

F i g. 3. Dependence of the distribution of: the degree of oxygen saturation in the near-bottom water layer (a), and the C_{org} content (b) and the portion of pelite-aleuritic fraction (c) in the sediments surface layer upon the sampling depth in the northeastern part of the Black Sea

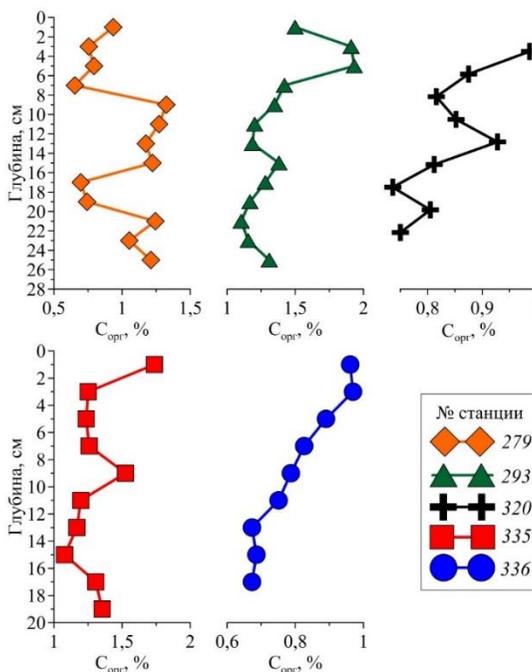
Известно, что глубина оказывает влияние на формирование гидрохимической структуры вод и геохимических характеристик донных отложений². Анализ полученных в работе результатов показал, что с увеличением глубины уменьшается степень насыщения вод кислородом (рис. 3, а), увеличивается доля мелкодисперсной пелито-алевритовой фракции (рис. 3, b) и содержания C_{org} в осадке (рис. 3, с), что соответствует литературным данным. Исключение составляют мелководные акватории, в которых в зависимости от гидродинамического режима могут накапливаться различные по гранулометрическому составу наносы.

В целом выявленные в результате работы корреляционные связи не оказались уникальными для экосистемы Черного моря. Однако тот факт, что они согласуются с ранее полученными результатами для других регионов [1, 29, 30], подтверждает существование единых механизмов функционирования экосистемы Черного моря.

Вертикальное распределение C_{org} неоднородно, что может быть обусловлено неоднородным поступлением органического вещества. Однако максимальные концентрации наблюдаются преимущественно в верхнем (0–4 см) слое и прослеживается тенденция к их снижению с глубиной (рис. 4), за исключением ст. 279 и 293. На ст. 279 отмечено два максимума содержания C_{org} : в интервале глубин 8–16 и 20–22 см. Это указывает на разную скорость поступления и аккумуляции органического вещества, основными источниками которого, по-видимому, являются терригенный сток р. Анапа и азовоморские воды, поступающие со стороны Керченского пролива [31]. На ст. 293 максимум содержания C_{org} отмечен в слое 4–6 см, что может указывать на снижение уровня поступления органического вещества на этом участке в настоящее время.

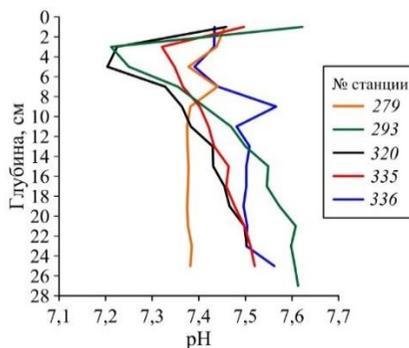
Характер вертикального распределения величины рН в колонках донных отложений северо-восточной части Черного моря показан на рис. 5.

² Рухин Л. Б. Основы литологии. 3-е изд. Л.: Недра, 1969. 703 с.



Р и с. 4. Вертикальные профили содержания $C_{орг}$ в толще донных отложений

Fig. 4. Vertical profiles of C_{org} content in the bottom sediments



Р и с. 5. Вертикальные профили pH в толще донных отложений

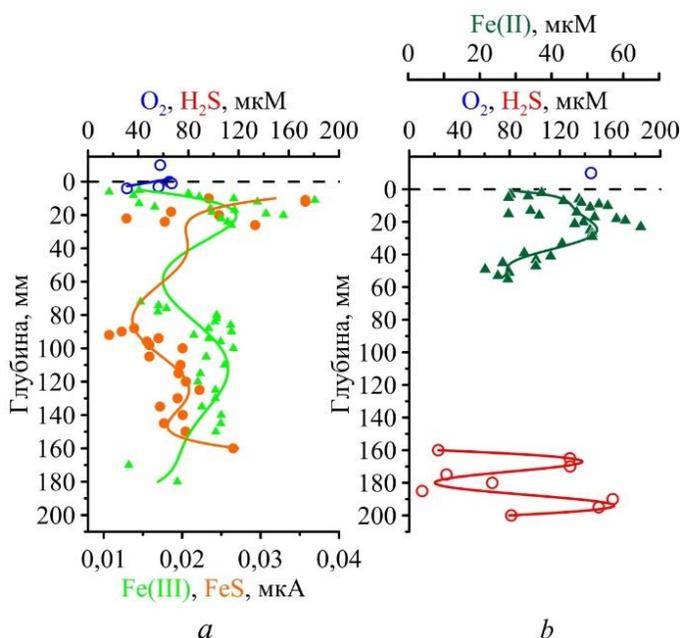
Fig. 5. Vertical profiles of the pH value in the bottom sediments

Активные окислительно-восстановительные процессы в донных отложениях с участием органического вещества приводят к значительному снижению pH по сравнению с придонным слоем (pH придонного слоя 8,23–8,24).

Повышенные значения (7,43–7,62) наблюдаются в слое 0–2 см, что объясняется его водонасыщенностью и постоянным контактом с придонным слоем. Далее величины резко уменьшаются, в слое 2–6 см для всех колонок отмечаются минимальные значения (7,20–7,37). С глубиной значения pH стабильно увеличиваются для всех колонок, за исключением ст. 279 (рис. 5). Смещение pH в сторону щелочной среды указывает на развитие анаэробных условий в результате накопления восстановленных форм серы и ионов аммония в толще донных отложений. Установлено, что вертикальный профиль pH преимущественно обратно пропорционален вертикальному распределению $C_{орг}$ в осадке (коэффициент корреляции $-0,6$).

В придонном слое вод (глубина отбора пробы ~ 24 м) в районе Анапы (ст. 279) концентрация кислорода соответствовала 91% насыщения (254 мкМ) (рис. 2, с). На поверхности осадка кислород присутствовал в незначительной концентрации (65 мкМ, 26% нас.) и проникал до 4 мм (рис. 6, а). Были отмечены два интервала глубин с присутствием Fe(III): 5–26 и 72–180 мм (рис. 6, а). С горизонта 10 мм появлялся моносulfид железа (FeS), по глубине его распределение было неравномерным. Таким образом, основными компонентами поровых вод являлись различные формы железа, в толще осадка кислород отсутствовал, что привело к развитию в верхнем слое донных отложений субкислородных условий.

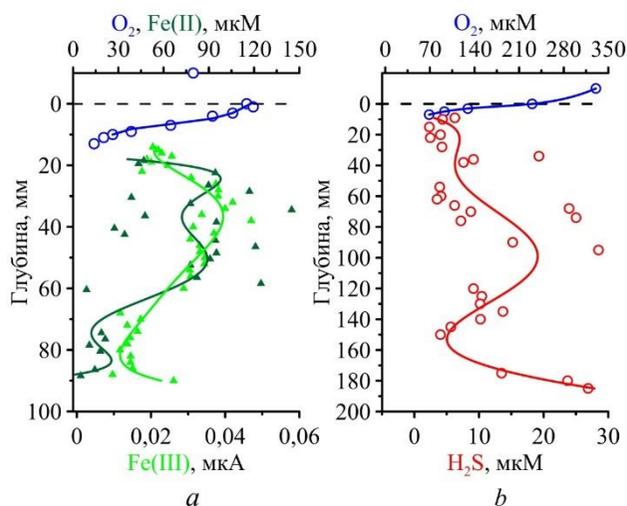
В районе Новороссийска (ст. 293) в придонном слое вод (глубина отбора пробы ~ 74 м) концентрация кислорода достигала 285 мкМ (89% нас.). При этом в поверхностном слое отложений кислород не был зафиксирован. В верхнем слое поровых вод (0–50 мм) преобладающими были восстановленные формы железа (Fe(II)). Его максимальная концентрация (50–60 мкМ) отмечена в слое 10–30 мм (рис. 6, *b*). В более глубоких слоях (от 160 мм) появлялся сероводород, его распределение было неоднородным, средняя концентрация составила 87 мкМ (рис. 6, *b*). В интервале глубин 60–160 мм полярнографически активные соединения не наблюдались. Таким образом, в верхнем слое донных отложений были отмечены субкислородные условия, а в более глубоких слоях – анаэробные. Подобное распределение химических компонентов поровых вод вполне характерно для данных глубин, при этом содержание железа было значительно меньше, чем в антропогенно нагруженных районах [32].



Р и с. 6. Вертикальное распределение основных компонентов поровых вод донных отложений на ст. 279 (*a*) и 293 (*b*) в северо-восточной части Черного моря

Fig. 6. Vertical distribution of the main components of pore waters in the bottom sediments at stations 279 (*a*) and 293 (*b*) in the northeastern part of the Black Sea

На участке между Геленджиком и Туапсе (ст. 320, глубина отбора пробы ~ 81 м), несмотря на насыщение придонного слоя вод кислородом (91% нас.), в слое 10 см над осадком отмечен дефицит кислорода – 25% нас. При этом в донные отложения кислород проникал до 13 мм (рис. 7, *a*). Окисление органического вещества происходило предположительно с участием железа (Fe(II, III)) (рис. 7, *a*; таблица) [33]. Распределение Fe(II) было неоднородным, его концентрация изменялась в пределах 5–145 мкМ со средним значением 63 мкМ. Начиная с 92 мм не было обнаружено полярнографически активных компонентов [21, 34].



Р и с. 7. Вертикальное распределение основных компонентов поровых вод донных отложений на ст. 320 (а) и 335 (b) в северо-восточной части Черного моря
Fig. 7. Vertical distribution of the main components of pore waters in the bottom sediments at stations 320 (a) and 335 (b) in the northeastern part of the Black Sea

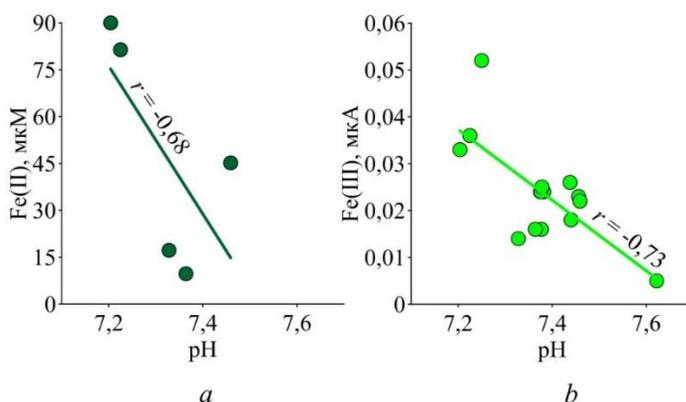
**Последовательность реакций окисления органического вещества
 в донных отложениях
 Sequence of the reactions of organic matter oxidation in bottom sediments**

Название процесса / Name of the process	Схема реакции / Scheme of the reaction
Аэробное окисление / Aerobic oxidation	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 150 O_2 \rightarrow 106 CO_2 + 16 HNO_3 + H_3PO_4 + 78 H_2O$
Денитрификация / Denitrification	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 104 HNO_3 \rightarrow 106 CO_2 + 60 N_2 + H_3PO_4 + 138 H_2O$
Восстановление марганца / Manganese reduction	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 260 MnO_2 + 174 H_2O \rightarrow 106 CO_2 + 8 N_2 + H_3PO_4 + 260 Mn(OH)_2$
Восстановление железа / Iron reduction	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 236 Fe_2O_3 + 410 H_2O \rightarrow 106 CO_2 + 16 NH_3 + H_3PO_4 + 472 Fe(OH)_2$
Сульфатредукция / Sulfate reduction	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 59 H_2SO_4 \rightarrow 106 CO_2 + 16 NH_3 + H_3PO_4 + 59 H_2S + 62 H_2O$
Метаногенез / Methanogenesis	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 59 H_2O \rightarrow 47 CO_2 + 59 CH_4 + 16 NH_3 + H_3PO_4$

В районе Туапсе (ст. 335) глубина отбора пробы составила 83 м. Концентрация кислорода в придонном слое (73 м) соответствовала 88% насыщения. Кислород также присутствовал в верхнем слое отложений и проникал до горизонта 7 мм (рис. 7, b), его средняя концентрация в поверхностном слое осадка составила 231 мкМ (72% нас.). Однако основным компонентом поровых вод был сероводород (рис. 7, b). Его концентрация изменялась в пределах 3–76 мкМ со средним значением 19 мкМ. В этом районе в верхнем 6-миллиметровом слое наблюдались аэробные условия, что, вероятно, было обусловлено поступлением вод, обогащенных кислородом за счет их хорошей вентиляции

[7, 35]; ниже зафиксированы анаэробные условия, которые развились в результате протекания сульфатредукции (таблица). Отсутствие других полярографически активных компонентов может указывать на «свежий» источник кислорода для поверхностного слоя осадков и интенсивное окисление органического вещества.

Установлены зависимости между вертикальным распределением железа (Fe(II, III)) в поровых водах донных отложений и величиной pH (рис. 8). Отмечена обратная зависимость содержания Fe(II, III) от pH осадка, корреляция составила $-0,68$ и $-0,73$ соответственно. Это показывает, что наличие кислорода и других окислительно-восстановительных компонентов, в частности растворенного железа в осадке, определяет формирование окислительно-восстановительных условий в осадке, что дополнительно подтверждается данными физико-химических характеристик. Полученные результаты согласуются с результатами работы [36].



Р и с. 8. Зависимость между содержанием Fe(II) (a) и Fe(III) (b) в поровых водах и величиной pH в колонках донных отложений

F i g. 8. Relationship between the Fe(II) (a) and Fe(III) (b) content in pore water, and the pH value in the bottom sediment cores

Заклучение

В работе рассмотрены особенности геохимического состава донных отложений и химического состава поровых вод в прибрежных районах северо-восточной части Черного моря. Получены новые экспедиционные данные, с помощью адаптированной методики полярографического анализа исследованы особенности вертикального и пространственного распределения химического профиля поровых вод.

Отмечено, что поверхностный слой осадка в указанном районе был образован преимущественно илистым материалом, максимальные концентрации которого отмечались в районах впадения крупных рек Краснодарского края (Пшада, Туапсе, Сочи, Мзымта). Гравийно-песчаный материал накапливался на мелководье в районах Керченского предпроливья и Анапы.

Содержание $S_{орг}$ в поверхностном слое осадка изменялось от 0,2% сух. масс. вблизи Таманского п-ова до 1,9% сух. масс. в районе Адлера, что в среднем в два раза ниже, чем в северо-западном районе шельфа Крыма и на Южном

берегу Крыма. Максимальные концентрации $C_{\text{орг}}$ были характерны для верхнего (0–4 см) слоя донных отложений, с глубиной его содержание преимущественно уменьшалось.

Полученные данные вертикального распределения основных компонентов поровых вод позволили выделить районы, где формирование донных отложений происходит в аэробных, субкислородных и анаэробных условиях. В целом можно сделать вывод, что на большинстве прибрежных станций отмечено преобладание аэробных условий. При этом в более глубоких слоях условия в осадке изменялись от субкислородных (район Анапы и участок между Геленджиком и Туапсе) до анаэробных (район Новороссийска и Туапсе).

Установлено, что содержание в поровых водах Fe(II, III) было обратно пропорционально величине pH осадка.

Отмечено, что в северо-восточной части Черного моря в результате вентилиции вод кислород проникал в верхний слой осадка и основным фактором, определяющим окислительно-восстановительные условия, является динамика вод. Однако для районов впадения крупных рек Северного Кавказа характерно накопление органического вещества в донных отложениях за счет поступления значительного количества взвеси. Это привело к формированию мелкодисперсных отложений, что затрудняло поступление кислорода в нижележащие слои осадка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Овсяный Е. И., Гуров К. И.* Исследование органического углерода и карбонатности в донных осадках шельфа южного побережья Крыма // *Морской гидрофизический журнал*. 2016. № 1. С. 62–72. doi:10.22449/0233-7584-2016-1-62-72
2. *Даувальтер В. А.* Факторы формирования химического состава донных отложений озер. Мурманск : МГТУ, 2002. 75 с.
3. *Гурский Ю. Н.* Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 1. : Методы изучения и процессы формирования химического состава иловых вод в отложениях Черного, Азовского, Каспийского, Белого, Балтийского морей. М. : ГЕОС, 2003. 331 с.
4. *Розанов А. Г., Волков И. И.* Донные осадки Кандалакшского залива Белого моря: марганцевый феномен // *Геохимия*. 2009. № 10. С. 1067–1085.
5. *Курфтаркова Е. А., Ковригина Н. П., Родионова Н. Ю.* Гидрохимический режим района, прилегающего к бухте Омега, и факторы, его формирующие // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. 1999. С. 175–189.
6. *Миронов О. Г., Кирюхина Л. Н., Алёмов С. В.* Экологическая характеристика бухты Казачьей (Черное море) // *Экология моря*. 2002. Вып. 61. С. 85–89.
7. Циркуляция вод в северной части Черного моря летом – зимой 2018 года / Ю. В. Артамонов [и др.] // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря*. 2020. Вып. 1. С. 69–90. doi:10.22449/2413-5577-2020-1-69-90
8. Изучение гидродинамических процессов в шельфовой зоне на основе спутниковой информации и данных подспутниковых измерений / О. Ю. Лаврова [и др.] // *Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса*. 2015. Т. 12, № 5. С. 98–129.
9. Исследование состояния экосистемы прибрежной части Черного моря в районе Большого Сочи // *Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление*. 2008. № 5. С. 6–25.
10. *Немировская И. А., Лисицын А. П.* Углеводороды в водах и донных осадках прибрежных районов северо-восточной части Черного моря // *Доклады Академии наук*. 2015. Т. 464, № 3. С. 334–340. doi:10.7868/S0869565215270195

11. Современные данные по загрязнению Азовского и Черного морей углеводородами нефти / Г. Г. Матишов [и др.] // Вестник Южного научного центра РАН. 2014. Т. 10, № 4. С. 49–52. EDN TCCRIV.
12. Техногенное загрязнение и процессы естественного самоочищения Прикавказской зоны Черного моря. М. : Недра, 1996. 502 с.
13. Пестициды и полихлорбифенилы в экосистеме северо-восточной части Черного моря по данным наблюдений 1992–2012 гг. / И. Г. Корпакова [и др.] // Вопросы рыболовства. 2013. Т. 14, № 4 (56). С. 744–756. EDN SHLUZN.
14. Тихонова Е. А. Органическое вещество донных отложений Крымского и Кавказского побережий (Азовское и Черное моря) // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2021. Вып. 3. С. 52–67. doi:10.22449/2413-5577-2021-3-52-67
15. Загрязнение прибрежной акватории российского Причерноморья нефтепродуктами и полициклическими ароматическими углеводородами / Л. Ф. Павленко [и др.] // Вопросы рыболовства. 2013. Т. 14, № 4 (56). С. 785–795. EDN SHLVBB.
16. Часовников В. К., Чжу В. П., Очередник О. А. Анализ концентраций загрязняющих веществ (нефтепродуктов, фенолов, СПАВ, ХОП, ПАУ, тяжелых металлов и др.) в водной толще и в донных осадках Геленджикской и Голубой бухт // Некоторые результаты комплексной прибрежной экспедиции «Черное море-2017» на МНИС «Ашамба». М. : Научный мир, 2018. С. 67–78. doi:10.29006/978-5-91522-472-7-2018.3
17. Оценка загрязнения воды и донных отложений Кавказского района Черного моря тяжелыми металлами и мышьяком в современный период / А. И. Евсева [и др.] // Водные биоресурсы и среда обитания. 2020. Т. 3, № 3. С. 7–16. doi:10.47921/2619-1024_2020_3_3_7
18. Кораблина И. В., Барабашич Т. О., Каталевский Н. И. Тяжелые металлы в донных осадках шельфа северо-восточной части Черного моря в современный период // Морской гидрофизический журнал. 2021. Т. 37, № 5. С. 591–609. doi:10.22449/0233-7584-2021-5-591-609
19. Еремеев В. Н., Коновалов С. К., Романов А. С. Особенности распределения кислорода и сероводорода в водах Черного моря в зимне-весенний период // Морской гидрофизический журнал. 1997. № 4. С. 32–46.
20. Weiss R. F. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater // Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts. 1970. Vol. 17, iss. 4. P. 721–735. doi:10.1016/0011-7471(70)90037-9
21. Орехова Н. А., Коновалов С. К. Полярография донных осадков Севастопольской бухты // Морской гидрофизический журнал. 2009. № 2. С. 52–66. EDN VJFPQN.
22. Use of voltammetric solid-state (micro)electrodes for studying biogeochemical processes: Laboratory measurements to real time measurements with an *in situ* electrochemical analyzer (ISEA) / G. W. Luther III [et al.] // Marine Chemistry. 2008. Vol. 108, iss. 3–4. P. 221–235. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.03.002>
23. Taillefert M., Bono A. B., Luther G. W. Reactivity of Freshly Formed Fe(III) in Synthetic Solutions and (Pore)Waters: Voltammetric Evidence of an Aging Process // Environmental Science & Technology. 2000. Vol. 34, iss 11. P. 2169–2177. <https://doi.org/10.1021/es990120a>
24. Люцарев С. В. Определение органического углерода в морских донных отложениях методом сухого сжигания // Океанология. 1986. Т. XXVI, вып. 4. С. 704–708.
25. Забегаев И. А., Шульгин В. Ф., Орехова Н. А. Применение инструментальных методов анализа донных отложений для экологического мониторинга морских экосистем // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. 2021. Т. 7 (73), № 4. С. 242–254.
26. Костылева А. В. Распределение растворенного органического углерода в приустьевых районах Большого Сочи (северо-восточная часть Черного моря) // Океанология. 2015. Т. 55, № 2. С. 224–230.
27. Маккавеев П. Н., Завьялов П. О. Сток малых и средних рек российского побережья Черного моря и его влияние на характеристики вод // Система Черного моря. Москва : Научный мир, 2018. С. 287–322. doi:10.29006/978-5-91522-473-4.2018.605

28. Орехова Н. А. Режим биогенных элементов Черного моря // Морской гидрофизический журнал. 2021. Т. 37, № 6. С. 710–726. doi:10.22449/0233-7584-2021-6-710-726
29. Органический углерод и карбонатность современных донных отложений Керченского пролива / Е. И. Овсянный [и др.] // Геохимия. 2015. № 12. С. 1120–1131. doi:10.7868/S0016752515120079
30. Gurov K., Kononov S. Bottom sediments and their properties in the Crimea coastal regions // 20th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2020. Sofia, Bulgaria, 2020. Book no. 3.1. P. 815–822. (International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2020 Series, vol. 20, iss. 3.1). doi:10.5593/sgem2020/3.1/s15.105
31. Распространение вод из Керченского пролива в Черное море / А. А. Алескерова [и др.] // Морской гидрофизический журнал. 2017. № 6. С. 53–64. doi:10.22449/0233-7584-2017-6-53-64
32. Окислительно-восстановительные условия и характеристики донных отложений бухт Севастопольского региона / Ю. С. Куринная [и др.] // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2022. Вып. 1. С. 42–54. doi:10.22449/2413-5577-2022-1-42-54
33. Rickard D., Luther III G. W. Chemistry of iron sulfides // Chemical Reviews. 2007. Vol. 107, iss. 2. P. 514–562. doi:10.1021/cr0503658
34. Орехова Н. А., Коновалов С. К. Кислород и сульфиды в донных отложениях прибрежных районов Севастопольского региона Крыма // Океанология. 2018. Т. 58, № 5. С. 739–750. doi:10.1134/S0030157418050106
35. Бассейновая циркуляция и мезомасштабная динамика Черного моря под ветровым воздействием / А. Г. Зацепин [и др.] // Современные проблемы динамики океана и атмосферы. М. : Триана ЛТД, 2010. С. 347–368. EDN TVXEMZ.
36. Белкина Н. А. Изменение окислительно-восстановительного состояния озерных донных отложений под влиянием антропогенных факторов (на примере Ладожского и Онежского озер) // Общество. Среда. Развитие. 2014. № 3(32). С. 152–158. EDN TIKEDP.

Об авторах:

Гуров Константин Игоревич, младший научный сотрудник, отдел биогеохимии моря, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), **ORCID ID: 0000-0003-3460-9650**, **ResearcherID: L-7895-2017**, gurovki@gmail.com

Гурова Юлия Сергеевна, младший научный сотрудник, отдел биогеохимии моря, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), **ORCID ID: 0000-0002-9826-4789**, **ResearcherID: AAB-5628-2019**, kurinnaya-jul@yandex.ru

Орехова Наталья Александровна, ведущий научный сотрудник, зав. отделом биогеохимии моря, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), кандидат географических наук, **ORCID ID: 0000-0002-1387-970X**, **ResearcherID: I-1755-2017**, **Scopus Author ID: 35784884700**, natalia.orekhova@mhi-ras.ru